



**HAL**  
open science

# Electrodes positives lithiées d'oxysulfures de titane pour microbatteries Li-ion

Vincent Dubois

► **To cite this version:**

Vincent Dubois. Electrodes positives lithiées d'oxysulfures de titane pour microbatteries Li-ion. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT: 2013BOR14858 . tel-01423881

**HAL Id: tel-01423881**

**<https://theses.hal.science/tel-01423881>**

Submitted on 1 Jan 2017

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

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

N° d'ordre : 4858



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Vincent DUBOIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

## **Electrodes positives lithiées d'oxysulfures de titane pour microbatteries Li-ion**

Soutenue le 3 octobre 2013

Après avis de :

M. VALLÉE, Christophe  
M. FRANGER, Sylvain

Professeur - CEA/CNRS/LTM  
Maître de conférences (HDR) - CNRS/ICMMO

Rapporteur  
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. MAGLIONE, Mario  
M. CAMPET, Guy  
M. VALLÉE, Christophe  
M. FRANGER, Sylvain  
Mme PECQUENARD, Brigitte  
M. LE CRAS, Frédéric  
Mme GUY-BOUYSSOU, Delphine

Directeur de recherche - CNRS/ICMCB  
Directeur de recherche - CNRS/ICMCB  
Professeur - CEA/CNRS/LTM  
Maître de conférences (HDR) - CNRS/ICMMO  
Maître de conférences (HDR) - ENSCBP/ICMCB  
Ingénieur – Chercheur (HDR) - CEA LITEN  
Docteur – Manager R&D - STMicroelectronics

Examineur  
Examineur  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
Co-encadrant  
Invité



## Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du groupe 2 « Energie : Matériaux et Batteries » de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique (ENSCBP) de Bordeaux, dirigés respectivement par Messieurs Mario Maglione et Jean-Marc Heintz. Je leur adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

Je remercie Monsieur Mario Maglione de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Christophe Vallée, Professeur des Universités à l'Université Joseph Fournier de Grenoble et à Monsieur Sylvain Franger, Maître de Conférences à l'Université Paris-Sud XI pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je leur suis sincèrement reconnaissant pour toutes leurs remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance aux autres membres du jury pour le temps investi dans l'évaluation de cette étude. Je remercie ainsi Monsieur Guy Campet, Directeur de recherche CNRS à l'ICMCB et Madame Guy-Bouyssou, Manager R&D chez STMicroelectronics Tours qui m'a également accompagné durant une grande partie de mon doctorat. Je tiens aussi à remercier tout particulièrement mes deux encadrants de thèse, Brigitte Pecquenard et Frédéric Le Cras, respectivement Maître de Conférences à l'ENSCBP et Ingénieur-chercheur au CEA. Je leur exprime toute ma gratitude pour leur investissement conséquent.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec la société STMicroelectronics sous la forme d'un contrat CIFRE. Je tiens à remercier toute les personnes qui m'ont chaleureusement accueillies au sein de l'équipe R&D lors de mes rares mais toujours plaisantes journées de présence parmi eux.

J'adresse également ma sincère gratitude à tous les membres du laboratoire des composants pour le microstockage de l'énergie du CEA-LITEN de Grenoble qui m'ont eux aussi gentiment accueillies et qui pour certains ont largement contribué à la réussite de cette thèse en participant à la finalisation des empilements des microbatteries.

Je souhaite remercier toutes les personnes extérieures à l'ICMCB qui ont participé de près ou de loin à cette thèse en donnant de leur temps et en mettant à disposition différentes techniques d'analyse et de caractérisation comme le CENBG et l'IPREM de Pau.

De façon plus générale, je remercie tous les membres de l'ICMCB et plus particulièrement ceux du groupe 2 que j'ai pu côtoyer durant ces trois années de thèse et qui ont contribué, à leur manière, à la réussite de ce travail.

Enfin, je terminerai ces remerciements avec une pensée pour ma famille, mes amis et pour Claire. Merci de m'avoir soutenu, encouragé et supporté durant ces trois années.



# SOMMAIRE

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
Références .....	7
<b>Chapitre I : Etat de l'art des microbatteries au lithium et problématique de l'étude.....</b>	<b>9</b>
Introduction .....	11
1. Les microbatteries au lithium.....	11
1.1. Description et principe de fonctionnement .....	11
1.2. Critères de performances d'une microbatterie.....	14
1.3. Etat de l'art académique .....	16
1.3.1. Matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium .....	16
1.3.1.1. Electrode positive .....	17
1.3.1.2. Electrode négative .....	19
1.3.1.3. Matériaux d'électrolyte .....	21
1.3.2. Réalisation académique de microbatteries au lithium.....	23
1.4. Etat de l'art industriel.....	26
1.5. Applications envisagées .....	30
2. Problématique de l'étude et stratégie mise en œuvre .....	32
2.1. Cahier des charges imposé par STMicroelectronics.....	33
2.2. Stratégie mise en œuvre pour répondre au cahier des charges .....	35
Conclusion .....	38
Références .....	39
<b>Chapitre II : Synthèse et caractérisation physico-chimique de sulfures de titane lithiés à l'état massif.....</b>	<b>47</b>
Introduction .....	49
1. Etude bibliographique sur la synthèse de sulfures de titane lithiés .....	49
1.1. Généralités sur l'insertion du lithium dans $TiS_2$ et $TiS_3$ .....	49
1.2. Les différentes voies de synthèse.....	53
2. Synthèse et caractérisation de sulfures de titane lithiés préparés par voie liquide .....	56
2.1. $LiTiS_2$ synthétisé par réaction avec le n-butyllithium .....	57
2.1.1. Synthèse .....	57

2.1.2.	Analyse chimique.....	58
2.1.3.	Analyse structurale.....	60
2.1.4.	Analyse morphologique.....	62
2.1.5.	Analyse thermique.....	63
2.2.	« $\text{Li}_3\text{TiS}_3$ » synthétisé par réaction avec le n-butyllithium .....	66
2.2.1.	Synthèse .....	66
2.2.2.	Analyse chimique.....	67
2.2.3.	Analyse structurale.....	67
2.2.4.	Analyse morphologique.....	68
2.2.5.	Analyse thermique.....	68
2.3.	Conclusion sur les synthèses effectuées par voie liquide .....	69
3.	Synthèse et caractérisation de sulfures de titane lithiés par réaction à l'état solide .....	70
3.1.	Optimisation des conditions de synthèse de $\text{LiTiS}_2$ par réaction à l'état solide.....	70
3.1.1.	Synthèse .....	70
3.1.2.	Analyse structurale.....	71
3.1.3.	Analyse chimique.....	74
3.1.4.	Analyse morphologique.....	74
3.2.	Autres compositions envisageables par réaction à l'état solide .....	75
3.2.1.	Etude du diagramme de phase $\text{TiS}_2\text{-Li}_2\text{S-Ti}$ .....	75
3.2.2.	Optimisation des conditions de synthèse de « $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ » .....	77
3.2.2.1.	Synthèse .....	77
3.2.2.2.	Analyses structurales ex situ et in situ .....	77
3.2.2.3.	Analyse thermique par DSC du mélange $\text{Li}_2\text{S} + \text{TiS}_2$ (1:1) .....	80
3.2.2.4.	Analyse morphologique.....	80
3.3.	Conclusion sur les synthèses par réaction à l'état solide .....	81
	Conclusion .....	82
	Références .....	83

### **Chapitre III : Préparation de couches minces d'oxysulfures de titane lithiés et caractérisation physico-chimique des dépôts.....87**

	Introduction.....	89
1.	Préparation et analyse des cibles de pulvérisation.....	89
1.1.	Préparation des cibles .....	89
1.1.1.	Cibles préparées à partir de poudres synthétisées par voie liquide .....	89

1.1.2.	Cibles préparées par réaction à l'état solide .....	90
1.1.2.1.	Préparation des cibles de composition $\text{LiTiS}_2$ .....	90
1.1.2.2.	Préparation des cibles de composition « $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ » .....	91
1.2.	Analyse des cibles .....	93
1.2.1.	Caractérisation des cibles avant dépôt .....	93
1.2.1.1.	Analyse chimique .....	94
1.2.1.2.	Analyse structurale .....	94
1.2.2.	Caractérisation des cibles après dépôt .....	95
1.2.2.1.	Analyse chimique .....	96
1.2.2.2.	Analyse structurale .....	97
1.2.2.3.	Analyse morphologique .....	99
2.	Elaboration des couches minces par pulvérisation cathodique .....	102
2.1.	Description de l'enceinte de dépôt .....	102
2.2.	Conditions de dépôt .....	104
2.3.	Les différents substrats .....	105
2.4.	Vitesse de dépôt .....	107
3.	Caractérisations physico-chimiques des couches minces .....	108
3.1.	Analyse chimique .....	108
3.1.1.	Détermination de la teneur en lithium .....	108
3.1.2.	Détermination de la teneur en oxygène et en soufre .....	109
3.1.3.	Etude de l'homogénéité de composition des dépôts en épaisseur .....	111
3.1.4.	Evolution de la composition des dépôts avec la durée d'utilisation des cibles .....	113
3.1.5.	Influence des paramètres de dépôt sur la teneur en lithium des couches .....	115
3.2.	Masse volumique des dépôts .....	116
3.3.	Analyse structurale .....	117
3.4.	Environnement local des éléments .....	118
3.5.	Etude de la morphologie .....	120
3.6.	Influence d'un traitement thermique sur la morphologie .....	121
3.7.	Bilan des caractéristiques physico-chimiques des couches minces .....	123
4.	Etude de la reproductibilité du procédé de synthèse des couches minces .....	124
	Conclusion .....	125
	Références .....	126

**Chapitre IV : Etude du comportement électrochimique des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  et des mécanismes d'oxydo-réduction se produisant lors de l'insertion/désinsertion du lithium .... 129**

Introduction.....	131
1. Conditions des caractérisations électrochimiques.....	131
1.1. Les différentes configurations.....	131
1.1.1. Pile bouton avec un électrolyte liquide en configuration Li-métal .....	131
1.1.2. Microbatterie tout solide en configuration Li-métal ou Li-ion.....	132
1.2. Les différentes techniques de caractérisation .....	135
2. Comportement électrochimique des dépôts en électrolyte liquide vs. Li métal.....	137
2.1. Etude des processus d'oxydo-réduction .....	137
2.1.1. Voltammétrie cyclique.....	138
2.1.2. Analyses <i>ex situ</i> par XPS des dépôts au premier cycle .....	139
2.2. Etude du comportement en cyclage .....	141
2.2.1. Influence de la composition chimique des dépôts.....	141
2.2.1.1. Effet de la cible utilisée pour préparer les dépôts .....	141
2.2.1.2. Effet de la durée d'utilisation des cibles.....	144
2.2.1.3. Effet des paramètres de dépôt.....	146
2.2.2. Influence de l'épaisseur des dépôts .....	149
2.2.3. Influence d'un traitement thermique.....	150
2.2.4. Reproductibilité des performances électrochimiques .....	151
3. Comportement électrochimique des dépôts de $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ en configuration tout solide .	152
3.1. Comportement en configuration Li-métal .....	152
3.1.1. Voltammétrie cyclique.....	152
3.1.2. Allure des profils galvanostatiques, capacité et tenue en cyclage.....	153
3.1.3. Impédance des microbatteries.....	157
3.1.4. Morphologie de l'empilement après cyclage .....	162
3.2. Comportement en configuration Li-ion.....	164
3.2.1. Influence de l'équilibrage de la capacité des deux électrodes.....	164
3.2.2. Comportement en configuration équilibrée .....	167
3.2.3. Influence du solder-reflow .....	169
3.2.3.1. Morphologie de l'empilement après solder-reflow .....	169
3.2.3.2. Caractérisation électrochimique après solder-reflow.....	170
4. Vers une industrialisation du procédé de réalisation de couches minces de $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ ...	172

4.1. Réalisation industrielle de cibles de $\text{LiTiS}_2$ par voie solide et préparation de couches minces par PVD.....	173
4.2. Caractérisation électrochimique des dépôts.....	173
4.2.1. Cyclage en électrolyte liquide.....	173
4.2.2. Cyclage en empilement tout solide .....	174
Conclusion .....	178
Références .....	179
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>181</b>



# Introduction générale

---



Depuis de nombreuses années, nous assistons au développement d'appareils électroniques sans fil dont les fonctionnalités se multiplient mais dont la taille est toujours plus réduite. Ces avancées technologiques résultent en grande partie de la miniaturisation constante des composants électroniques. Néanmoins, le caractère nomade de ces objets reste lié à la problématique du stockage de l'énergie électrique (autonomie du système) et les microsources d'énergie présentent donc un intérêt grandissant. Parmi ces dernières figurent les microbatteries au lithium qui sont une solution adaptée en fonction des appareils et de leur consommation.

Les microbatteries au lithium sont constituées d'un empilement de couches minces et ont une épaisseur n'excédant pas quelques dizaines de micromètres pour une surface allant du millimètre au centimètre carré [1]. Leur principe de fonctionnement est analogue à celui d'un accumulateur au lithium de taille conventionnelle mais elles sont caractérisées par une capacité surfacique nettement plus faible qui n'excède pas  $400 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En revanche, leur conception « tout solide » leur confère une durée de vie et une cyclabilité très importante, et des avantages certains pour la miniaturisation et la sûreté de fonctionnement.

Ces trente dernières années, de nombreuses avancées ont été réalisées en ce qui concerne la recherche sur les microbatteries, principalement dans le milieu académique. Depuis peu, les acteurs industriels s'intéressent de plus en plus au développement de ces dernières. Elles sont aujourd'hui dans une phase de pré-industrialisation même si certaines start-ups américaines les commercialisent déjà.

Compte tenu de leur capacité réduite, les domaines d'application des microbatteries au lithium diffèrent bien évidemment des accumulateurs massifs. A l'échelle des microbatteries, les applications sont limitées à des systèmes dont la consommation est inférieure au milliwatt et dont la contrainte principale est l'encombrement [2]. Grâce aux récentes améliorations en ce qui concerne la consommation des composants électroniques (notamment les architectures CMOS<sup>1</sup> qui ont permis de réduire les besoins en courant et en puissance), il est possible d'envisager l'utilisation de microbatteries comme source d'alimentation principale pour de nouvelles applications. Par exemple, il pourrait s'agir de les intégrer à des cartes à puces (e.g. carte bancaire) afin d'en améliorer la sécurité. Les microbatteries au lithium pourraient également être utilisées pour alimenter des micro-capteurs (pression, température, etc.) [3], des étiquettes dites intelligentes (logistique, traçabilité de produits) ou des implants médicaux. Outre ces applications potentielles qui constitueront principalement un nouveau marché, celui qui reste le plus visible à court terme est un marché de remplacement. En effet, la plupart des téléphones mobiles dont l'alimentation principale est assurée par un accumulateur Li-ion conventionnel nécessitent également une source d'énergie secondaire de secours. Actuellement, cette tâche est remplie par une pile bouton au lithium qui est reportée manuellement sur le circuit imprimé de ces appareils (Figure 1). Elle contribue à la sauvegarde de données et permet par exemple d'alimenter l'horloge interne du téléphone. Compte tenu de l'aspect critique que revêt la place occupée par chaque composant dans ce genre d'équipement, l'encombrement réduit des microbatteries au lithium constitue un atout important

---

<sup>1</sup> CMOS : complementary metal oxide semi-conductor

pour remplacer ces piles surdimensionnées. Quand on sait que près d'un milliard de téléphone ont été vendus en 2006, il devient évident que ce marché est loin d'être une niche.

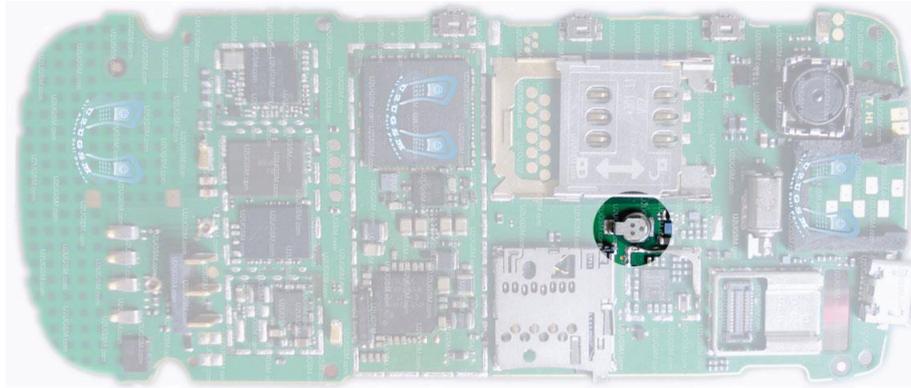


Figure 1 : Détail du circuit imprimé d'un téléphone portable (Nokia Asha 300) où la source d'énergie de secours est une pile bouton ayant pour fonction l'alimentation de l'horloge interne du dispositif lorsque la batterie principale est retirée ou déchargée

Néanmoins, pour la plupart des applications décrites précédemment, la taille réduite des microbatteries au lithium ne constitue pas un avantage suffisant qui permettra leur commercialisation à grande échelle. Pour cela, il est essentiel de rendre ces sources d'énergie tout solide compatibles avec une intégration en boîtier offrant des plus-values indéniables. En effet, une fois intégrées, les microbatteries pourront être assemblées comme n'importe quel autre composant électronique "classique". En revanche, un verrou technologique majeur s'oppose pour l'instant à une telle réalisation, il s'agit de la compatibilité des microbatteries avec les procédés de brasure à refusion (dits 'solder-reflow') utilisant des alliages sans plomb (Figure 2). Il est indispensable que les microbatteries soient compatibles avec cette technique communément utilisée dans l'industrie de la microélectronique pour souder les composants sur le circuit imprimé.

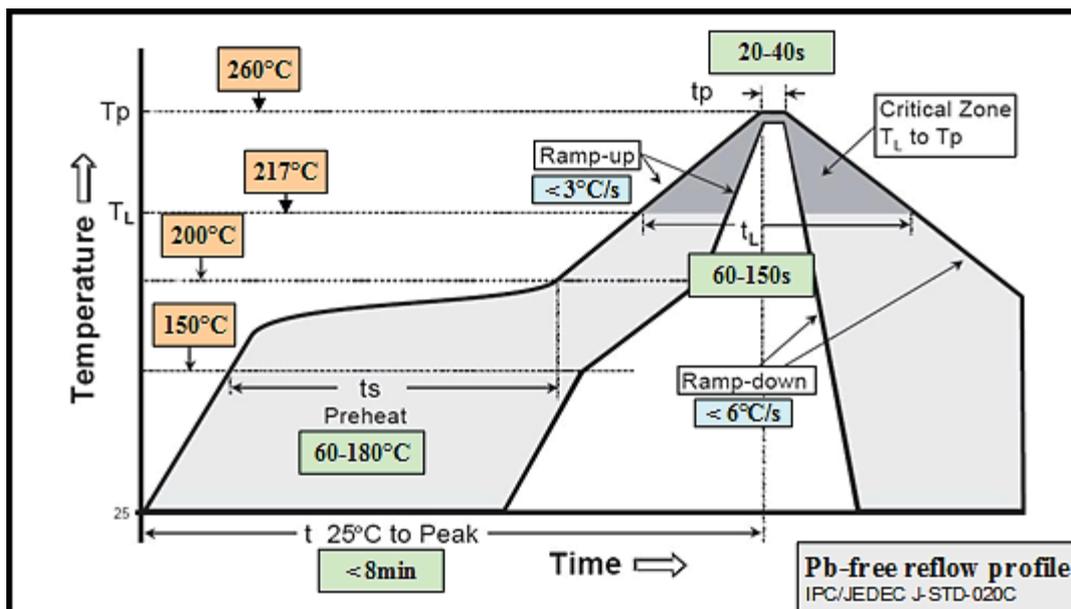


Figure 2 : Profil de température du solder-reflow ( $T_L$  = température du liquidus,  $T_p$  = température pic)

Aujourd'hui, les microaccumulateurs les plus performants possèdent en effet une électrode négative de lithium métallique dont la température de fusion de 181°C interdit l'utilisation du solder-reflow qui implique un passage à environ 260°C pendant quelques secondes. Alors, pour s'affranchir de l'utilisation de lithium métallique, deux nouvelles générations de microbatteries ont vu le jour : les microgénérateurs de conception dite « lithium-free » et ceux de type lithium-ion (Figure 3). La première solution, consiste à utiliser une électrode positive lithiée en vis-à-vis avec un collecteur de courant nu, l'électrode négative de lithium métallique est alors formée in-situ sur le collecteur anodique lors de la première charge par électrodépôt du lithium, venant de la positive [4]. Cette méthode présente certes l'avantage de supporter le procédé de soudure mais a également montré des problèmes de cyclabilité lors de cyclages à des profondeurs de décharge élevées (> 50 %), liés principalement à la morphologie du dépôt de lithium réalisé et à sa réactivité. L'autre solution consistant à réaliser une microbatterie en configuration lithium-ion semble donc être un meilleur choix. Une telle réalisation implique aussi qu'au moins un des deux matériaux d'électrode soit initialement lithié et stable en température. Notre étude s'inscrit dans ce contexte.

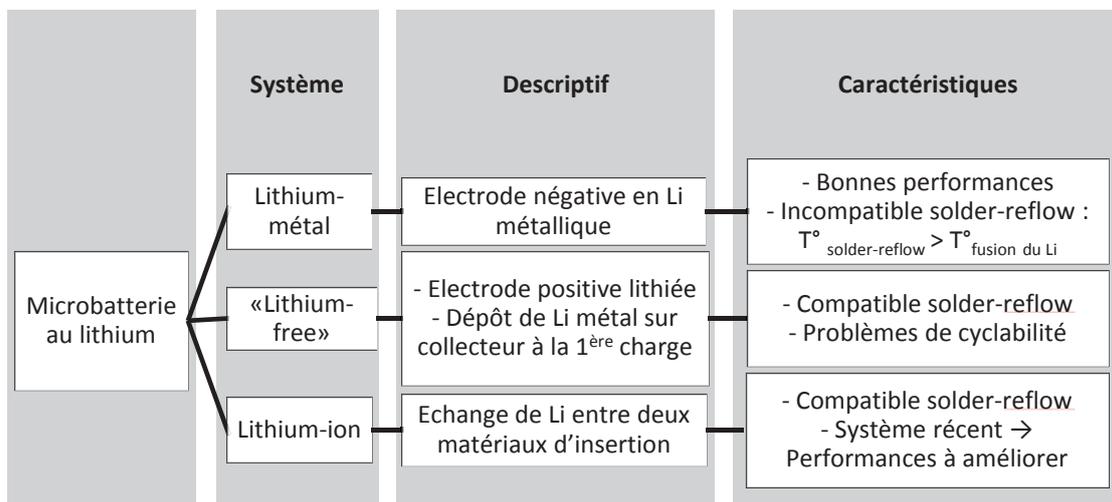


Figure 3 : Description et caractéristiques des différents types de microbatteries au lithium

Cette thèse tripartite, réalisée en collaboration entre STMicroelectronics (site de Tours), le CNRS (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) et le CEA (LITEN de Grenoble) bénéficie d'un financement CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la REcherche). Elle a pour objectif de développer un matériau d'électrode positive lithié pour microbatterie lithium-ion compatible avec le procédé de solder-reflow. Le but est de répondre à la demande de l'industriel qui souhaite, dans le contexte précédemment décrit, commercialiser des microbatteries intégrées en boîtier visant principalement le marché de remplacement des piles boutons dans les téléphones portables.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres qui suivent l'ordre logique des travaux entrepris lors de cette étude :

- le premier introduit de façon détaillée le contexte de ce travail en retraçant l'état de l'art académique et industriel du domaine des microbatteries au lithium. La problématique de

l'étude est ensuite clairement définie ainsi que la stratégie mise en œuvre pour essayer de répondre à cette dernière.

- le second chapitre s'intéresse à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique de matériaux d'électrode positive, lithiés à l'état massif. Tout d'abord, une étude bibliographique sur la lithiation des sulfures de titane et les procédés utilisés est présentée. Puis, les différentes synthèses réalisées dans le cadre de cette étude sont détaillées ainsi que les résultats des caractérisations physico-chimiques associés à chacun des matériaux préparés.
- le troisième chapitre est consacré à l'élaboration de couches minces d'oxysulfures de titane lithiés par pulvérisation des cibles des matériaux massifs préparés selon les procédés détaillés dans le deuxième chapitre. Les caractérisations physico-chimiques des dépôts obtenus sont ensuite présentées ainsi que l'influence de certains paramètres.
- le quatrième chapitre regroupe enfin toutes les caractérisations électrochimiques des couches minces lithiées. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour évaluer les performances des films minces selon différentes configurations, de la plus simple en pile bouton avec l'utilisation d'un électrolyte liquide, à la configuration finale des microbatteries à savoir dans un système tout solide de type lithium-ion. De plus, l'effet du solder-reflow sur les performances de certains dépôts a également été étudié. Pour finir, nous présentons des résultats obtenus avec des dépôts réalisés à partir d'une cible de pulvérisation préparée par un industriel selon un des procédés développés au cours de cette thèse.

## Références

- [1] M. Martin, A. Levasseur, B. Pecquenard, P. Vinatier, R. Salot, and F. Le Cras, “Microbatteries Microsources d’énergie en couches minces,” *Techniques de l’ingénieur Chimie verte et nouvelle gestion de l’énergie*, vol. TIB494DUO, no. d3342, 2013.
- [2] R. Salot, S. Martin, S. Oukassi, M. Bedjaoui, and J. Ubrig, “Microbattery technology overview and associated multilayer encapsulation process,” *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 3, pp. S54–S57, 2009.
- [3] J. F. M. Oudenhoven, R. J. M. Vullers, and R. Schaijk, “A review of the present situation and future developments of micro-batteries for wireless autonomous sensor systems,” *International Journal of Energy Research*, vol. 36, no. 12, pp. 1139–1150, 2012.
- [4] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, “Thin-film lithium and lithium-ion batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1-4, pp. 33–45, 2000.



# Chapitre I : Etat de l'art des microbatteries au lithium et problématique de l'étude

---

## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>11</b>
<b>1. Les microbatteries au lithium .....</b>	<b>11</b>
1.1. Description et principe de fonctionnement .....	11
1.2. Critères de performances d'une microbatterie.....	14
1.3. Etat de l'art académique .....	16
1.3.1. Matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium .....	16
1.3.1.1. Electrode positive .....	17
1.3.1.2. Electrode négative.....	19
1.3.1.3. Matériaux d'électrolyte .....	21
1.3.2. Réalisation académique de microbatteries au lithium.....	23
1.4. Etat de l'art industriel.....	26
1.5. Applications envisagées .....	30
<b>2. Problématique de l'étude et stratégie mise en œuvre .....</b>	<b>32</b>
2.1. Cahier des charges imposé par STMicroelectronics.....	33
2.2. Stratégie mise en œuvre pour répondre au cahier des charges .....	35
<b>Conclusion.....</b>	<b>38</b>
<b>Références .....</b>	<b>39</b>



## Introduction

Ce premier chapitre a pour but d'introduire le contexte de notre étude à travers la présentation de l'état de l'art des microbatteries au lithium. Dans une première partie, celles-ci sont décrites en distinguant l'état des connaissances académiques et les différents acteurs industriels du domaine. Dans un premier temps, le principe de fonctionnement puis les critères de performances des microbatteries sont rappelés. Ensuite, les différents matériaux utilisés pour la réalisation des microbatteries sont détaillés en séparant les matériaux d'électrode positive, négative et les matériaux d'électrolyte. Enfin, des exemples de réalisations de microbatteries tout solide et d'applications envisagées pour ces dernières sont donnés. La seconde partie de ce chapitre s'intéresse plus particulièrement à la problématique du solder-reflow, étape nécessaire à la réalisation de la connexion par brasage des composants, qui est classiquement utilisé en microélectronique. Ainsi, le cahier des charges et les matériaux susceptibles de répondre à ce dernier sont présentés. Notre choix s'étant porté sur l'oxysulfure de titane lithié, le procédé de fabrication des couches minces en deux étapes utilisé jusqu'à présent par le CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) est décrit ainsi que ses limitations. Enfin, la nouvelle piste envisagée pour préparer de telles couches en une seule étape de dépôt est introduite et comparée au procédé du CEA.

### 1. Les microbatteries au lithium

Avant de débiter la description des microbatteries au lithium, il faut tout d'abord rappeler que le terme microbatterie, bien que communément utilisé, est en réalité un terme impropre employé pour désigner un microaccumulateur. En effet, rigoureusement, le terme microbatterie désigne un assemblage de microaccumulateurs en série ou en parallèle. La confusion entre ces deux termes vient sans doute du fait que l'équivalent anglais du microaccumulateur est « microbattery ».

#### 1.1. Description et principe de fonctionnement

Les microbatteries (ou plus rigoureusement microaccumulateurs) sont définies comme étant des générateurs électrochimiques tout solide rechargeables constitués par l'empilement de couches minces (jusqu'à une dizaine de couches). Chaque couche possède une fonction particulière mais seulement trois sont dites actives au regard du fonctionnement électrochimique, il s'agit des couches d'électrode positive, d'électrode négative et de la couche d'électrolyte séparant les deux premières. Les autres couches peuvent avoir des fonctions de protection, de barrière, d'isolation électronique ou bien servent de collecteur de courant. Les microbatteries sont caractérisées par des dimensions extrêmement réduites, de l'ordre de la dizaine de micromètres d'épaisseur (typiquement de 10 à 25  $\mu\text{m}$  sans encapsulation) et d'une surface variant de quelques  $\text{mm}^2$  à quelques  $\text{cm}^2$ . Le schéma d'une microbatterie décrivant l'empilement des différentes couches est représenté sur la Figure I - 1. Elles ont pour vocation à être intégrées, en tant que système de stockage de l'énergie, aux côtés de composants de type semi-conducteurs. Il ne faut pas confondre les microbatteries avec d'autres

systèmes dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs centaines de microns car les électrodes et l'électrolyte utilisés sont différents dans ce qu'il convient dès lors de nommer les minibatteries.

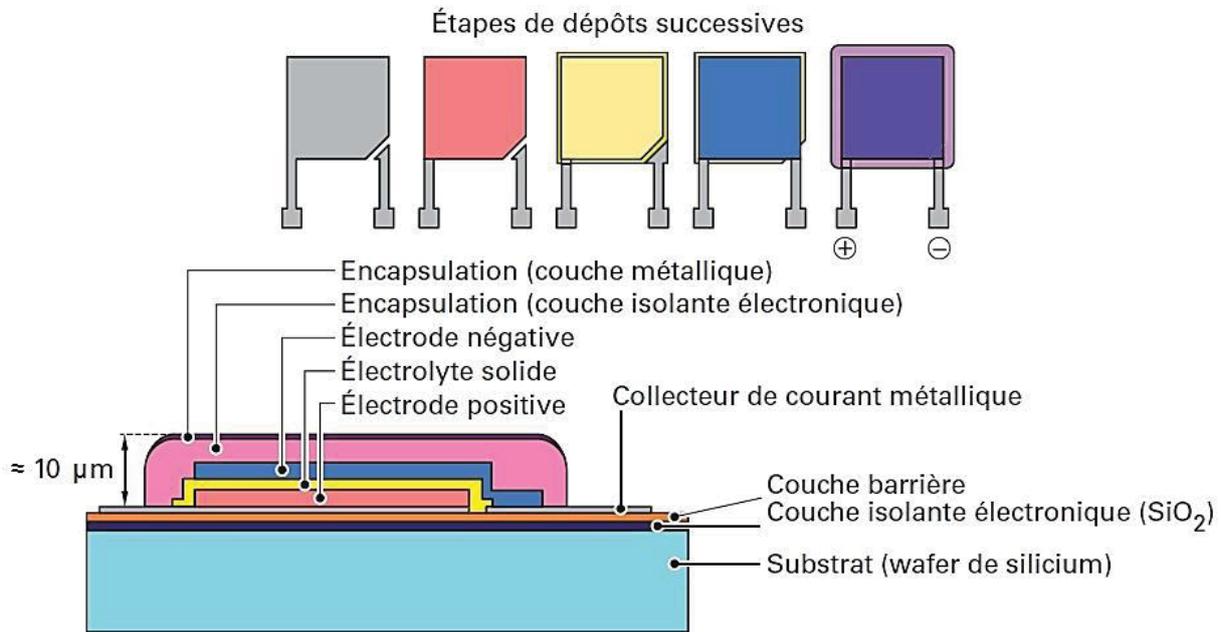


Figure I - 1 : Schéma d'une microbatterie décrivant l'empilement des différentes couches [1]

Comme tout générateur électrochimique, les microbatteries permettent de convertir l'énergie chimique en énergie électrique par le biais de processus d'oxydo-réduction mettant en jeu des électrons. Une demi-réaction de réduction se déroule à l'une des électrodes, alors que parallèlement l'autre est le siège d'une oxydation ; les électrons générés ou consommés par ces demi-réactions transitent alors dans le circuit extérieur tandis que des charges ioniques équivalentes se déplacent dans l'électrolyte. L'électrolyte qui sépare les deux électrodes a donc pour caractéristique d'être conducteur ionique et isolant électronique (pour éviter le court-circuit entre les deux électrodes). Ainsi le passage des électrons dans le circuit extérieur du générateur permet d'alimenter en courant électrique un dispositif externe.

Dans le cas d'une microbatterie au lithium, l'électrode négative est souvent (mais pas obligatoirement) constituée de lithium métallique et l'électrode positive est un matériau d'insertion du lithium (conducteur mixte ionique et électronique) (Figure I - 2). Lors du fonctionnement en décharge d'un tel système, à l'électrode négative, le lithium métallique est oxydé en ions  $\text{Li}^+$  qui transitent par l'électrolyte jusqu'à l'électrode positive alors que les électrons générés passent eux par le circuit extérieur. Dans le même temps, à l'électrode positive, les ions  $\text{Li}^+$  s'insèrent dans le matériau lors de sa réduction par les électrons arrivant de l'électrode négative par le circuit extérieur. Ce fonctionnement correspond au sens spontané (thermodynamiquement favorable,  $\Delta G < 0$ ) de réaction entre les électrodes et la microbatterie libère naturellement de l'énergie électrique. Le fonctionnement en charge permet quant à lui d'inverser les processus d'oxydo-réduction sous l'apport d'un courant électrique externe et ainsi de recharger le système.

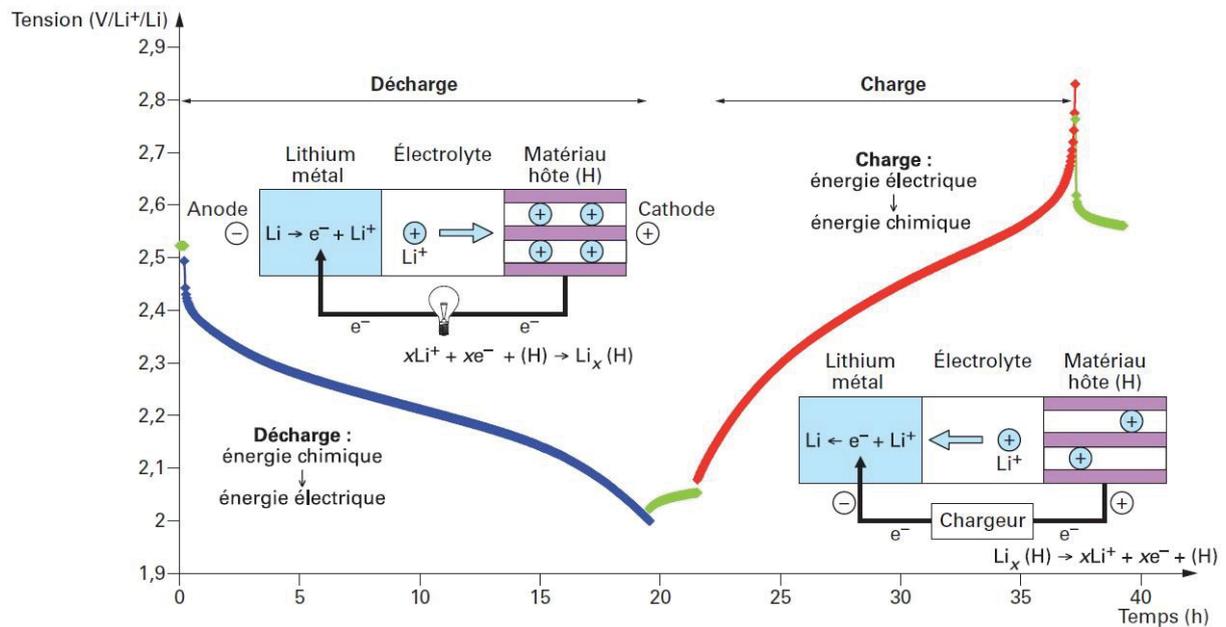


Figure I - 2 : Principe de fonctionnement d'une microbatterie au lithium (avec du lithium métallique à l'électrode négative) [1]

Comme nous venons de le voir, les microbatteries au lithium fonctionnent sur le même principe que les accumulateurs au lithium conventionnels mais elles possèdent cependant quelques spécificités :

- la première réside dans leur mode de préparation. En effet, elles sont obtenues par des dépôts successifs de couches minces sur substrat flexible (polymère) ou rigide (wafer de silicium) comme cela est illustré sur la Figure I - 3. Ces couches sont préparées à l'aide de techniques de dépôt sous vide couramment utilisées dans l'industrie de la microélectronique. Elles peuvent être de type PVD (Physical Vapor Deposition) comme l'évaporation thermique pour le dépôt de lithium métallique et la pulvérisation cathodique pour les matériaux d'électrode et d'électrolyte. Plus rarement, d'autres techniques de type CVD (Chemical Vapor Deposition) peuvent être utilisées. De plus, une encapsulation de très bonne qualité ( $\text{WVTR}^2 < 5\text{-}10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ ) doit protéger les matériaux actifs qui sont généralement hygroscopiques. Cette dernière est réalisée grâce à un dépôt multicouches incluant des couches de polymère ou de matériaux inorganiques et des couches métalliques [2]. La réalisation d'un empilement complet implique donc une compatibilité à la fois chimique, thermique et mécanique des différentes couches en contact. De plus, la réalisation de plusieurs centaines de microbatteries sur un même substrat demande un savoir-faire technologique abouti. Sachant que chaque couche possède sa propre architecture, elles sont réalisées grâce à l'utilisation de masques mécaniques spécifiques plaqués à la surface du substrat durant le dépôt. La photolithographie est également utilisée pour préparer certaines couches dites non-actives mais aussi pour réaliser des microbatteries de très petite taille [3-5].

- la deuxième spécificité des microbatteries est l'utilisation d'un électrolyte solide (alors que dans les accumulateurs massiques l'électrolyte est en général liquide ou polymérique). L'électrolyte solide inorganique utilisé dans les microbatteries au lithium est généralement de type vitreux. En

<sup>2</sup> WVTR : water vapour transmission rate

comparaison avec un électrolyte liquide, il possède une conductivité ionique environ mille fois plus faible ( $\approx 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ) qui peut en partie être compensée par une épaisseur relativement fine (typiquement autour du micron). Cette caractéristique est notamment limitante pour une utilisation à basse température des microbatteries au lithium ou sous de forts régimes de courant. En revanche, l'électrolyte solide présente une conductivité électronique extrêmement basse (typiquement inférieure à  $10^{-12}$ - $10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ ) qui, combinée à sa très faible réactivité vis-à-vis des matériaux d'électrode, permet de limiter considérablement voire d'éviter l'autodécharge de ces systèmes et autorise ainsi un stockage longue durée.

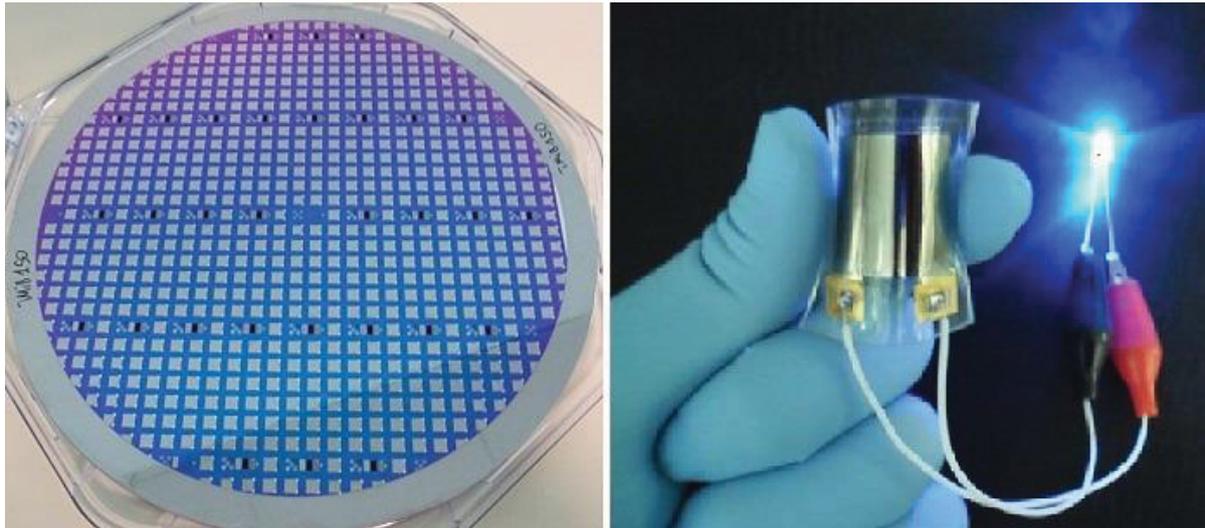


Figure I - 3 : Wafer de silicium recouvert d'environ 600 microbatteries STMICROELECTRONICS (à gauche) et exemple d'une microbatterie sur substrat souple (à droite) [6]

- la troisième spécificité concerne l'utilisation du lithium métallique en tant qu'électrode négative qui est rendue possible par la présence de l'électrolyte solide mécaniquement robuste (qui prévient la formation de dendrites). Récemment, un nouveau type de microbatteries a fait l'objet de nombreuses études, il s'agit de microbatteries lithium-ion (Li-ion) qui associent deux matériaux capables d'insérer les ions  $\text{Li}^+$  et dont au moins un est donc déposé à l'état lithié et réduit. Dans cette configuration, la quantité de lithium contenue dans l'électrode lithiée est déterminante. En effet, cette réserve de lithium n'est pas comparable avec celle que représente une électrode de lithium métallique qui peut être considérée comme quasi inépuisable (car toujours nettement surdimensionnée). Ainsi, dans le cas de la technologie Li-ion, le taux de lithiation de l'électrode lithiée et la réversibilité des processus d'oxydo-réduction permettant l'échange des ions  $\text{Li}^+$  entre les deux électrodes sont déterminants pour les performances des microbatteries.

## 1.2. Critères de performances d'une microbatterie

Parmi les grandeurs caractérisant les générateurs électrochimiques, les plus importantes pour rendre compte des performances des microbatteries sont les suivantes :

- la capacité surfacique (en  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$ ) ou volumique (en  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ )
- la cyclabilité
- la durée de vie calendaire et l'autodécharge

- la tenue en température
- le courant maximal applicable
- le potentiel de fonctionnement

Le plus important de tous ces critères est sans aucun doute la capacité de la microbatterie. Il s'agit de la quantité de charge électrique fournie par le système. De façon générale, elle est exprimée en Ah et est donnée par la relation de Faraday :

$$Q = \int_0^t I. dt$$

où  $I$ , donné en ampère, est le courant traversant le système et  $t$  la durée en heure du passage du courant. A partir du nombre de moles d'électrons insérés par unité formulaire dans le matériau hôte (souvent assimilé au nombre d'ions  $\text{Li}^+$  insérés par mole de matériau actif), il est possible de calculer la valeur théorique de la capacité massique ( $\text{Ah.g}^{-1}$ ) à l'aide de la relation suivante :

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

où  $F$  est la constante de Faraday (96485 C),  $M$  la masse molaire du matériau actif ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) et  $\Delta x$  le nombre d'électrons insérés par mole de matériau. Dans le cas précis des microbatteries, la capacité est généralement rapportée à la surface ou au volume de l'électrode positive, on parle alors de capacité surfacique ( $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$ ) ou volumique ( $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ). Cela provient du fait que l'épaisseur et la masse des électrodes sont en général très faibles devant celles de l'empilement complet (incluant le substrat et l'encapsulation).

En ce qui concerne le critère de cyclabilité, il s'agit du nombre de cycles décharge/charge que la microbatterie est capable d'effectuer jusqu'à atteindre une fraction donnée de la capacité initiale. Habituellement, cette limite correspond à 80 % de la capacité initiale. Les microbatteries au lithium présentent généralement une excellente cyclabilité (jusqu'à plus de 10000 cycles ont été obtenus pour les plus performantes [7]). Celle-ci est généralement fortement dépendante de la profondeur de décharge, du régime de courant et de la température qui sont utilisés lors du cyclage.

La durée de vie calendaire, qui correspond à la période de temps (en cyclage et/ou stockage) durant laquelle elle reste fonctionnelle, et l'autodécharge d'une microbatterie sont également importantes. L'utilisation d'un électrolyte solide moins réactif vis-à-vis des électrodes permet aux microbatteries au lithium d'avoir, en règle générale, une autodécharge négligeable (voire nulle) et une durée de vie calendaire élevée (essentiellement dépendante de la qualité de l'encapsulation).

La tenue en température des microbatteries intégrées dans des dispositifs électroniques est également un critère important. Elles doivent notamment être compatibles avec le solder-reflow utilisé dans l'industrie de la microélectronique, qui implique un traitement thermique à une température de 260°C pendant quelques dizaines de secondes.

Le courant maximal applicable dépend de la diffusion des ions lithium et/ou des électrons dans les différents matériaux d'électrodes ou d'électrolyte, et au travers de leurs interfaces. En général, la

densité de courant appliquée est de l'ordre de 10 à 100  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  lors d'un processus de charge ou de décharge normal avec des pics de courant qui peuvent atteindre quelques mA pendant plusieurs secondes. La densité de courant maximale est, dans le cas général, principalement liée à la chute ohmique intervenant dans l'électrolyte et à la faible conductivité ionique de celui-ci.

Enfin, en ce qui concerne le potentiel de fonctionnement, à l'inverse des accumulateurs Li-ion conventionnels pour lesquels on recherche une tension élevée ( $\sim 4\text{ V}$ ) afin d'améliorer la densité d'énergie, on privilégie avant tout pour les microbatteries l'adaptation de la tension aux applications visées, celle-ci se situant généralement entre 1 et 3 V. Dès lors, il n'est pas nécessaire d'avoir un potentiel de fonctionnement élevé mais plutôt d'avoir le maximum de capacité dans la gamme de potentiel souhaitée. A l'équilibre, le potentiel  $E_{oc}$  (en V) d'une microbatterie dépend des propriétés thermodynamiques des matériaux d'électrode et peut être défini par l'équation :

$$E_{oc} = \Phi_c - \Phi_a$$

où  $\Phi_c$  est le potentiel de l'électrode positive et  $\Phi_a$  le potentiel de l'électrode négative. Néanmoins le potentiel de fonctionnement d'une microbatterie branchée sur un circuit extérieur est toujours inférieur à cette valeur théorique lors de la décharge à cause de la chute ohmique dans les matériaux conducteurs et des surtensions induites aux électrodes :

$$E_d = E_{oc} - (\eta_{act}^{(c)} + \eta_{conc}^{(c)}) - (\eta_{act}^{(a)} + \eta_{conc}^{(a)}) - iR_t$$

où :  $E_d$  est le potentiel de fonctionnement ;  $\eta_{act}^{(c)}$  et  $\eta_{act}^{(a)}$  sont les polarisations d'activation (liées au transfert électronique) respectivement à l'électrode positive et à l'électrode négative ;  $\eta_{conc}^{(c)}$  et  $\eta_{conc}^{(a)}$  sont les polarisations de concentration (liées à la formation de gradients de concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte et éventuellement dans le matériau d'électrode) respectivement à l'électrode positive et à l'électrode négative ;  $i$  est le courant appliqué (A) et  $R_t$  est la résistance interne de la batterie (Ohm)

### 1.3. Etat de l'art académique

Ce paragraphe a pour but de donner une vue d'ensemble des différents matériaux actifs envisagés pour la réalisation de microbatteries (sans que les systèmes complets n'aient forcément été réalisés), mais également de dispositifs tout solides finalisés.

#### 1.3.1. Matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium

Historiquement, les matériaux d'électrode utilisés dans les microaccumulateurs au lithium dérivent de ceux utilisés dans les accumulateurs au lithium classiques. Toutefois, leur préparation sous forme de couches minces leur confère certaines spécificités : leur composition peut s'écarter de celle de leurs homologues massifs et leur structure est souvent moins organisée. Leurs propriétés électrochimiques peuvent donc être sensiblement différentes de celles des matériaux massifs. Le choix des matériaux d'électrode pour une utilisation dans une microbatterie au lithium se fait donc en fonction de plusieurs aspects tels que leur facilité à être déposé en couches minces, les propriétés physico-chimiques des films réalisés (stabilité chimique et thermique, conductivité ionique et

électronique) et bien sûr leurs performances électrochimiques (capacité volumique, cyclabilité, potentiel d'oxydo-réduction). En raison de la faible masse de matériau d'électrode utilisée dans une microbatterie, le coût du matériau n'est pas aussi crucial que pour les batteries classiques.

Pour ce qui est des matériaux d'électrolyte en revanche, ils sont spécifiques aux microbatteries puisque leur nature est de type solide contrairement à ceux utilisés dans les accumulateurs Li-ion classiques. Il s'agit de matériaux inorganiques de formulation relativement complexe et dont le choix se base principalement sur leur capacité à conduire les ions  $\text{Li}^+$  et, au contraire, leur incapacité à faire de même avec les électrons. L'inertie chimique et la bonne stabilité thermique de ces matériaux est également un critère non négligeable à prendre en considération.

### 1.3.1.1. Electrode positive

Les matériaux d'électrode positive utilisés dans les microbatteries sont principalement des oxydes ou des sulfures (ou oxysulfures) de métaux de transition. Les plus étudiés sont  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Figure I - 4).

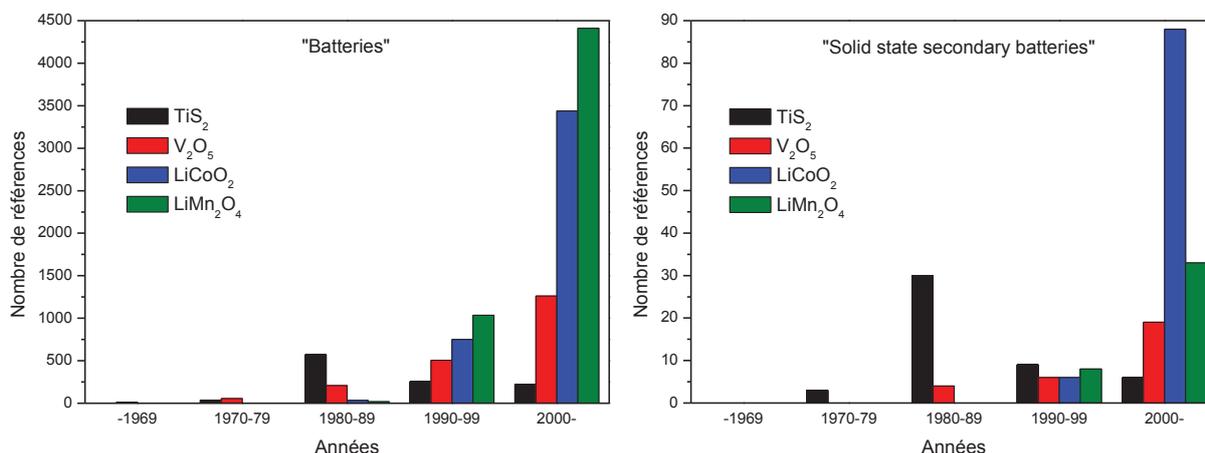


Figure I - 4 : Evolution historique des travaux de recherche menés sur différents matériaux d'électrode positive dans le domaine des batteries en général (à gauche) et celui des batteries tout solide telles que les microbatteries (à droite).  
Recherches sur la base de données SciFinder® (2013)

Le disulfure de titane ( $\text{TiS}_2$ ) est le premier de tous à avoir été étudié. Les travaux de recherche autour de  $\text{TiS}_2$  pour son utilisation dans les microbatteries au lithium remontent aux années 1980 [8] alors que ses caractéristiques électrochimiques en accumulateurs massifs étaient déjà étudiées depuis le début des années 1970 [9]. Les premières couches minces de  $\text{TiS}_2$  ont été obtenues par différentes techniques de type CVD afin de réaliser des dépôts exempts d'oxygène et cristallisés [10]. Des couches minces amorphes de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  ont également été préparées à partir de techniques PVD, par pulvérisation cathodique d'une cible de  $\text{TiS}_2$  sous argon [11-13] ou bien par pulvérisation réactive à partir d'une cible de Ti sous atmosphère de  $\text{H}_2\text{S}$  [14]. Il convient de noter qu'il est quasi impossible d'obtenir par dépôt physique en phase vapeur des couches minces de  $\text{TiS}_2$  pur en raison de l'avidité en oxygène (toujours présent à l'état de trace dans l'enceinte de dépôt ou dans la cible) du titane ce qui conduit irrémédiablement à la formation de couches d'oxysulfures de titane ( $\text{TiO}_y\text{S}_z$ ). Les dépôts de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  obtenus par pulvérisation cathodique présentent en général de bonnes performances électrochimiques en microbatterie avec un potentiel de fonctionnement qui se situe classiquement

entre 1,8 V et 2,45 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (si nécessaire il est possible de cycliser à plus bas potentiel sans dommage). Dans cette gamme de potentiel, la capacité volumique des couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  se situe autour de  $75 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  (Tableau I - 1). De plus, l'oxysulfure de titane est caractérisé par une excellente cyclabilité et il est possible d'appliquer lors du cyclage des densités de courant relativement élevées [15, 16]. Intégrées dans une microbatterie tout solide, avec une électrode négative de lithium et du LiPON comme électrolyte, des couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  de  $1,2 \mu\text{m}$  ont conduit à l'obtention d'une capacité de  $100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$  sur une centaine de cycles, lorsque le cyclage est effectué entre 1 V et 3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [17].

Parmi les oxysulfures de métaux de transition, d'autres matériaux que le  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  ont fait l'objet d'études pour une application en tant qu'électrode positive pour microbatterie au lithium. Il s'agit de couches minces d'oxysulfures de molybdène ( $\text{MoO}_y\text{S}_z$ ) ou de tungstène ( $\text{WO}_y\text{S}_z$ ) susceptibles de faire intervenir plus de degrés d'oxydation que le titane. Ces dépôts ont été obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron, respectivement à partir de cibles de  $\text{MoS}_2$  [18, 19] et de  $\text{WS}_2$  [20] sous un mélange d'argon et d'oxygène. Les caractéristiques électrochimiques des dépôts de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  et  $\text{WO}_y\text{S}_z$  ont été étudiées en électrolyte liquide [21-23] et se sont révélées moins intéressantes que celles des films minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ .

Outre les sulfures ou oxysulfures de métaux de transition, de nombreux travaux ont été menés sur des couches minces d'oxydes de métaux de transition tels que  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Ces matériaux présentent l'avantage de ne pas être hygroscopiques et sont donc susceptibles de présenter moins de contraintes dans l'optique d'un développement industriel. De plus, ils possèdent également des domaines de potentiels de fonctionnement plus élevés par rapport au lithium. En ce qui concerne  $\text{V}_2\text{O}_5$ , il possède une capacité volumique élevée de  $123 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  correspondant à l'insertion de 3 ions  $\text{Li}^+$  entre 3,7 V et 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [24]. Il est possible d'obtenir des couches minces cristallisées ou amorphes de ce matériau par pulvérisation cathodique sous un mélange d'argon et/ou d'oxygène [24, 25]. Les performances électrochimiques des dépôts de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ont fait l'objet de nombreuses études en microbatteries [26-28]. Par ailleurs, l'incorporation dans ces couches minces d'un élément conducteur tel que l'argent ou le fer permet d'augmenter considérablement la capacité spécifique de ces dernières [29, 30]. Depuis les années 1990, les recherches se sont également orientées sur les oxydes de métaux de transition lithiés, en particulier  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  qui sont utilisés dans les accumulateurs conventionnels commercialisés de nos jours. Des couches minces de  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  peuvent être facilement réalisées par pulvérisation cathodique à partir du matériau massif correspondant [31-34]. En revanche, pour être électrochimiquement performantes, ces couches doivent subir un traitement thermique post-dépôt à une température supérieure ou égale à  $400^\circ\text{C}$  afin d'être bien cristallisées [35, 36]. Ceci restreint le choix du substrat et exclut par exemple tout substrat polymère flexible. Néanmoins, ces matériaux restent intéressants pour leurs potentiels de fonctionnement élevés (autour de 4 V) avec des capacités volumiques respectivement égales à  $62$  et  $40 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Tableau I - 1). Par ailleurs, d'autres types d'oxydes de métaux de transition comme  $\text{LiNiO}_2$  ou  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  sont mentionnés dans la littérature pour avoir été déposés en couches minces et testés en microbatterie [37, 38].

Actuellement, l'utilisation de matériaux à structure polyanionique (comme l'olivine), dans les accumulateurs classiques, conduit à l'étude de couches minces de ce type pour une utilisation en microbatterie, même si les avantages en termes de coût et de faible toxicité que présentent ces matériaux à l'état massif ne sont pas aussi importants, au regard des quantités utilisées dans les microbatteries. Ainsi,  $\text{LiFePO}_4$  a été déposé en couches minces par pulvérisation cathodique [39] ou par PLD (plasma laser deposition) [40] mais ces dernières possèdent une faible conductivité ionique et nécessitent l'ajout de carbone dans les films afin d'obtenir de bonnes performances électrochimiques. Enfin, des dépôts d'autres composés tels que  $\text{LiCoPO}_4$  et  $\text{LiFe(VO}_4)_2$  ont également été étudiés et ont conduits à une capacité limitée pour le premier ( $11 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  [41]) mais intéressante pour le second ( $56 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  [42]).

	c- $\text{LiCoO}_2$	c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	a- $\text{V}_2\text{O}_5$	a- $\text{TiS}_2$
<b>Capacité (<math>\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}</math>)</b>	62	40	123	75
<b>Potentiel (V vs. <math>\text{Li}^+/\text{Li}</math>)</b>	[4,2 - 3,5 V]	[4,2 - 4,0 V]	[3,7 - 1,5 V]	[2,45 - 1,8 V]
<b>Densité d'énergie (<math>\text{Wh}\cdot\text{l}^{-1}</math>)</b>	400	433	611	364
<b>Energie spécifique (<math>\text{Wh}\cdot\text{Kg}^{-1}</math>)</b>	200	211	444	225
<b>Traitement thermique</b>	700°C sous $\text{O}_2$	400°C sous $\text{O}_2$	Sans	Sans

Tableau I - 1 : Performances des principaux matériaux d'électrode positive utilisés dans une microbatterie tout solide comportant un électrolyte solide de type LiPON et une électrode négative de lithium. c = cristallisé, a = amorphe [43]

### 1.3.1.2. Electrode négative

Le lithium métallique est le matériau le plus couramment utilisé en tant qu'électrode négative dans les microbatteries car il présente de nombreux avantages. En effet, le lithium métallique est l'élément chimique le plus réducteur ( $E^0 = -3,05 \text{ V}_{\text{ENH}}$ ), ce qui permet une association avec un grand nombre de matériaux d'électrode positive et une large gamme de potentiels de fonctionnement. Sa faible masse molaire ( $M_{\text{Li}} = 6,941 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) lui confère également une capacité volumique théorique remarquable de  $206 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ . De plus, le dépôt en couches minces de lithium est réalisé de façon aisée par évaporation thermique. Cependant, le lithium métallique présente aussi certains inconvénients qui peuvent s'avérer limitants pour son utilisation en microbatterie. Tout d'abord, le lithium métallique est extrêmement réactif vis-à-vis de l'oxygène, de l'eau, de l'azote et doit donc être manipulé sous atmosphère contrôlée et être protégé par une encapsulation de qualité dans une microbatterie. Le lithium est également susceptible de réagir avec certains électrolytes solides restreignant ainsi le choix de ce dernier afin qu'il soit suffisamment stable. Sa technique de dépôt (évaporation) est différente de celle utilisée pour la réalisation des autres couches de l'empilement et un procédé unique serait préférable. Enfin, il possède un point de fusion relativement bas ( $181 \text{ }^\circ\text{C}$ ) qui le rend incompatible avec les techniques de soudure usuellement employées en microélectronique pour l'intégration des composants sur un circuit électronique (procédé de solder-reflow qui impose des passages à une température de  $260^\circ\text{C}$ ). Les microbatteries en configuration lithium-métal (i.e. qui utilise du lithium métallique comme électrode négative) ne sont donc pas compatibles avec le solder-reflow et les recherches se sont orientées vers l'étude de films minces capables d'insérer le lithium à bas potentiel et utilisables en tant qu'électrode négative dans

une microbatterie en configuration lithium-ion (i.e. avec deux électrodes capables d'insérer le lithium et dont au moins une des deux est déjà lithiée).

Les recherches actuelles s'orientent vers l'étude de matériaux formant des alliages avec le lithium tels que l'aluminium, le silicium, le germanium et l'étain [44] et qui possèdent un point de fusion plus élevé que le lithium. Ces derniers ont des capacités théoriques très attractives,  $268 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour  $\text{LiAl}$ ,  $834 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ,  $864 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour  $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$  et  $726 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  (Figure I - 5). De plus, leurs potentiels moyens de fonctionnement est bas (environ 0,4-0,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Les films minces de ces éléments purs ou alliés sont faciles à préparer par pulvérisation cathodique ou par électrodépôt mais leur principal inconvénient est la forte variation volumique qui a lieu lors de l'insertion/désinsertion du lithium. De l'ordre de 300 % pour le Si, elle peut être dommageable à la bonne cyclabilité des microbatteries.

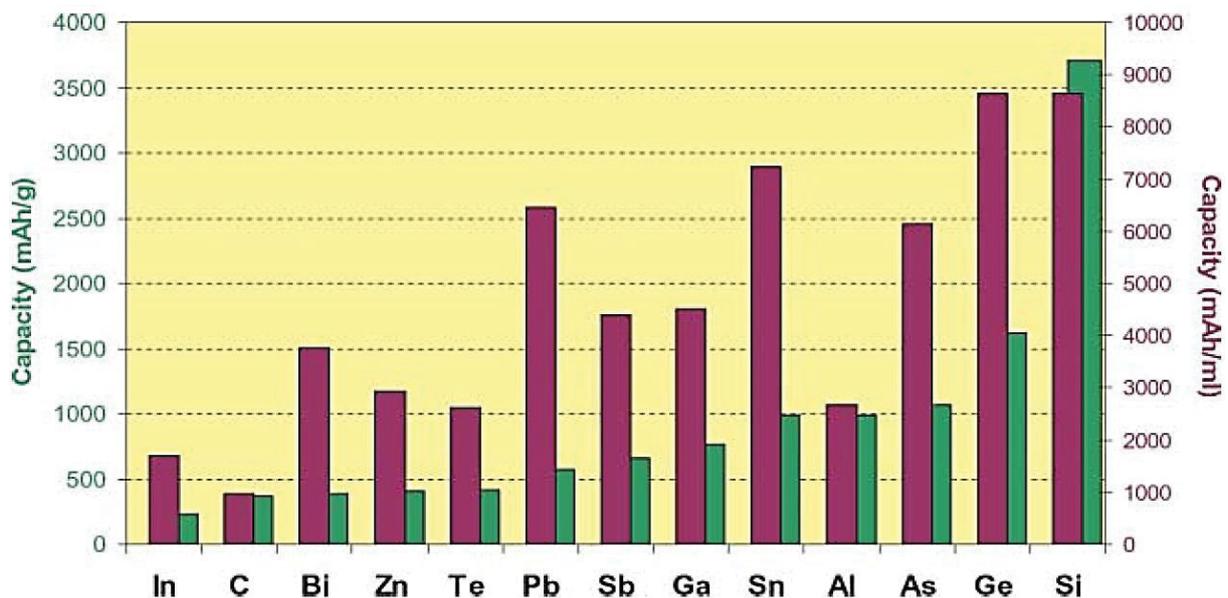
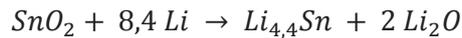


Figure I - 5 : Capacités volumique et massique pour une sélection de matériaux susceptibles de former des alliages avec le lithium. La capacité du graphite est donnée pour comparaison [45].

Afin de remédier à l'expansion volumique de ces matériaux, de nombreuses études ont été menées sur des couches minces composites ou multi-couches à base d'un composé alliable avec le lithium et d'un autre métal non-alliable susceptible d'accommoder les variations volumiques. Par exemple des co-dépôts de cuivre et d'étain ont été étudiés [46]. Des travaux sur des dépôts à base de silicium et d'un autre métal tel que le titane [47], le molybdène [47], le zinc [48], le magnésium [49], le fer [50], le cobalt [51], le zirconium [52], l'argent [53] ou le vanadium [54] ont également été reportés.

Par ailleurs, des composés à base d'étain et/ou de silicium dont la variation de volume en cyclage reste limitée ont fait l'objet de travaux de recherche. Des couches à base d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) ont été étudiées et présentent une capacité volumique de l'ordre de  $500 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  à une densité de courant de  $100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$  [55-58]. L'addition de silicium aux couches de  $\text{SnO}_2$  [59] ou la réalisation d'empilement multi-couches  $\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$  [60] ont également fait l'objet de travaux pour améliorer la cyclabilité. Dans le même temps, des recherches sur des films de nitrure d'étain ont été

publiées [61]. Bates et coll. ont notamment étudiés des dépôts d'oxynitride de silicium et d'étain (SiTON) mais aussi de  $Zn_3N_2$  et  $Sn_3N_4$  [7, 33]. Parmi ceux-ci, le SiTON est celui qui a donné les meilleurs résultats électrochimiques dans une microbatterie SiTON/LiPON/LiCoO<sub>2</sub> avec une capacité d'environ 340  $\mu\text{Ah}\cdot\text{mg}^{-1}$  entre 4,2 V et 2,7 V. De plus, il est compatible avec le solder-reflow. Tous ces matériaux peuvent être déposés par pulvérisation cathodique contrairement au lithium métallique mais présentent un inconvénient notable lors de la première réduction qui implique une étape irréversible correspondant à la formation de Li<sub>2</sub>O ou Li<sub>3</sub>N avant d'entamer la formation d'alliage. Par exemple pour SnO<sub>2</sub>, de l'oxyde de lithium est formé selon la réaction suivante :



Notons également que l'utilisation de fines couches de silicium amorphe (100 nm) a conduit à d'excellents résultats, obtenus au laboratoire, avec l'empilement tout solide Si/LiPON/Li. Une capacité stable d'environ 60  $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$  a été obtenue sur plus de 5000 cycles à 100  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  entre 0,05 V et 1 V vs. Li<sup>+</sup>/Li [62].

Enfin, des matériaux d'insertion du lithium tels LiNiVO<sub>4</sub> [63, 64] ou Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [65] ont également été envisagés bien qu'ils présentent l'inconvénient d'un potentiel d'insertion/désinsertion des ions Li<sup>+</sup> assez élevé (environ 1,5 V).

### **1.3.1.3. Matériaux d'électrolyte**

Les électrolytes solides en couches minces utilisés dans les microbatteries dérivent de verres massifs et doivent satisfaire les critères suivants :

- une conductivité ionique élevée pour permettre un transfert rapide des ions lithium d'une électrode à l'autre,
- une conductivité électronique la plus faible possible afin de limiter l'autodécharge,
- une inertie chimique vis-à-vis des matériaux d'électrode avec lesquels il est directement en contact,
- une stabilité électrochimique dans la fenêtre de potentiel de fonctionnement de la microbatterie,
- une bonne stabilité thermique et une faible énergie d'activation à température ambiante afin de permettre une large gamme de température de fonctionnement de la microbatterie,
- une bonne aptitude à être déposé par pulvérisation cathodique, la méthode la plus utilisée au niveau industriel,
- une bonne compatibilité mécanique sous forme de film avec les couches d'électrode ; cela permet de limiter les contraintes et d'assurer une bonne cyclabilité de la microbatterie.

Certaines couches minces de verres à base d'oxyde ou d'oxynitride respectent l'ensemble de ces critères. Comme tous les matériaux vitreux, elles sont composées d'un formateur de réseau (oxydes ou sulfures tels SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiS<sub>2</sub>,...), d'un modificateur de réseau (Li<sub>2</sub>S ou Li<sub>2</sub>O) et éventuellement d'un sel dopant tel que LiI ou Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, qui permet d'améliorer la conductivité ionique [66]. La trempe, nécessaire à l'obtention d'un verre, est obtenue lors du dépôt par pulvérisation cathodique, ce qui permet la préparation de films minces amorphes conducteurs

ioniques. Le caractère amorphe de ces matériaux leur confère une conductivité ionique isotrope et l'absence de contraintes structurales permet de diminuer les contraintes mécaniques lors de l'empilement des différentes couches minces constituant la microbatterie au lithium. La conductivité ionique des films dépend principalement de deux facteurs : la concentration en ions lithium et la polarisabilité du réseau vitreux, cette dernière étant associée à la mobilité des ions lithium. D'une part, la préparation de matériaux très riches en lithium est limitée par la nécessité de rester à l'intérieur du domaine vitreux. D'autre part, il est connu que le remplacement de l'oxygène par le soufre plus polarisable augmente de trois ordres de grandeur la conductivité ionique [67]. A titre d'exemple, une conductivité ionique de  $1.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  est obtenue à  $25^\circ\text{C}$  pour le système  $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$  [68]. Malheureusement, ces couches minces de sulfures sont très réactives vis-à-vis de l'humidité de l'air. Différentes stratégies ont donc été développées pour dépasser ces limitations. Les matériaux décrits ci-dessous présentent tous une conductivité électronique faible (de l'ordre de  $10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ ) et sont stables vis-à-vis du lithium, avec une fenêtre de stabilité électrochimique d'environ 5 V.

Dans les années 1980, les premières microbatteries réalisées au laboratoire utilisaient un électrolyte de composition  $0,6[0,6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,4\text{Li}_2\text{O}]\cdot 0,4\text{Li}_2\text{SO}_4$  qui possède une conductivité ionique assez élevée ( $2.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [69]. Puis, au début des années 1990, Bates et coll. ont développé une approche novatrice en s'appuyant sur des travaux menés sur des verres massifs montrant que l'incorporation d'azote dans le réseau vitreux améliore la conductivité ionique, probablement en augmentant la mobilité des ions  $\text{Li}^+$  [70]. Lors du dépôt par pulvérisation cathodique, l'argon est remplacé par l'azote comme gaz de décharge, et les couches ainsi obtenues présentent un taux de nitruration important. Bates a ainsi pu préparer des couches minces à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  pulvérisée sous un plasma d'azote [71, 72]. Les couches minces amorphes de LiPON ( $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ , typiquement  $x = 2,1$  à  $3,4$  ;  $y = 1,3$  à  $3,8$  ;  $z = 0$  à  $1,4$ ) ainsi obtenues possèdent une conductivité ionique de  $3.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  et une énergie d'activation de l'ordre de 0,5 eV. Ce matériau présente un ensemble de propriétés remarquables : conductivité élevée, bonne stabilité électrochimique, simplicité d'élaboration des dépôts. De plus, malgré l'éventuelle rugosité de la surface de l'électrode positive sur laquelle il est déposé, la couche de LiPON est très dense et présente une surface très lisse, ce qui est tout à fait remarquable et indispensable à l'obtention de microbatteries fonctionnelles. Ce matériau est l'électrolyte solide le plus couramment utilisé dans les microbatteries au lithium [73, 74]. De nombreuses études lui ont été et lui sont encore consacrées comme l'influence des paramètres de dépôt [75], l'importance de sa teneur en azote [76, 77], l'évolution de sa conductivité après un traitement thermique de type solder-reflow [78] ou après une exposition à l'humidité atmosphérique [79].

Plus récemment, le domaine vitreux du système  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Li}_2\text{SO}_4$  (LiBSO) a pu être étendu vers des compositions plus riches en lithium, conduisant à une amélioration de la conductivité ionique. Des dépôts possédant une conductivité ionique de  $2,5.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  ont pu être préparés à partir d'une cible de composition  $(1-x)\text{LiBO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{SO}_4$  [80].

Il est également connu qu'un verre comportant deux formateurs peut avoir une conductivité ionique meilleure que celle de chacun des verres préparé avec un seul formateur. Cet effet de formateur mixte a notamment été exploité avec des couches de LiSiPON, préparées avec de l'azote

comme gaz de décharge à partir d'une cible de composition  $(1-x)\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , dont la conductivité ionique maximale est de  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  [54, 81].

Par ailleurs, des approches novatrices, s'affranchissant du « modèle des verres », ont été récemment développées. Ainsi, des couches minces amorphes de composition LiSON ont été préparées sous plasma d'azote à partir d'une cible de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . La conductivité de ces couches atteint  $2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , mais leur stabilité à l'état vitreux est insuffisante [82].

Le Tableau I - 2 résume les caractéristiques des principaux électrolytes préparés en couches minces et utilisables en microbatterie au lithium.

Type d'électrolyte	$\sigma$ maximale ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) à 25°C	Ea (eV)	Cible et gaz de pulvérisation	Réf.
LiSON	$2 \cdot 10^{-5}$	0,47	$\text{Li}_2\text{SO}_4$ sous $\text{N}_2$	[82]
LiSIPON	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,48	$(1-x)\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{Li}_2\text{SiO}_3$ sous $\text{N}_2$	[81]
LiPON	$3 \cdot 10^{-6}$	0,57	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ sous $\text{N}_2$	[77]
LiBSO	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,51	$(1-x)\text{LiBO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{SO}_4$ sous Ar	[80]

Tableau I - 2 : Propriétés des principaux verres conducteurs ioniques du lithium étudiés comme électrolyte solide pour les microbatteries au lithium.

### 1.3.2. Réalisation académique de microbatteries au lithium

Depuis la réalisation de la première microbatterie au lithium en 1983, de nombreux groupes de recherche académiques ont menés des études sur des empilements complets ou bien seulement sur certaines couches (électrodes ou électrolyte). Cette partie a pour but de faire une brève présentation, en quelques dates clés, des principales étapes de l'avancée des recherches sur les microbatteries et des principaux empilements complets réalisés :

- **1983** : la première microbatterie au lithium est réalisée par Kanehori et coll. [8]. L'électrode positive est constituée d'un film de  $\text{TiS}_2$  préparé par CVD à partir des précurseurs  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{H}_2\text{S}$ , l'électrolyte est un verre amorphe de composition  $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$  déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence et l'électrode négative est constituée de lithium métallique. La capacité volumique de cette microbatterie cyclée à C/8 entre 2,5 V et 1,5 V est de  $45 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  avec une baisse de la capacité d'environ 10 % au bout de 200 cycles.

- **1989** : la première microbatterie au lithium dont l'électrode positive est préparée par pulvérisation cathodique est réalisée dans notre laboratoire (Institut de chimie de la matière condensée anciennement laboratoire de chimie du solide). La chaîne électrochimique de cette microbatterie est la suivante :  $\text{Li}/0,31\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0,31\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,38\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_y\text{S}_z$ . La capacité obtenue est de  $62 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  sur 50 cycles, lorsque le cyclage est effectué entre 0,5 V et 2,5 V [12].

- **1992** : élaboration d'un nouvel électrolyte, le LiPON, par Bates et coll. du Oak Ridge National Laboratory [71]. Comme nous l'avons évoqué précédemment, ce matériau présente une bonne conductivité ionique ( $3 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et satisfait globalement tous les critères d'un bon électrolyte pour

microbatterie au lithium. Il est, depuis sa découverte, l'électrolyte le plus largement utilisé pour la réalisation d'empilements complets dans le domaine de la recherche académique. Son utilisation commerciale est quant à elle limitée par un brevet [83].

- **1993** : réalisation par Bates et coll. de différentes microbatteries intégrant le LiPON. Ces derniers ont utilisé des matériaux d'électrode positive tels que  $TiS_2$ ,  $V_2O_5$  ou  $LiMn_2O_4$  et une électrode négative en lithium métallique. Les capacités volumiques des systèmes complets vont de 40 à  $120 \mu Ah \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$  suivant le matériau d'électrode positive [24, 28, 43, 84, 85].

- **1996** : première utilisation de  $LiCoO_2$  comme électrode positive dans une microbatterie au lithium par Bates et coll. [73]. Les couches minces préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence sont amorphes et un traitement thermique sous atmosphère contrôlée d'oxygène est nécessaire pour obtenir des couches minces cristallisées présentant de bonnes performances électrochimiques. Avec le LiPON comme électrolyte et du lithium à l'électrode négative, les capacités volumiques obtenues sont de  $65 \mu Ah \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$  lorsque le cyclage est effectué dans la gamme de potentiel comprise entre 4,2 V et 3 V vs.  $Li^+/Li$  [33, 86].

- **1999** : réalisation de microbatteries en configuration Li-ion par Neudecker et coll. [7]. L'électrode négative de lithium métallique est remplacée par des dépôts de  $Sn_3N_4$  ou d'oxynitride de silicium et d'étain (SiTON). L'électrolyte choisi est toujours le LiPON et l'électrode positive une couche de  $LiCoO_2$ . L'empilement utilisant le SiTON est le plus performant, il supporte de forte densité de courant (jusqu'à  $5 mA \cdot cm^{-2}$ ) et possède une bonne cyclabilité. La capacité réversible de ce système reste toutefois limitée, elle n'excède pas  $40 \mu Ah \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$  entre 4,2 V et 2,7 V si on la rapporte au volume de l'électrode positive [33]. Ces microbatteries sont néanmoins compatibles avec le procédé de solder-reflow utilisé en microélectronique.

- **2000** : développement d'une microbatterie « sans lithium » (lithium-free) avec un dépôt in-situ de lithium métallique [87]. Le système consiste en un matériau d'électrode positive lithié ( $LiCoO_2$ ), un électrolyte de type LiPON et un collecteur de courant anodique en cuivre. Lors de la charge initiale, les ions lithium qui se désinsèrent de l'électrode positive viennent s'électrodamposer sur le collecteur de courant en cuivre, formant ainsi une couche de lithium métallique [33]. Un tel système est compatible avec le solder-reflow et présente lors des premiers cycles, pour un cyclage effectué entre 3,2 V et 4,0 V, une capacité volumique de  $50 \mu Ah \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$ . Cependant, la capacité diminue rapidement au cours des cycles pour atteindre 50 % de la valeur initiale après seulement 20 cycles. Ce comportement est certainement dû à la formation/destruction quasi intégrale de la fine couche de lithium métallique à chaque charge/décharge de la microbatterie ce qui engendre des problèmes d'interfaces. La Figure I - 6 montre la formation du dépôt de lithium métallique à l'issue de la première charge d'une telle microbatterie. Il est clair que l'homogénéité de croissance de cette couche n'est pas idéale et met au contraire en évidence la formation d'amas de lithium. Une solution retenue pour améliorer la cyclabilité d'un tel système est de diminuer considérablement la profondeur de décharge (< 50 % de la capacité totale).

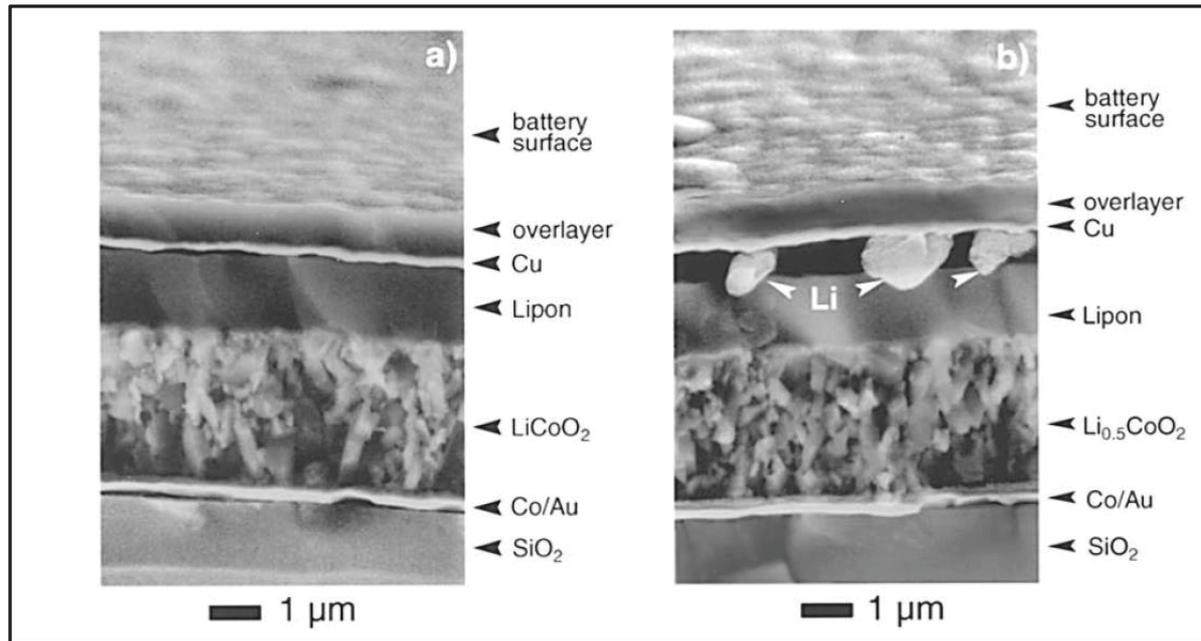


Figure I - 6 : Images MEB in-situ de la section d'une microbatterie « Li-free » avant (a) et après (b) la première charge jusqu'à 4,2 V [87]

Pour ce qui est de l'état de l'art de ces dix dernières années, Zhou et coll. ont reportés une liste exhaustive des différentes réalisations académiques (Tableau I - 3). Il s'agit principalement de microbatteries en configuration lithium-métal qui utilisent des électrodes positives de type oxyde de métal de transition de structure lamellaire ou spinelle nécessitant un traitement thermique après dépôt afin d'être électrochimiquement performant.

Cathode	Anode	Reversible capacity	Current	Voltage range (vs. Li <sup>+</sup> /Li) (V)	Year
LiCoO <sub>2</sub>	Li	170 ± 10 mAh g <sup>-1</sup>	0.1 mA cm <sup>-2</sup>	3.0–4.4	2002
LiNiO <sub>2</sub>	Li	37 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	10 μA cm <sup>-2</sup>	2.0–4.2	2002
LiNi <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	Li	60.2 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	10 μA cm <sup>-2</sup>	2.2–4.2	2002
Li <sub>2</sub> Ag <sub>0.5</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li	60 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	7 μA cm <sup>-2</sup>	1.0–3.5	2003
LiCoO <sub>2</sub>	Si <sub>0.7</sub> V <sub>0.3</sub>	56 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	N/A	2.0–3.9	2003
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10 μAh cm <sup>-2</sup>	2 μA cm <sup>-2</sup>	0.3–3.5	2003
Li <sub>y</sub> Mn <sub>x</sub> Ni <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>	Li	52 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	30 μA cm <sup>-2</sup>	3–5.5	2003
LiCoPO <sub>4</sub>	Li	11 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	C/15	3.5–5.2	2003
0.5Ag:V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li	55 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	7 μA cm <sup>-2</sup>	1.0–3.5	2004
LiCoO <sub>2</sub>	SnO	9.5 μAh cm <sup>-2</sup>	44 μA cm <sup>-2</sup>	0.7–3	2004
LiFe <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	Li	76 mAh g <sup>-1</sup>	C/10	3.0–4.4	2004
MoO <sub>3</sub>	Li	140 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	0.7 mA cm <sup>-2</sup>	1–3.5	2005
LiCoO <sub>2</sub>	Li	55.4 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	10 μA cm <sup>-2</sup>	3.0–4.2	2005
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13.75 μAh cm <sup>-2</sup>	2.5 μA cm <sup>-2</sup>	0.3–3.5	2005
LiCoO <sub>2</sub>	SnO	9.0 μAh cm <sup>-2</sup>	4.4 μA cm <sup>-2</sup>	1.0–3.0	2006
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SnO	1.5 μAh cm <sup>-2</sup>	4.4 μA cm <sup>-2</sup>	1.0–3.0	2006
FePO <sub>4</sub>	Li	21 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	28 μA cm <sup>-2</sup>	1.5–4.0	2006
FePON	Li	63 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	28 μA cm <sup>-2</sup>	1.5–4.0	2006
LiCo <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Li	56 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	14 μA cm <sup>-2</sup>	3.0–4.2	2006
LiCo <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	Li	50 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	14 μA cm <sup>-2</sup>	3.0–4.2	2006
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	60 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	1.95 μA cm <sup>-2</sup>	0.3–3.5	2007
LiCoO <sub>2</sub>	Li	40.3 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	20 μA cm <sup>-2</sup>	2.5–4.3	2007
Li <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li	78 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	28 μA cm <sup>-2</sup>	2.0–4.8	2007
Li <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Li	53 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	28 μA cm <sup>-2</sup>	2.0–4.8	2007
TiO <sub>2</sub>	Li	19 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	5 μA cm <sup>-2</sup>	1.0–3.0	2007
CuWO <sub>4</sub>	Li	70 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	14 μA cm <sup>-2</sup>	1.0–4.0	2008
LiFe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Li	56 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	28 μA cm <sup>-2</sup>	1.0–4.0	2008
LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	SnO	19.2 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	N/A	0–3	2009
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	Li	40 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	28 μA cm <sup>-2</sup>	1.5–4.0	2009
LiCoO <sub>2</sub>	Li	7.8 μAh cm <sup>-2</sup>	44 μA cm <sup>-2</sup>	3.0–4.4	2010
Li(Ni <sub>1/4</sub> Mn <sub>1/2</sub> Co <sub>1/3</sub> )O <sub>2</sub>	Li	30 μAh cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	N/A	3.0–5.0	2010

Tableau I - 3 : Microbatteries en configuration lithium-métal ou lithium-ion reportées dans la littérature ces dix dernières années selon Zhou et coll. [88]

## 1.4. Etat de l'art industriel

Outre les nombreuses recherches académiques, des sociétés privées travaillent également au développement des microbatteries au lithium. La plupart sont des start-ups créées par les acteurs du monde de la recherche académique ou exploitant leurs travaux (principalement aux Etats-Unis) ou bien des entreprises multinationales (Europe et Asie) associées à des laboratoires de recherche académique.

Aux Etats-Unis, plusieurs entreprises s'intéressent au développement des microbatteries au lithium. La plupart s'appuie sur les travaux menés par l'équipe de J. B. Bates. En effet, pas moins de sept sociétés ont acquis des licences non-exclusives leur permettant de commercialiser des microbatteries au lithium utilisant la technologie mise au point par Bates et coll. au Oak Ridge National Laboratory. Ces compagnies sont les suivantes : Oak Ridge Micro-Energy, Inc. ; Infinite Power Solutions, Inc. ; Front Edge Technology, Inc. ; Cymbet Corporation ; Teledyne Electronic Technologies ; Excellatron ; et Planar Energy Devices, Inc. Parmi celles-ci, cinq semblent particulièrement actives dans le domaine :

- **Front Edge Technology** [89]: cette entreprise existe depuis 1994 et commercialise sous le nom de NanoEnergy® des microbatteries Li/LiPON/LiCoO<sub>2</sub> déposées sur des substrats flexibles en mica. Le produit NanoEnergy® existe en deux dimensions :

- 20 × 25 mm, de 0,3 mm d'épaisseur avec une capacité de 1 mAh (soit une capacité surfacique de 200 μAh.cm<sup>-2</sup>)

- 42 × 25 mm, de 0,4 mm d'épaisseur avec une capacité de 5 mAh (soit une capacité surfacique de 476 μAh.cm<sup>-2</sup>)

Les capacités surfaciques de ces microbatteries sont élevées et sont obtenues en augmentant l'épaisseur de l'électrode positive de LiCoO<sub>2</sub> (jusqu'à 17 μm). Dans le cas d'un cyclage effectué entre 4,2 V et 3 V à un régime de courant de C, ces microbatteries ont une cyclabilité de plus de 1000 cycles et une autodécharge de 5 % par an. Le régime de décharge peut atteindre 10 C voire 20 C dans le cas d'une décharge par pics de courant.

- **Cymbet Corporation** [90] : cette société, créée en 2000, commercialise sous le nom d'EnerChip®, des microbatteries conçues pour pouvoir supporter le solder-reflow (température maximale de 260°C) et être intégrables à tout type de microcircuit électronique. Pour ce faire, la solution retenue est un empilement « Li-free » tel que celui proposé par Neudecker et coll. associé à une encapsulation multicouche performante. La microbatterie est ensuite intégrée dans des boîtiers plats de type QFN ou DFN (Quad Flat No lead et Dual Flat No lead) couramment utilisés en microélectronique (Figure I - 7). Plusieurs formats de microbatteries sont proposés, par exemple des modèles de 12 μAh (5 × 5 × 0,9 mm soit 48 μAh.cm<sup>-2</sup>) ou bien de 50 μAh (8 × 8 mm soit 78 μAh.cm<sup>-2</sup>). La cyclabilité annoncée de ces microbatteries est de 5000 cycles lorsque la profondeur de décharge est de 10 % et 1000 cycles à 50 % de décharge. Des modèles de microbatteries sont aussi proposés en association avec un contrôleur de charge/décharge intégré. En effet, l'inconvénient majeur de la technologie « Li-free » est qu'elle n'autorise pas des profondeurs de décharge importante sinon la cyclabilité en est gravement affectée.

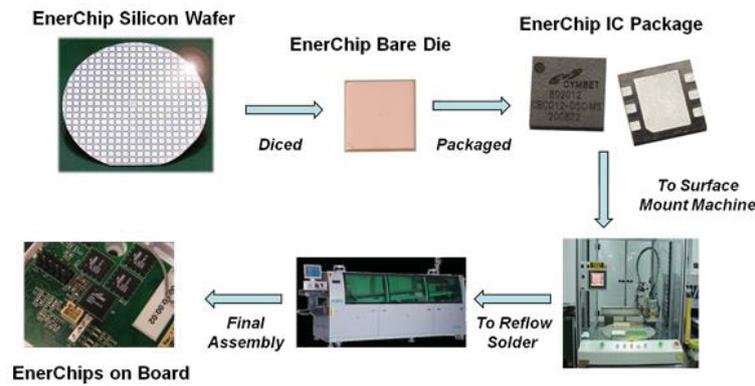


Figure I - 7 : Cycle de réalisation d'une microbatterie EnerChip® par Cymbet Corporation [90]

- **Excellatron** [91] : cette entreprise développe des microbatteries avec une électrode positive de  $V_2O_5$ ,  $LiMn_2O_4$  ou  $LiCoO_2$ , du LiPON comme électrolyte et une électrode négative de lithium ou de  $Sn_3N_4$  pour un fonctionnement jusqu'à  $300^\circ C$ . Ces microbatteries sont déposées sur substrat flexible et différentes dimensions et capacités (0,1 mAh, 0,5 mAh, 1 mAh, 10 mAh) sont proposées. Une microbatterie de 1 mAh a pour dimensions  $50 \times 50 \times 0,37$  mm ( $40 \mu Ah.cm^{-2}$ ) et une perte de capacité de 10 % sur 1000 cycles est observée lors d'un cyclage effectué entre 4,2 V et 3,0 V.

- **Infinite Power Solutions** [92] : cette entreprise créée en 2001 commercialise des microbatteries de type  $V_2O_5$  ou  $LiCoO_2/LiPON/Li$  appelées THINERGY®. Déposées sur substrats flexibles, leur épaisseur est faible ( $170 \mu m$  encapsulation comprise) et différentes dimensions existent avec des capacités surfaciques allant de 124 à  $190 \mu Ah.cm^{-2}$ . Avec une électrode positive de  $LiCoO_2$ , lorsque le cyclage est effectué entre 4,2 V et 2,0 V à un régime de C/2, la cyclabilité annoncée est de 10 000 cycles.

- **Oak Ridge Micro-Energy** [93] : cette start-up créée par J. B. Bates exploite les travaux menés par lui et son équipe durant ses 30 années de recherche passées au Oak Ridge National Laboratory. La stratégie de l'entreprise est de développer puis commercialiser sous forme de licences non-exclusives sa technologie à d'autres partenaires du secteur des microbatteries [94]. Oak Ridge Micro-Energy possède ainsi plusieurs brevets d'invention qui lui sont propres. Ils concernent entre autres la formulation d'un nouvel électrolyte de type LiPON auquel un sulfure est ajouté en tant que dopant afin d'augmenter sa conductivité ionique ou un nouveau procédé d'encapsulation des microbatteries [95, 96]. Dans l'optique d'un développement conséquent, la société est également susceptible de réaliser elle-même la production sur la base de son savoir-faire.

En Europe, les acteurs industriels du monde des microbatteries sont des multinationales ou des organismes publics travaillant en partenariat avec des laboratoires de recherche publique :

- **STMicroelectronics** (France/Italie) : cette multinationale spécialisée dans le développement et la commercialisation de semi-conducteurs s'intéresse de plus en plus au domaine des microbatteries. STMicroelectronics souhaite notamment mettre sur le marché deux types de microbatteries dites HiCap et HiTemp. La caractéristique principale des premières doit être de posséder une forte capacité, la compatibilité avec le solder-reflow n'étant pas une exigence particulière pour ce produit, au vu de ses applications. La solution envisagée ici est donc l'utilisation de microbatteries en

configuration lithium-métal puisque ce sont actuellement les plus performantes dans ce domaine. En 2009, STMicroelectronics signe un accord commercial avec Front Edge Technology et accède ainsi à la technologie NanoEnergy® de son partenaire américain [97]. Leur objectif est de la mettre à la disposition d'une large gamme de nouveaux marchés et de nouvelles applications. Depuis, ST commercialise ces microbatteries de type LiCoO<sub>2</sub>/LiPON/Li sous le nom commercial d'EnFilm® [98]. En ce qui concerne la deuxième catégorie de microbatteries appelées HiTemp, celles-ci doivent impérativement pouvoir supporter plusieurs processus de solder-reflow car elles visent à être utilisées comme énergie de secours dans la microélectronique et donc à être intégrées sur microcircuit.

Pour parvenir à son objectif, ST s'investit dans des projets de Recherche & Développement comme le projet MELIES. Ce dernier, labellisé par le pôle de compétitivité S2E2 (Smart Electricity Cluster), a été engagé en 2008 pour une durée de 3 ans avec un budget total de 6,8 M€ d'investissements en recherche et développement dont 2,6 M€ de subventions publiques (État et collectivités territoriales). Le consortium de MELIES, composé de 4 partenaires (Alphatest, le CEA-LITEN, CIRETEC et STMicroelectronics) avait pour objectifs de préparer l'industrialisation des microbatteries, de développer les procédés permettant leur intégration dans des puces électroniques et de les intégrer dans des dispositifs applicatifs. Les résultats du projet ont permis de démontrer la fiabilité et la compatibilité de la technologie avec des perspectives industrielles. L'empilement actif est constitué d'une électrode positive de TiOS lithié, du LiPON en tant qu'électrolyte et du silicium comme électrode négative, le tout étant déposé successivement par pulvérisation cathodique sur un substrat rigide de silicium [99].

Récemment, les résultats du projet MELIES se sont concrétisés par l'obtention d'une subvention pour le projet de recherche & développement Tours 2015 qui a été sélectionné dans le cadre d'un appel à projets du Ministère de l'Industrie. Porté par le site de production de STMicroelectronics à Tours, en lien avec le CEA et 13 laboratoires du CNRS, le coût de ce projet, d'une durée de 5 ans (2012-2016), est de 164 millions d'euros, et l'aide versée par l'Etat au titre du soutien aux travaux de R&D est de 69 millions d'euros, dont 34 millions d'euros pour ST. Ce projet vise l'étude et le développement de composants nouveaux destinés à la maîtrise avancée de l'énergie dans les dispositifs électroniques intégrant des microbatteries. Les Investissements d'Avenir financeront également la mise en place par la recherche publique d'une installation pilote, d'un coût de 34 millions d'euros sur le site même de l'industriel, destinée à l'étude et à la réalisation des microbatteries [100].

La participation de STMicroelectronics dans ces différents projets de R&D se fait notamment à travers le financement CIFRE de thèses sur le sujet des microbatteries au lithium comme celle-ci.

- **CEA-LITEN** (France) : cet organisme public à caractère industriel et commercial développe les microbatteries en partenariat avec STMicroelectronics. Le CEA s'intéresse au développement de l'ensemble de la chaîne de réalisation de la microbatterie : de la préparation, la caractérisation et l'optimisation de couches minces pour électrodes positives (LiCoO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), négatives (Si, Ge) ou couches barrières, à la conception et la réalisation des architectures en intégrant des techniques de masquage ou de photolithographie [101]. Dans le cadre du projet MELIES, une ligne de réalisation de

microbatteries se rapprochant d'un outil industriel de production a été installée sur le site du CEA. Grâce à cet outil, de nouvelles générations de microbatteries ont vu le jour, avec des tailles toujours plus réduites et un nombre toujours plus important d'éléments réalisés sur un même wafer de silicium (Figure I - 8).

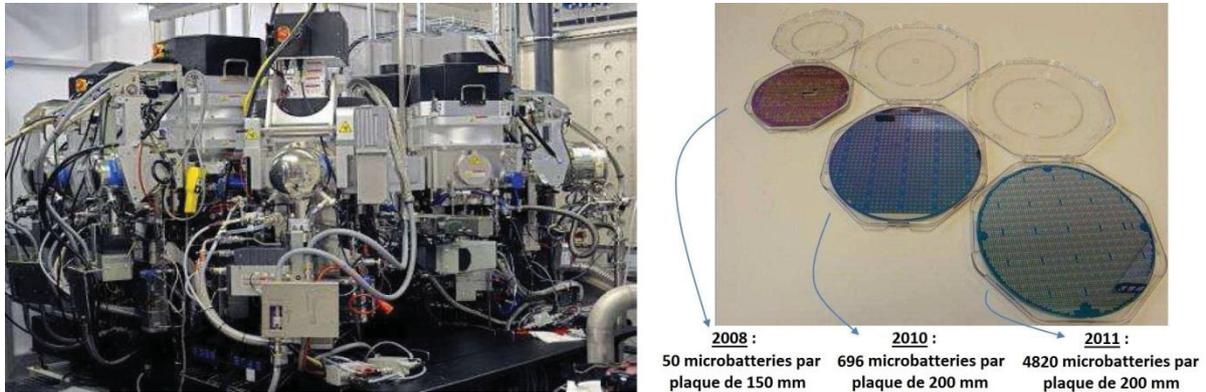


Figure I - 8 : Ligne de réalisation (à gauche) et différentes générations de microbatteries développées au CEA (à droite) dans le cadre du partenariat avec STMicroelectronics [99]

- **HEF** (France) [102] : cet industriel français, leader européen dans le secteur de l'ingénierie des surfaces possède plus de 15 ans d'expérience dans le domaine des couches minces utilisées dans les applications électrochimiques. Au début des années 2000, HEF exploite le brevet CNRS déposé par notre laboratoire [103] pour transférer la technologie du laboratoire au stade préindustriel en développant une machine pilote [104, 105]. En 2003, HEF et le CEA ont inauguré un laboratoire commun qui a permis de transposer la technologie mise au point par HEF au domaine de la microélectronique en développant la miniaturisation et un procédé collectif de fabrication (réalisation de nombreuses microbatteries sur un même support) compatible avec les procédés de la microélectronique [106]. Cette collaboration s'est arrêtée en 2006 et HEF ne semble plus très actif dans le domaine des microbatteries.

Les informations relatives à un développement industriel des microbatteries au lithium en Asie sont peu nombreuses. L'entreprise la plus dynamique dans ce domaine semble être GS NanoTech en Corée du Sud :

- **GS NanoTech** (Corée du Sud) [107] : connue anciennement sous le nom de Nuricell, cette entreprise est une filiale du groupe GS, acteur majeur dans le domaine de l'énergie et de l'environnement en Corée. Grâce à un partenariat avec la société Ulvac, un fabricant d'appareillage pour le vide ayant développé une chaîne de production pour microbatteries, GS NanoTech a lancé son unité pilote de fabrication en 2007. Celle-ci fabrique actuellement des centaines de milliers de microbatteries par an et une nouvelle ligne de production de masse qui sera prête en 2013 sera capable d'en produire dix fois plus. Leurs microbatteries de type Li/LiPON/LiCoO<sub>2</sub> ont une épaisseur inférieure à 300 µm et sont capables d'être cyclées 8000 fois à 80% de leur capacité [108].

L'état de l'art industriel des microbatteries montre que chaque fabricant américain ou asiatique semble vouloir exploiter une niche spécifique : microbatteries compatibles avec le solder-reflow pour Cymbet et Excellatron, accumulateurs flexibles à forte capacité pour Front Edge Technology,

accumulateurs bas coût pour Infinite Power Solutions et GS NanoTech. Il reste que l'ensemble des réalisations s'inspire d'un modèle d'empilement identique avec l'utilisation de matériaux d'électrode positive fonctionnant à haut potentiel (4 V). On peut donc constater entre autres que seuls les industriels européens semblent décidés à offrir une solution de microaccumulateurs opérants à plus basse tension (utilisation du TiOS lithié) et susceptibles d'être plus en phase avec l'évolution des tensions d'alimentation des circuits électroniques.

### 1.5. Applications envisagées

Les microbatteries visent principalement deux types de marchés. Le premier est caractérisé par des applications à large volume et bas coût, il s'agit principalement d'un marché de remplacement. Le second s'intéresse à de nouvelles applications à forte valeur ajoutée, mais qui constitue dans la majorité des cas un marché de niches. En effet, La miniaturisation technologique dans le domaine de l'électronique (micro-électronique) à laquelle nous assistons depuis de nombreuses années a conduit à l'apparition de microsystèmes électromécaniques (MEMS). Afin d'alimenter ces microsystèmes en énergie, un nouveau marché est apparu, celui des micro-sources d'énergie. La taille des microbatteries est un atout de poids pour conquérir ce marché. De plus, leur large gamme de puissance leur permet de s'adapter en fonction des applications (Figure I - 9).

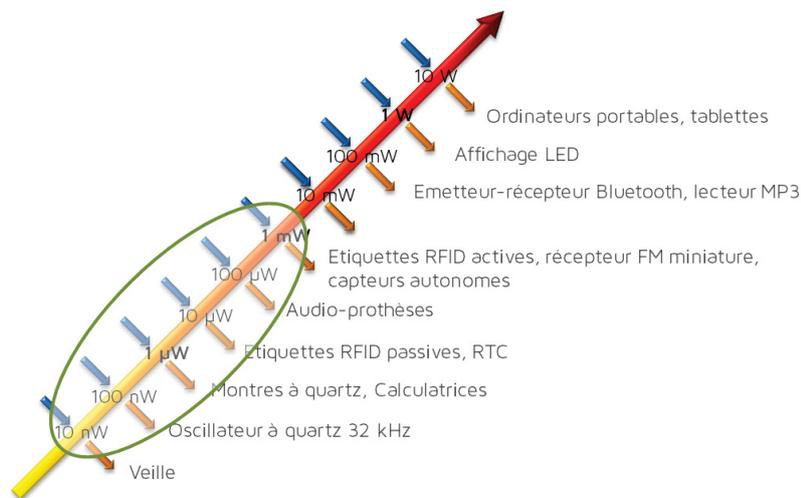


Figure I - 9 : Consommation électrique typique de différents appareils mobiles, d'après [2]

Les microbatteries au lithium commencent à être commercialisées et sont actuellement dans une phase de pré-industrialisation. Voici quelques exemples d'applications visées par ces dernières [1, 104] :

- **Back-up pour l'électronique** : les microbatteries peuvent être utilisées comme source d'énergie de secours (back-up) pour l'alimentation de composants électroniques tels que les horloges à temps réel (RTC : Real Time Clocks), les microcontrôleurs (Figure I - 10) ou pour l'alimentation de systèmes permettant le stockage de données comme la mémoire SRAM (Static Random Access Memory). Ce type d'application constitue un marché de remplacement. Actuellement, cette fonction est assurée par la présence de petites piles boutons surdimensionnées en termes de capacité et qui présentent encore des épaisseurs trop importantes (> 1mm) pour une

intégration optimale sur les circuits imprimés (PCB : Printed Circuit Board). Certaines microbatteries, de par leur configuration tout solide et les matériaux qui les composent, sont intégrables dans des boîtiers de plus faible épaisseur, peuvent supporter les contraintes thermiques accompagnant le solder-reflow et ainsi être utilisées comme tout autre composant électronique. La contrainte du coût pour cette application est particulièrement forte, le prix unitaire d'une microbatterie ne devant pas dépasser quelques centimes d'euros (la société Cymbet propose par exemple son produit EnerChip® à partir de 0,20 \$ la microbatterie nue et 0,50 \$ lorsqu'elle est intégrée en boîtier). Ceci implique donc de disposer d'un outil de production industriel de microbatteries en grande série, capable de les fabriquer en nombre important sur des substrats de grande surface. Il s'agit d'un marché à fort volume car plus de 1 milliard de RTC avec backup sont vendues chaque année [90] et actuellement, environ 25 % des téléphones portables sont équipés de piles boutons permettant l'alimentation d'une RTC en cas de retrait ou de décharge complète de la batterie principale.

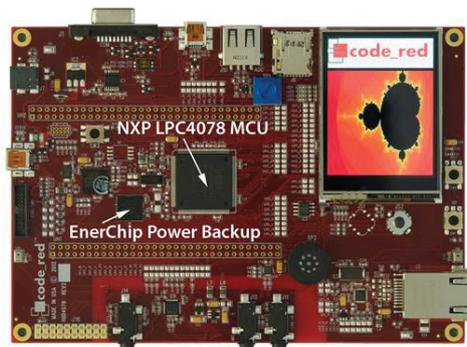


Figure I - 10 : Utilisation d'une microbatterie (EnerChip®, Cymbet) comme backup pour microcontrôleur [90]

- **Étiquettes intelligentes** : une micro-source d'énergie est nécessaire pour alimenter les étiquettes RFID (Radio Frequency Identification) actives. Ces dernières sont utilisées pour améliorer la logistique et la traçabilité de produits comme par exemple, dans l'industrie agro-alimentaire pour le suivi de la température d'un aliment devant respecter la chaîne du froid, le marquage des prix en supermarché, la gestion de l'approvisionnement ou encore pour le suivi de colis ou la collecte des péages autoroutiers à distance. Le marché des étiquettes actives était de 550 M\$ en 2006 et est estimé à 6 000 M\$ en 2015.

- **Applications médicales** : pour alimenter des implants médicaux de différents types [86, 109] : implant cochléaire, neurostimulateur, système pour lutter contre l'incontinence, pompe à insuline, appareils auditifs de type sonotone. Il est également envisagé d'utiliser des microbatteries pour assurer l'alimentation de nouveaux dispositifs médicaux qui permettraient de sonder le corps humain, de délivrer des médicaments ou d'assurer le monitoring lors d'une intervention chirurgicale. Le marché global des implants médicaux est estimé à 22 milliards d'euros. Dans ce domaine, les microbatteries permettraient aussi d'envisager la télémédecine avec des capteurs installés sur un patient à surveiller et qui communiqueraient à distance sur son état de santé.

- **Cartes à puce** : pour augmenter leur sécurité ou bien pour les rendre multitâches. Elles se multiplient dans notre vie quotidienne (la plus connue étant la carte bancaire) et l'une des solutions

retenues pour améliorer encore la sécurité des transactions et la confidentialité des informations stockées sur la carte consiste à la rendre totalement autonome du point de vue énergétique.

- **Capteurs intelligents** : pour effectuer des mesures de différents paramètres physiques (température, pression, vibration, CO<sub>2</sub> ...) ces appareils ont besoin d'une source d'énergie comme les microbatteries. Si on les associe avec un système de récupération/conversion d'énergie (thermoélectrique, photovoltaïque, piézoélectrique) et un transmetteur, on obtient alors un module autonome en énergie capable de communiquer à distance (Figure I - 11). Les experts prévoient une forte augmentation du marché des réseaux de capteurs sans fil dans les prochaines années pour des applications civiles ou militaires.

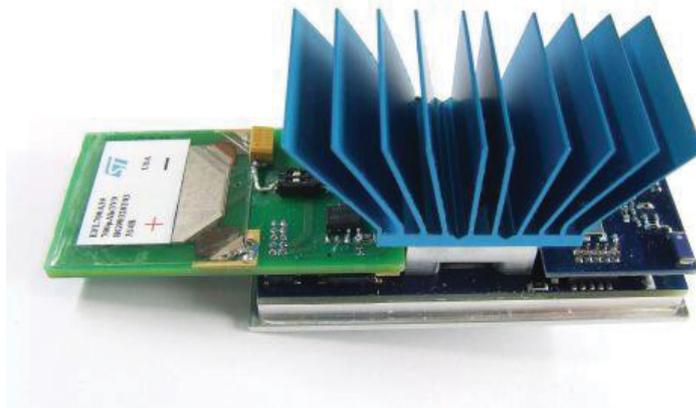


Figure I - 11 : Exemple de module autonome utilisant un générateur thermoélectrique, une microbatterie EnFilm® comme dispositif de stockage et un transmetteur sans fil (réalisation STMicroelectronics et Micropelt)

Les microbatteries ont donc un avenir prometteur à la fois sur un marché de remplacement mais aussi sur un marché d'avenir car elles permettront le développement de nouvelles technologies. Selon NanoMarkets [110], les revenus cumulés des microbatteries dépasseront 1 milliard de dollars en 2016 dont près de 60 % viendront de deux applications : les capteurs et les cartes à puce.

## 2. Problématique de l'étude et stratégie mise en œuvre

Cette thèse répond au besoin d'un industriel (STMicroelectronics) qui a défini un cahier des charges précis pour les microbatteries HiTemp qu'il souhaite produire et commercialiser. Ces produits qui seront utilisables comme micro-source d'énergie pour la plupart des applications décrites précédemment, doivent être compatibles avec les procédés de soudure de type "profil de refusion" d'alliage sans plomb (solder-reflow). Il s'agit d'un verrou technologique majeur pour le développement de ces dernières car c'est la technique la plus communément utilisée dans l'industrie de la microélectronique pour souder les composants sur circuit imprimé. Elle implique un passage à environ 260°C pendant quelques secondes ce qui constitue une des contraintes les plus drastiques pour les microbatteries. Aujourd'hui, les microbatteries les plus performantes possèdent une électrode négative de lithium métallique dont la température de fusion de 181°C interdit l'utilisation du solder-reflow. Alors, pour s'affranchir de l'utilisation du lithium métallique, deux nouvelles

génération de microbatteries ont vu le jour : les microgénérateurs en configuration « lithium-free » et ceux de type lithium-ion.

A la vue des résultats obtenus avec les systèmes « lithium-free » (partie 1.3.2), il nous a semblé plus pertinent de développer une microbatterie Li-ion. Une telle réalisation implique également qu'au moins l'un des deux matériaux d'électrode soit lithié, le choix de ce dernier étant dicté par le cahier des charges que la microbatterie doit remplir.

### 2.1. Cahier des charges imposé par STMicroelectronics

Le cahier des charges des microbatteries HiTemp que souhaite développer STMicroelectronics se divise en deux parties. La première concerne l'aspect fonctionnel des microbatteries (les spécifications du produit final : potentiel, capacité, etc.) et la seconde est relative à l'aspect technologique (compatibilité avec les procédés de réalisation et d'intégration du produit : solder-reflow par exemple).

Les principales spécifications fonctionnelles d'une microbatterie destinée à assurer l'alimentation de secours d'une horloge à temps réel sont détaillées dans le Tableau I - 4. Outre les caractéristiques intrinsèques du produit (performances électriques), les contraintes associées sont de natures environnementales (température, humidité et pression). Nous pouvons noter que le cahier des charges impose une capacité minimale dans une gamme de potentiel en rapport avec l'application. Comme déjà évoqué en conclusion de la partie 1.4, les tensions d'alimentation utilisées en microélectronique ont tendance à diminuer et se trouve aujourd'hui autour de 2-3 V. Les microbatteries doivent également avoir une durée de vie prédictible et comparable à celle des autres composants constituant le système final.

La partie relative à l'aspect technologique du cahier des charges concerne les contraintes que pourra subir une microbatterie au cours des différentes étapes postérieures à sa réalisation et qui sont destinées à la base aux composants électroniques (ex. assemblage en boîtiers classiques). La vie « fonctionnelle » d'un composant peut être découpée en deux grandes phases auxquelles les microbatteries seront également confrontées (Figure I - 12). Durant chacune de ces phases, le composant est soumis à des contraintes qui ont un effet direct ou indirect sur ses performances et sur sa durée de vie. Il est donc très important de bien anticiper les compatibilités du front-end avec le back-end<sup>3</sup> et l'intégration.

En ce qui concerne le back-end, on distingue trois étapes principales après la fabrication des microbatteries : l'amincissement des plaquettes sur lesquelles elles ont été réalisées (wafer de Si), la découpe des plaquettes afin d'obtenir des microbatteries unitaires et leur mise en boîtier. Le procédé d'amincissement est notamment composé d'une étape d'abrasion pouvant engendrer des contraintes mécaniques susceptibles de déformer la plaquette. La découpe s'effectue avec une scie sous air et avec projection d'eau (contraintes mécaniques et chimiques). La mise en boîtier s'effectue

---

<sup>3</sup> Front-end et back-end sont des termes génériques désignant respectivement l'ensemble des étapes initiales et finales nécessaires à la réalisation d'un composant électronique intégré en boîtier

par solder-reflow (1 à 3 reflows selon le type d'emballage). Enfin, la microbatterie doit pouvoir subir un court-circuit de 72 h afin de la protéger entre autres des décharges électrostatiques.

Pour ce qui est de l'intégration, il faut considérer des contraintes thermiques (solder-reflow) et électriques (court-circuit) provenant de l'assemblage dans le système final.

Produit-Application	Paramètres	Valeurs
Microbatterie compatible solder-reflow pour alimentation de secours d'une RTC (Real Time Clock)	Dimensions (mm)	8 x 8 <sub>max</sub> x 1
	Capacité minimale à T <sub>ambiante</sub> de 2,6 V à V <sub>cut off</sub>	>10μAh @1μA ; 5μAh @10μA
	Potentiel en fin de charge max	2,6 V
	V <sub>cut off</sub>	1,7 V
	Courant de décharge	0,5 μA à 100 μA
	Courant de charge	0,5 μA à 100 μA
	Pic de courant	Non
	Flexible	Non
	Rechargeable	Oui
	Nombre de cycles	300
	Seuil de capacité limite	80 % de Q <sub>initiale</sub>
	Profondeur de décharge	100 %
	Température de fonctionnement	-40°C à +85°C
	Humidité relative	85 %
	Pression	83 bar
Autodécharge	quelques % /an	
Durée de vie	5 ans	

Tableau I - 4 : Spécifications électriques et environnementales d'une microbatterie en fonction de son application (STMicroelectronics)

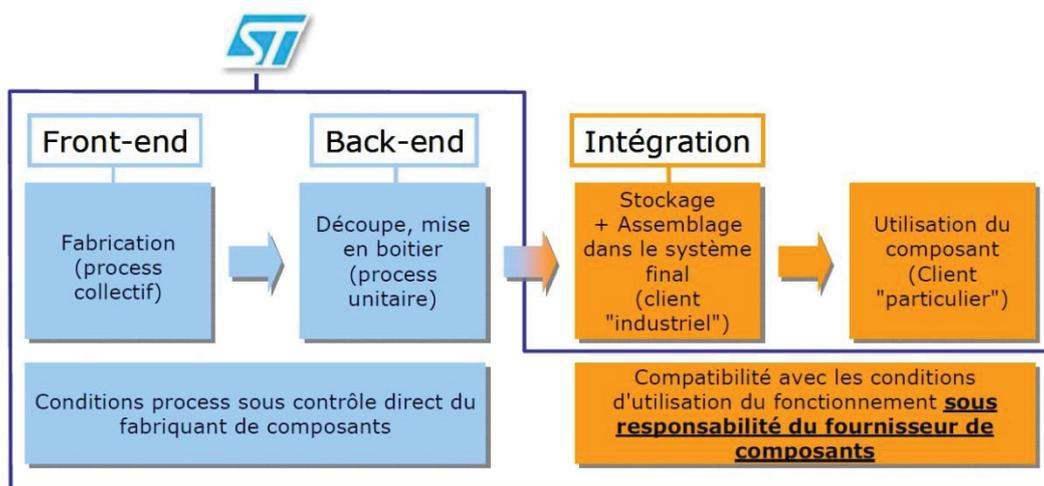


Figure I - 12 : Grandes étapes de la vie « fonctionnelle » d'un composant électronique (STMicroelectronics)

Pour résumer le cahier des charges des microbatteries, elles doivent donc respecter des spécifications techniques en rapport avec l'application (performances intrinsèques) et des

contraintes technologiques qui sont de nature mécanique, chimique et thermique (plusieurs solder-reflow). Notons tout de même que ces différentes contraintes ne s'appliquent pas forcément à chaque couche de matériau constituant l'empilement complet que représente une microbatterie. Les spécifications techniques s'appliquent majoritairement au choix des matériaux actifs (électrodes et électrolyte) alors que certaines contraintes technologiques comme la réactivité chimique avec l'eau ou la perméabilité ne s'appliquent qu'aux couches d'encapsulation. Par exemple, les matériaux actifs peuvent être sensibles (hygroscopiques) car l'encapsulation est là pour les protéger.

### **2.2. Stratégie mise en œuvre pour répondre au cahier des charges**

Un ensemble de matériaux permettant de réaliser une microbatterie en configuration Li-ion susceptible de pouvoir respecter le cahier des charges a été choisi. Toutefois, nous nous sommes principalement focalisés sur le choix d'un matériau d'électrode lithié, susceptible de répondre aux spécifications techniques imposées par STMicroelectronics. De plus, le choix des autres matériaux est plus aisé dans la mesure où il est basé sur la connaissance de l'état de l'art (électrolyte) et sur des résultats d'études en cours (matériau d'électrode à associer au matériau lithié et encapsulation).

Nous avons la possibilité de choisir indifféremment un matériau lithié d'électrode positive ou négative. Compte tenu des bornes de potentiel imposées, nous avons fait le choix d'utiliser un oxysulfure de titane (matériau bien connu dans notre laboratoire) qui, pour une utilisation en microbatterie Li-ion, devra être obtenu sous la forme de couches minces lithiées. Outre son potentiel de fonctionnement adapté, ce choix se justifie notamment par les résultats intéressants déjà obtenus par le CEA sur ce type de films minces élaborés selon un procédé en deux étapes. Nous aurions pu considérer d'autres matériaux d'électrode positive performants comme  $\text{LiCoO}_2$  mais ce dernier présente des inconvénients. Le premier est son potentiel de fonctionnement trop élevé (autour de 4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), même si ceci pourrait être compensé par l'utilisation d'un matériau d'électrode négative ayant un potentiel supérieur à 1 V. Le second est qu'un recuit à haute température après dépôt est nécessaire pour qu'il soit performant. Ceci implique diverses contraintes comme une incompatibilité avec certains substrats (polymère), avec la technologie « Above-IC » (positionnement des microbatteries en partie supérieure des circuits intégrés qui ne supportent pas les hautes températures) ou plus simplement l'ajout d'une étape supplémentaire dans le processus de réalisation. En configuration Li-ion, nous envisageons d'associer les dépôts d'oxysulfure de titane lithié avec un matériau alliable au lithium à bas potentiel, comme le silicium, en tant qu'électrode négative. La séparation des deux électrodes sera assurée par une couche de LiPON qui constituera notre électrolyte. Ces deux matériaux ne semblent pas poser de contraintes particulières et devraient ainsi nous permettre de respecter le cahier des charges établi.

A ce jour, un seul procédé de réalisation de couches minces de TiOS lithié ( $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ ) est mentionné dans la littérature. Il s'agit de celui mis au point et breveté par le CEA-LITEN qui l'utilise actuellement pour réaliser des microbatteries dans le cadre de la collaboration avec STMicroelectronics [111]. Cette technologie peut être décrite comme une lithiation post-dépôt de couches de TiOS. Elle consiste dans un premier temps, à réaliser des dépôts de TiOS par pulvérisation réactive à partir d'une cible de titane métallique sous atmosphère de  $\text{H}_2\text{S}$ . Puis dans un deuxième

temps, à déposer une couche de lithium métallique par évaporation thermique à la surface du TiOS. La diffusion du lithium dans l'oxysulfure de titane se fait alors soit à température ambiante, soit par traitement thermique à une température comprise entre 100 et 300°C sous atmosphère inerte. Une variante de cette méthode consiste à réaliser un empilement multicouche de TiOS et de lithium métallique afin de faciliter la diffusion de ce dernier. En fonction de l'épaisseur totale désirée, l'empilement peut compter jusqu'à une trentaine de couches de chaque composé qui doivent alors être relativement fines. Si besoin, un recuit peut également être réalisé sur l'ensemble de l'empilement. Il faut cependant noter que cette variante présente un intérêt limité d'un point de vue industriel compte tenu de sa difficulté de réalisation.

Les avantages et les inconvénients de la méthode utilisée par le CEA ont été étudiés (Tableau I - 5). A première vue son principe est relativement simple et facile à mettre en œuvre (sans multicouche et/ou traitement thermique). Par ailleurs, ce procédé est également susceptible de s'appliquer à d'autres types de matériaux d'électrode (positive ou négative) qui ne sont pas lithiés à l'origine. En revanche, les premiers retours d'expérience montrent quelques limitations comme une mauvaise reproductibilité. De plus, le contrôle de l'épaisseur de chaque couche n'est pas aisée, surtout lorsque la surface de dépôt est grande. A cela s'ajoute également l'état de surface rugueux du TiOS préparé par PVD réactive qui ne favorise pas non plus la diffusion homogène du lithium. Enfin, le lithium métallique étant très réactif, une interphase est susceptible de se former à l'interface électrode/électrolyte (LiPON) comme le montre la Figure I - 13.

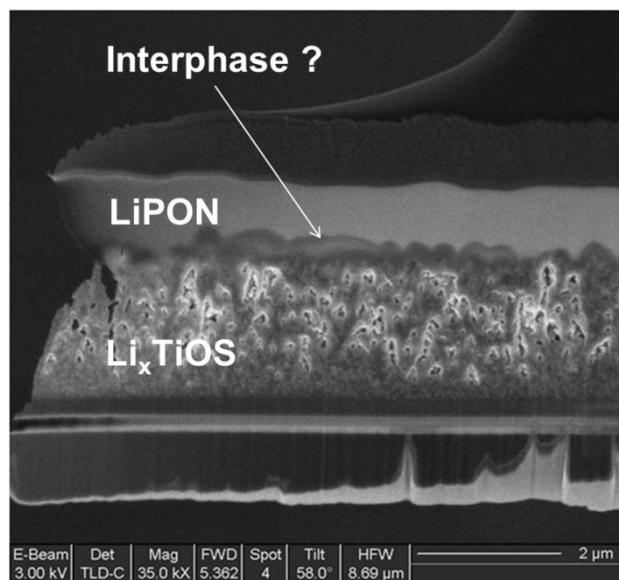


Figure I - 13 : Image MEB de la section d'une microbatterie Li-ion dont l'électrode positive de TiOS lithié a été réalisée par lithiation post-dépôt (projet ANR EFiMi)

Procédé de réalisation	Avantages	Inconvénients
Lithiation post-dépôt de couches de TiOS (réalisées par PVD réactive)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Principe simple (sans multicouche)</li> <li>• Taux de lithiation des couches modulable à condition de bien maîtriser les épaisseurs et l'homogénéité en surface</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reproductibilité/contrôle du procédé difficile : épaisseur de chaque couche doit être maîtrisée et régulière</li> <li>• Formation possible d'impuretés (forte réactivité du Li métal)</li> <li>• Temps de diffusion du Li dans le TiOS (24 h minimum)</li> <li>• Utilisation de 2 techniques de dépôt différentes</li> <li>• Mise en œuvre complexe (avec multicouche ou recuit)</li> <li>• Gestion H<sub>2</sub>S (sécurité)</li> </ul>
Pulvérisation d'un sulfure de titane lithié à l'état massif	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rapide : dépôt direct de TiOS lithié en 1 étape</li> <li>• Simple : 1 seule technique de dépôt = PVD</li> <li>• Sûr : pas de H<sub>2</sub>S (gaz dangereux) ou de Li métal</li> <li>• Modulable : possibilité de modifier la composition de la cible et donc des couches</li> <li>• Innovant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réalisation de la cible en atmosphère inerte</li> <li>• Protection nécessaire de la cible lors d'une mise à l'air de la machine de dépôt (capotage) : installation cible, maintenance machine</li> </ul>

Tableau I - 5 : Avantages et inconvénients de procédés de réalisation de couches minces de Li<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>S<sub>z</sub>

Afin de permettre une meilleure reproductibilité d'obtention de couches minces de Li<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, nous avons choisi, dans le cadre de cette thèse, d'utiliser un nouveau procédé en une seule étape de dépôt. Il consiste à synthétiser le matériau lithié et réduit à l'état massif pour le déposer par la suite en couches minces par pulvérisation cathodique. La lithiation chimique de sulfure de titane à l'état massif est connue et peut être réalisée par différentes méthodes afin d'obtenir des composés tels que LiTiS<sub>2</sub> ou Li<sub>3</sub>TiS<sub>3</sub> dont les capacités volumiques théoriques sont respectivement de 73 et 150 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup>.

Au-delà d'une amélioration envisagée de la reproductibilité, ce procédé innovant présente de nombreux intérêts en termes de rapidité, simplicité, sécurité et modularité (Tableau I - 5). En revanche, il s'agit dans un premier temps de démontrer la faisabilité de la méthode. Et dans un deuxième temps d'envisager le transfert industriel du procédé si ce dernier s'avère intéressant.

## Conclusion

Les microbatteries au lithium fonctionnent sur le même principe que les accumulateurs classiques mais possèdent certaines spécificités liées à leur mode de fabrication faisant intervenir des techniques de dépôt de couches minces, et à l'utilisation d'un électrolyte solide qui garantit une faible autodécharge et une bonne sécurité de l'ensemble tout solide. Les recherches académiques sur les microbatteries ont débuté dans les années 1980. Les principaux matériaux d'électrode positive sont des oxydes ou des oxysulfures de métaux de transition ( $\text{TiO}_y\text{S}_z$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), le lithium métallique ou des matériaux alliés au lithium (Si, Sn, Ge) sont utilisés en tant qu'électrode négative et des verres inorganiques conducteurs des ions lithium (LiPON) comme électrolyte. Aujourd'hui, les microbatteries sont dans une phase de pré-industrialisation, certains industriels (notamment des start-ups américaines) les commercialisent déjà à petite échelle alors que d'autres acteurs (STMicroelectronics) s'engagent pleinement sur le sujet via des projets de recherche et développement. Afin de pouvoir considérer la microbatterie comme n'importe quel composant électronique et envisager leur intégration dans des dispositifs de microélectronique, il est impératif que ces dernières soient compatibles avec le solder-reflow. Pour cela, nous avons fait le choix d'éliminer le lithium métallique et d'envisager la réalisation de microbatteries Li-ion. Dans cette optique, notre étude s'intéresse à la réalisation d'électrodes lithiées compatibles avec cette technologie. Le cahier des charges imposé par l'industriel a guidé notre choix de matériau d'électrode vers un oxysulfure de titane lithié. Enfin, l'unique procédé de réalisation de couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  reporté dans la littérature présentant des problèmes de reproductibilité, nous avons proposé un procédé en une seule étape de dépôt. Celui-ci sera mis en œuvre au cours de notre étude et consiste tout d'abord à synthétiser des sulfures de titane lithiés à l'état massif puis à les déposer en couches minces par pulvérisation cathodique.

## Références

- [1] M. Martin, A. Levasseur, B. Pecquenard, P. Vinatier, R. Salot, and F. Le Cras, "Microbatteries Microsources d'énergie en couches minces," *Techniques de l'ingénieur Chimie verte et nouvelle gestion de l'énergie*, vol. TIB494DUO, no. d3342, 2013.
- [2] R. Salot, S. Martin, S. Oukassi, M. Bedjaoui, and J. Ubrig, "Microbattery technology overview and associated multilayer encapsulation process," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 3, pp. S54–S57, 2009.
- [3] S. Oukassi, "Développement de microsources d'énergie pour l'alimentation de micro-systèmes radio-fréquence," Thèse, Université Paris XII, 2008.
- [4] W. C. West, J. F. Whitacre, V. White, and B. V. Ratnakumar, "Fabrication and testing of all solid-state microscale lithium batteries for microspacecraft applications," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 12, no. 1, p. 58, 2002.
- [5] J. F. Whitacre, W. C. West, and B. V. Ratnakumar, "A combinatorial study of  $\text{Li}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_4$  cathode materials using microfabricated solid-state electrochemical cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 12, pp. A1676–A1683, 2003.
- [6] M. Koo, K.-I. Park, S. H. Lee, M. Suh, D. Y. Jeon, J. W. Choi, K. Kang, and K. J. Lee, "Bendable inorganic thin-film battery for fully flexible electronic systems," *Nano Letters*, vol. 12, no. 9, pp. 4810–4816, 2012.
- [7] B. Neudecker, R. Zuhr, and J. Bates, "Lithium silicon tin oxynitride ( $\text{Li}_y\text{SiTON}$ ): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics," *Journal of Power Sources*, vol. 81–82, pp. 27–32, 1999.
- [8] 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, Part 2, pp. 1445–1448, 1983.
- [9] M. S. Whittingham, "Electrointercalation in transition-metal disulphides," *Journal of the chemical society, Chemical communications*, no. 9, pp. 328–329, 1974.
- [10] K. Kanehori, Y. Ito, F. Kirino, K. Miyauchi, and T. Kudo, "Titanium disulfide films fabricated by plasma CVD," *Solid State Ionics*, vol. 18–19, Part 2, pp. 818–822, 1986.
- [11] G. Meunier, "Positive electrode material based on titanium oxysulphide for electrochemical generator and method for making same," WO Patent 48467, 1998.
- [12] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, "New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries," *Materials Science and Engineering*, vol. B3, no. 1-2, pp. 19–23, 1989.
- [13] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, "New amorphous titanium oxysulfides obtained in the form of thin films," *Thin Solid Films*, vol. 205, no. 2, pp. 213–217, 1991.
- [14] D. Zehnder, C. Deshpandey, B. Dunn, and R. Bunshah, "Transport properties of thin film  $\text{TiS}_2$  produced by are," *Solid State Ionics*, vol. 18-19, Part 2, pp. 813–817, 1986.

- [15] M. H. Lindic, "Etude des mécanismes d'insertion du lithium dans les couches minces amorphes d'oxysulfures de titane pour une utilisation dans les microbatteries au lithium," Thèse, Université Bordeaux I, 2003.
- [16] G. Huertas, "Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium," Thèse, Université Bordeaux I, 2006.
- [17] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. L. Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont, and D. Guy-Bouyssou, "Characterization of all-solid-state Li/LiPONB/TiOS microbatteries produced at the pilot scale," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10289–10296, 2011.
- [18] E. Schmidt, "Elaboration et caractérisation de couches minces amorphes d'oxysulfures de molybdène utilisables comme électrode positive dans des générateurs électrochimiques," Thèse, Université Bordeaux I, 1993.
- [19] E. Schmidt, C. Sourisseau, G. Meunier, and A. Levasseur, "Amorphous molybdenum oxysulfide thin films and their physical characterization," *Thin Solid Films*, vol. 260, no. 1, pp. 21–25, 1995.
- [20] I. Martin-Litas, "Etude de couches minces d'oxysulfures de tungstène utilisables comme matériau d'électrode positive dans des microaccumulateurs au lithium," Thèse, Université Bordeaux I, 2000.
- [21] E. Schmidt, G. Meunier, and A. Levasseur, "Electrochemical properties of new amorphous molybdenum oxysulfide thin films," *Solid State Ionics*, vol. 76, no. 3-4, pp. 243–247, 1995.
- [22] A. Levasseur, E. Schmidt, G. Meunier, D. Gonbeau, L. Benoist, and G. Pfister-Guillouzo, "New amorphous molybdenum oxysulfide thin films their characterization and their electrochemical properties," *Journal of Power Sources*, vol. 54, no. 2, pp. 352–355, 1995, proceedings of the Seventh International Meeting on Lithium Batteries.
- [23] I. Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, J. Dupin, and D. Gonbeau, "Promising thin films ( $\text{WO}_{1.05}\text{S}_2$  and  $\text{WO}_{1.35}\text{S}_{2.2}$ ) as positive electrode materials in microbatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 545–547, 2001, proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries.
- [24] J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, and X. Yu, "Thin-film rechargeable lithium batteries," in *Proceedings of the Symposium on the Science of Advanced Batteries*, Cleveland, Ohio, Nov. 1993.
- [25] A. Gies, "Synthèse et caractérisation de couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopé ou non pour une utilisation dans des microbatteries au lithium," Thèse, Université Bordeaux I, 2005.
- [26] C. Navone, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, and R. Salot, "Sputtered crystalline  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin films for all-solid-state lithium microbatteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, no. 9, pp. A763–A767, 2009.
- [27] C. Navone, S. Tintignac, J. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, and R. Salot, "Electrochemical behaviour of sputtered c- $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{LiCoO}_2$  thin films for solid state lithium microbatteries," *Solid*

- State Ionics*, vol. 192, no. 1, pp. 343–346, 2011, proceedings of the 17th International Conference on Solid State Ionics.
- [28] J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. Yu, and R. A. Zuhr, "Thin-film rechargeable lithium batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 54, pp. 58–62, 1995.
- [29] A. Gies, B. Pecquenard, A. Benayad, H. Martinez, D. Gonbeau, H. Fuess, and A. Levasseur, "Effect of silver co-sputtering on  $V_2O_5$  thin films for lithium microbatteries," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7271–7281, 2008.
- [30] B. Pecquenard, A. Levasseur, and A. Gies, "Iron-doped vanadium (V) oxides," U.S. Patent 0020702 A1, Jan 27, 2011.
- [31] S. Tintignac, "Etude structurale et électrochimique de films de  $LiCoO_2$  préparés par pulvérisation cathodique : application aux microaccumulateurs tout solide," Thèse, Université Paris-est, 2008.
- [32] C.-L. Liao, Y.-H. Lee, and K.-Z. Fung, "The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered  $LiCoO_2$  thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 436, pp. 303–308, 2007.
- [33] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, "Thin-film lithium and lithium-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1-4, pp. 33–45, 2000.
- [34] F. M. Alamgir, E. Strauss, M. denBoer, S. Greenbaum, J. F. Whitacre, C.-C. Kao, and S. Neih, " $LiCoO_2$  thin-film batteries-structural changes and charge compensation," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 5, pp. A845–A849, 2005.
- [35] N. J. Dudney, "Solid-state thin-film rechargeable batteries," *Materials Science and Engineering B*, vol. 116, pp. 245–249, 2005.
- [36] X. Zhu, Z. Guo, G. Du, P. Zhang, and H. Liu, " $LiCoO_2$  cathode thin film fabricated by RF sputtering for lithium ion microbatteries," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 11, pp. 1710–1714, 2010.
- [37] H.-K. Kim, T.-Y. Seong, and Y.-S. Yoon, "Fabrication of a thin film battery using a rapid-thermal-annealed  $LiNiO_2$  cathode," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 5, no. 11, pp. A252–A255, 2002.
- [38] H.-K. Kim, T.-Y. Seong, and Y. S. Yoon, "Characteristics of rapid-thermal-annealed  $LiNi_{1-x}Co_xO_2$  cathode films for all-solid-state rechargeable thin film microbatteries," *Thin Solid Films*, vol. 447-448, pp. 619–625, 2004.
- [39] J. Smits, G. Kucinskis, G. Bajars, and J. Kleperis, "Structure and electrochemical characteristics of  $LiFePO_4$  as cathode material for lithium-ion batteries," *Latvian journal of physics and technical sciences*, vol. 2, pp. 27–31, 2011.
- [40] F. Sauvage, E. Baudrin, M. Morcrette, and J.-M. Tarascon, "Pulsed laser deposition and electrochemical properties of  $LiFePO_4$  thin films," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 1, pp. A15–A18, 2004.

- [41] W. C. West, J. F. Whitacre, and B. V. Ratnakumar, "Radio frequency magnetron-sputtered  $\text{LiCoPO}_4$  cathodes for 4.8 V thin-film batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 12, pp. A1660–A1666, 2003.
- [42] C.-L. Li and Z.-W. Fu, "Electrochemical characterization of amorphous  $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$  thin films as positive electrodes for rechargeable lithium batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 22, pp. 6434–6443, 2008.
- [43] J. Bates, G. Gruzalski, N. Dudney, C. Luck, and X. Yu, in *Proc. 8th Electronic Materials and Processing Congress*, San José, California, 1993.
- [44] R. A. Huggins, "Lithium alloy negative electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 13–19, 1999.
- [45] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edstro, J.-C. Jumas, and J.-M. Tarascon, "Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for li-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 36, pp. 3759–3772, 2007.
- [46] I.-S. Kim, J. T. Vaughey, and O. Auciello, "Thin-film  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  electrodes: Synthesis, properties, and current collector interactions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, no. 6, pp. A448–A451, 2008.
- [47] C.-M. Hwang and J.-W. Park, "Investigation of Si–M (M = Mo, Ti, or V) negative electrodes fabricated using RF/DC magnetron sputtering for lithium ion batteries," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. S439–S446, 2010.
- [48] H. Pan, J. Zhang, Y. Chen, X. Zhuo, and Y. Yang, "In-situ dilatometric study of Metal/Si multilayer film electrodes," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 2, pp. 778–783, 2010, special Section: Romanian Conference on Advanced Materials 2009.
- [49] S.-W. Song, K. A. Striebel, X. Song, and E. J. Cairns, "Amorphous and nanocrystalline  $\text{Mg}_2\text{Si}$  thin-film electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 110–112, 2003, selected papers presented at the 11th International Meeting on Lithium Batteries.
- [50] 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, no. 7, pp. 544–548, 2003.
- [51] Y.-L. Kim, H.-Y. Lee, S.-W. Jang, S.-H. Lim, S.-J. Lee, H.-K. Baik, Y.-S. Yoon, and S.-M. Lee, "Electrochemical characteristics of Co-Si alloy and multilayer films as anodes for lithium ion microbatteries," *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 18, pp. 2593–2597, 2003.
- [52] S.-J. Lee, H.-Y. Lee, H.-K. Baik, and S.-M. Lee, "Si-Zr alloy thin-film anodes for microbatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 113–116, 2003, selected papers presented at the 11th International Meeting on Lithium Batteries.
- [53] S.-J. Lee, H.-Y. Lee, Y. Park, H.-K. Baik, and S.-M. Lee, "Si (-Zr)/Ag multilayer thin-film anodes for microbatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 119-21, pp. 117–120, 2003, selected papers presented at the 11th International Meeting on Lithium Batteries.

- [54] 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, no. 1, pp. 32–35, 2003.
- [55] W. Lee, H. Son, H. Moon, Y. Kim, S. Sung, J. Kim, J. Lee, and J. Park, "Stoichiometry dependence of electrochemical performance of thin-film SnO<sub>x</sub> microbattery anodes deposited by radio frequency magnetron sputtering," *Journal of Power Sources*, vol. 89, no. 1, pp. 102–105, 2000.
- [56] S. Nam, Y. Yoon, W. Cho, B. Cho, H. Chun, and K. Yun, "Enhancement of thin film tin oxide negative electrodes for lithium batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 3, no. 1, pp. 6–10, 2001.
- [57] N. Kuwata, J. Kawamura, K. Toribami, T. Hattori, and N. Sata, "Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition," *Electrochemistry Communications*, vol. 6, no. 4, pp. 417–421, 2004.
- [58] C. Branci, N. Benjelloun, J. Sarradin, and M. Ribes, "Vitreous tin oxide-based thin film electrodes for Li-ion micro-batteries," *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1-4, pp. 169–174, 2000, proceedings of the 12th International Conference on Solid State.
- [59] Y. Kim, W. Lee, H.-S. Moon, K. Ji, S. Seong, and J.-W. Park, "Effect of si addition to thin-film SnO<sub>2</sub> microbattery anodes on cycling performance," *Journal of Power Sources*, vol. 101, no. 2, pp. 253–258, 2001.
- [60] J. J. Lee, S. H. Kim, S. H. Jee, Y. S. Yoon, W. I. Cho, S. J. Yoon, J. W. Choi, and S.-C. Nam, "Characteristics of Sn/Li<sub>2</sub>O multilayer composite anode for thin film microbattery," *Journal of Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 434–438, 2008.
- [61] K. Park, Y. Park, M. Kim, J. Son, H. Kim, and S. Kim, "Characteristics of tin nitride thin-film negative electrode for thin-film microbattery," *Journal of Power Sources*, vol. 103, no. 1, pp. 67–71, 2001.
- [62] V. Phan, B. Pecquenard, F. Le Cras, P. Bouillon, and C. Delmas, "Abstract n°677," in *214 th ECS meeting*, Honolulu, 2008.
- [63] M. V. V. Reddy, "Etude de couches minces de type LiNiVO<sub>4</sub> utilisables en tant qu'électrode négative dans des microbatteries au lithium," Thèse, Université Bordeaux I, 2003.
- [64] M. Reddy, C. Wannek, B. Pecquenard, P. Vinatier, and A. Levasseur, "LiNiVO<sub>4</sub> - promising thin films for use as anode material in microbatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 101–105, 2003, selected papers presented at the 11th International Meeting on Lithium Batteries.
- [65] C.-L. Wang, Y. C. Liao, F. C. Hsu, N. H. Tai, and M. K. Wu, "Preparation and characterization of thin film Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> electrodes by magnetron sputtering," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 4, pp. A653–A657, 2005.
- [66] M. Duclot and J.-L. Souquet, "Glassy materials for lithium batteries: electrochemical properties and devices performances," *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 610–615, 2001, proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries.

- [67] A. Levasseur, R. Olazcuaga, M. Kbala, M. Zahir, and P. Hagemuller, "Synthèse et propriétés électriques de nouveaux verres soufrés de conductivité ionique élevée," *C. R. Acad. Sc.*, vol. 293, pp. 563–565, 1981.
- [68] H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagemuller, "Preparation and ionic conductivity of new  $B_2S_3$ - $Li_2S$ - $LiI$  glasses," *Materials Research Bulletin*, vol. 18, no. 2, pp. 189–193, 1983.
- [69] A. Levasseur, M. Menetrier, R. Dormoy, and G. Meunier, "Solid state microbatteries," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 3, no. 1-2, pp. 5–12, 1989.
- [70] H. Unuma, K. Komori, and S. Sakka, "Electrical conductivity and chemical durability in alkali-silicate oxynitride glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 95-96, Part 2, pp. 913–920, 1987.
- [71] J. Bates, N. Dudney, G. Gruzalski, R. Zuhr, A. Choudhury, C. Luck, and J. Robertson, "Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films," *Solid State Ionics*, vol. 53-56, pp. 647–654, 1992.
- [72] X. Yu, J. B. Bates, J. G. E. Jellison, and F. X. Hart, "A stable thin-film lithium electrolyte: Lithium phosphorus oxynitride," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 2, pp. 524–532, 1997.
- [73] 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," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 10, pp. 3203–3213, 1996.
- [74] S.-H. Lee, P. Liu, C. E. Tracy, and D. K. Benson, "All-solid-state rocking chair lithium battery on a flexible Al substrate," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 2, no. 9, pp. 425–427, 1999.
- [75] 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, no. 3-4, pp. 257–261, 2006.
- [76] C. S. Nimisha, K. Y. Rao, G. Venkatesh, G. M. Rao, and N. Munichandraiah, "Sputter deposited LiPON thin films from powder target as electrolyte for thin film battery applications," *Thin Solid Films*, 2011.
- [77] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, and A. Levasseur, "Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance," *Solid State Ionics*, vol. 186, no. 1, pp. 29–36, 2011.
- [78] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, and A. Levasseur, "Thorough study of the local structure of LiPON thin films to better understand the influence of a solder-reflow type thermal treatment on their performances," *Solid State Ionics*, vol. 206, pp. 72–77, 2012.
- [79] C. Nimisha, G. M. Rao, N. Munichandraiah, G. Natarajan, and D. C. Cameron, "Chemical and microstructural modifications in LiPON thin films exposed to atmospheric humidity," *Solid State Ionics*, 2011.
- [80] 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, no. 1-2, pp. 51–59, 2003.

- [81] 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, no. 1, pp. 61–64, 2003.
- [82] K.-H. Joo, H.-J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur, "Lithium ion conducting lithium sulfur oxynitride thin film," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 8, pp. A256–A258, 2004.
- [83] J. B. Bates and N. J. Dudney, "Method of making an electrolyte for an electrochemical cell," U.S. Patent 5512147, 1996.
- [84] J. Bates, N. Dudney, G. Gruzalski, R. Zuhr, A. Choudhury, C. Luck, and J. Robertson, "Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 43, no. 1-3, pp. 103–110, 1993, this volume contains the Proceedings of the 6th International Meeting on Lithium Batteries.
- [85] J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, and X. Yu, "Rechargeable thin-film lithium batteries," in *Proceedings of 3rd Annual International Conference & Exposition on Surface Mount Technology*, San Jose, California, Sep. 1993.
- [86] J. B. Bates and N. J. Dudney, "Thin-film rechargeable lithium batteries for implantable devices," in *Proceedings*, Atlanta, Georgia, May 1997.
- [87] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, and J. B. Bates, "Lithium-free thin film battery with in situ plated Li anode," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 2, pp. 517–523, 2000.
- [88] Y.-N. Zhou, M.-Z. Xue, and Z.-W. Fu, "Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 234, pp. 310–332, 2013.
- [89] Front Edge Technology website. [Online]. Available: <http://www.frontedgetechnology.com>
- [90] Cymbet website. [Online]. Available: <http://www.cymbet.com/>
- [91] Excellatron website. [Online]. Available: <http://www.excellatron.com/index.htm>
- [92] Infinite Power Solutions website. [Online]. Available: <http://www.infinitepowersolutions.com/>
- [93] Oak Ridge Micro-Energy website. [Online]. Available: <http://www.oakridgemicro.com>
- [94] Edgar Online (société publique américaine spécialisée dans les données financières). [Online]. Available: [http://yahoo.brand.edgar-online.com/EFX\\_dll/-EDGARpro.dll?FetchFilingHtmlSection1?SectionID=6543870-7089-34034&SessionID=ADoWHSCk0tnLkA7](http://yahoo.brand.edgar-online.com/EFX_dll/-EDGARpro.dll?FetchFilingHtmlSection1?SectionID=6543870-7089-34034&SessionID=ADoWHSCk0tnLkA7)
- [95] J. B. Bates, "Long life thin film battery and method therefor," U.S. Patent 0003492 A1, 2008.
- [96] J. B. Bates, "Thin film battery and electrolyte therefor," U.S. Patent 6818356 B1, 2004.
- [97] (2009) STMicroelectronics conforte son savoir-faire dans les microbatteries. Industrie et technologies. [Online]. Available: <http://www.industrie-techno.com/stmicroelectronics-conforte-son-savoir-faire-dans-les-micro-batteries.8108>
- [98] ST website. [Online]. Available: [http://www.st.com/web/catalog/sense\\_power/FM142/CL848/-SC1107](http://www.st.com/web/catalog/sense_power/FM142/CL848/-SC1107)

- [99] (2012) MELIES - Dossier de presse. [Online]. Available: <http://www.s2e2.fr/fr/actualites/melies-une-nouvelle-solution-denergie>
- [100] Investissements d'avenir : Tours 2015. [Online]. Available: <http://investissement-avenir.gouvernement.fr/>
- [101] CEA website. [Online]. Available: [http://www-liten.cea.fr/fr/activites\\_rd/mmbat\\_02.htm](http://www-liten.cea.fr/fr/activites_rd/mmbat_02.htm)
- [102] HEF website. [Online]. Available: <http://www.hef-group.com/>
- [103] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, "Composite element comprising a titanium chalcogen or oxychalcogen layer, suitable in particular for use as a positive electrode in a thin-layer fuel cell," WO Patent 005387 A1, May, 1990.
- [104] J. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, G. Meunier, and P. Vinatier, "Microgénérateurs - Micropiles et microbatteries," *Techniques de l'Ingénieur*, 1998.
- [105] M. Martin and F. Faverjon, "A multilayer semi-industrial vacuum deposition equipment for producing ultrathin batteries," *Thin Solid Films*, vol. 398-399, pp. 572–574, 2001, proceedings of the 28th International Conference on Metallurgic Coatings and Thin Films.
- [106] *Nouvelles voies dans les accumulateurs lithium et les électrolytes de batteries*, CLEFS CEA N°50-51, Hiver 2004-2005.
- [107] GS NanoTech website. [Online]. Available: <http://www.gsnanotech.co.kr/>
- [108] R. Das. (2011, Feb) Thin film rechargeable batteries from Korea. Energy Harvesting journal. [Online]. Available: <http://www.energyharvestingjournal.com/articles/thin-film-rechargeable-batteries-from-korea-00003130.asp?sessionid=1>
- [109] M. Nathan, "Microbattery technologies for miniaturized implantable medical devices," *Current Pharmaceutical Biotechnology*, vol. 11, no. 4, pp. 404–410, 2010.
- [110] NanoMarkets website. [Online]. Available: <http://nanomarkets.net/>
- [111] R. Salot, B. Laforgue, and H. Boucher, "Procédé de fabrication d'une électrode lithiée, électrode lithiée susceptible d'être obtenue par ce procédé et utilisations," France Patent 2 873 854, 2006.

# Chapitre II : Synthèse et caractérisation physico-chimique de sulfures de titane lithiés à l'état massif

---

## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>49</b>
<b>1. Etude bibliographique sur la synthèse de sulfures de titane lithiés .....</b>	<b>49</b>
1.1. Généralités sur l'insertion du lithium dans $\text{TiS}_2$ et $\text{TiS}_3$ .....	49
1.2. Les différentes voies de synthèse.....	53
<b>2. Synthèse et caractérisation de sulfures de titane lithiés préparés par voie liquide .....</b>	<b>56</b>
2.1. $\text{LiTiS}_2$ synthétisé par réaction avec le n-butyllithium .....	57
2.1.1. Synthèse .....	57
2.1.2. Analyse chimique.....	58
2.1.3. Analyse structurale .....	60
2.1.4. Analyse morphologique.....	62
2.1.5. Analyse thermique .....	63
2.2. « $\text{Li}_3\text{TiS}_3$ » synthétisé par réaction avec le n-butyllithium .....	66
2.2.1. Synthèse .....	66
2.2.2. Analyse chimique.....	67
2.2.3. Analyse structurale .....	67
2.2.4. Analyse morphologique.....	68
2.2.5. Analyse thermique .....	68
2.3. Conclusion sur les synthèses effectuées par voie liquide .....	69
<b>3. Synthèse et caractérisation de sulfures de titane lithiés par réaction à l'état solide .....</b>	<b>70</b>
3.1. Optimisation des conditions de synthèse de $\text{LiTiS}_2$ par réaction à l'état solide.....	70
3.1.1. Synthèse .....	70
3.1.2. Analyse structurale .....	71

3.1.3.	Analyse chimique.....	74
3.1.4.	Analyse morphologique.....	74
3.2.	Autres compositions envisageables par réaction à l'état solide .....	75
3.2.1.	Etude du diagramme de phase $TiS_2-Li_2S-Ti$ .....	75
3.2.2.	Optimisation des conditions de synthèse de « $Li_2TiS_3$ ».....	77
3.2.2.1.	Synthèse .....	77
3.2.2.2.	Analyses structurales ex situ et in situ .....	77
3.2.2.3.	Analyse thermique par DSC du mélange $Li_2S + TiS_2$ (1:1) .....	80
3.2.2.4.	Analyse morphologique.....	80
3.3.	Conclusion sur les synthèses par réaction à l'état solide .....	81
	<b>Conclusion.....</b>	<b>82</b>
	<b>Références .....</b>	<b>83</b>

## Introduction

Dans ce chapitre, sont présentées les différentes synthèses de sulfures de titane lithiés à l'état massif réalisées lors de notre étude, ainsi que les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux méthodes de synthèse qui ont été utilisées par le passé pour préparer de tels composés. Tout d'abord, une revue bibliographique décrivant quelques généralités (aspects thermodynamique et structural) sur la lithiation de sulfures de titane tels que  $\text{TiS}_2$  et  $\text{TiS}_3$  a été réalisée. Puis, en s'appuyant sur les différents procédés de synthèse de chalcogénures de métaux de transition intercalés par un métal alcalin mentionnés dans la littérature, deux méthodes ont été sélectionnées. Il s'agit d'une technique classique de lithiation chimique en solution à partir du n-butyllithium et d'une synthèse par réaction à l'état solide. Dans un deuxième temps, les sulfures de titane lithiés préparés par les deux voies de synthèse ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique approfondie, tant du point de vue de leur composition, de leur morphologie et de leur structure que du point de vue de leur stabilité thermique.

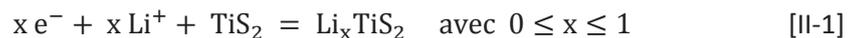
### 1. Etude bibliographique sur la synthèse de sulfures de titane lithiés

La synthèse des sulfures de titane lithiés résulte d'un phénomène d'insertion. Le lithium, comme d'autres métaux alcalins, peut s'insérer de façon réversible entre les feuillets d'un matériau hôte cristallisé sans changement majeur de sa structure (légère modification de la distance interfeuillets, plissements des feuillets par exemple). L'insertion de métaux alcalins tels que le lithium dans le graphite est connue depuis 1926 [1]. L'insertion du lithium dans les dichalcogénures de métaux de transition a été mentionnée pour la première fois par Rudorff et Sick en 1959 [2-4].

#### 1.1. Généralités sur l'insertion du lithium dans $\text{TiS}_2$ et $\text{TiS}_3$

Dans les années 1970, de nombreuses recherches ont été menées sur l'insertion du lithium dans les dichalcogénures et trichalcogénures de métaux de transition tels que  $\text{TiS}_2$  et  $\text{TiS}_3$ , par Whittingham et coll. aux Etats-Unis au sein du laboratoire de recherche d'Exxon [5] et en France, par Rouxel et coll. à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) [6, 7].

En ce qui concerne  $\text{TiS}_2$ , les recherches ont montré que l'insertion du lithium dans ce matériau se déroule selon une réaction parfaitement réversible [II-1]. Une solution solide  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  est obtenue sur une large gamme de composition avec  $0 \leq x \leq 1$ .



D'un point de vue thermodynamique, l'insertion du lithium dans  $\text{TiS}_2$  est favorable avec une énergie libre de réaction de  $-206 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [5]. De plus, le matériau  $\text{LiTiS}_2$  formé est stable si l'on compare son enthalpie de formation égale à  $-617,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  avec celle correspondant à la réaction alternative suivante [8] :



D'un point de vue structural, la lithiation de  $\text{TiS}_2$  se fait par insertion du lithium entre les feuillets de la structure lamellaire. La structure de  $\text{TiS}_2$  est du type  $\text{CdI}_2$  et appartient au groupe d'espace  $\text{P-3m1}$  [9]. Elle peut être décrite par un empilement de « sandwichs » chacun constitués d'un arrangement hexagonal compact d'atomes selon l'enchaînement suivant : S-Ti-S (une couche d'atomes de titane entre deux d'atomes de soufre). La coordination des atomes de titane est de symétrie octaédrique quasi parfaite (légèrement distordue le long de l'axe  $c$ ). Ainsi, la structure de  $\text{TiS}_2$  peut être représentée sous la forme d'un empilement de feuillets constitués d'octaèdres  $[\text{TiS}_6]$  partageant des arêtes, ces derniers étant perpendiculaires à l'axe  $c$ . Ils sont reliés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals. Selon une certaine nomenclature, la structure précédemment décrite de  $\text{TiS}_2$  est désignée par le préfixe 1T indiquant la symétrie trigonale de la structure et la présence d'un seul feuillet  $\text{TiS}_2$  dans la maille (Figure II - 1). Elle correspond à un empilement de couches compactes AbC AbC, où les lettres capitales représentent les couches de soufre, les minuscules correspondant au métal.

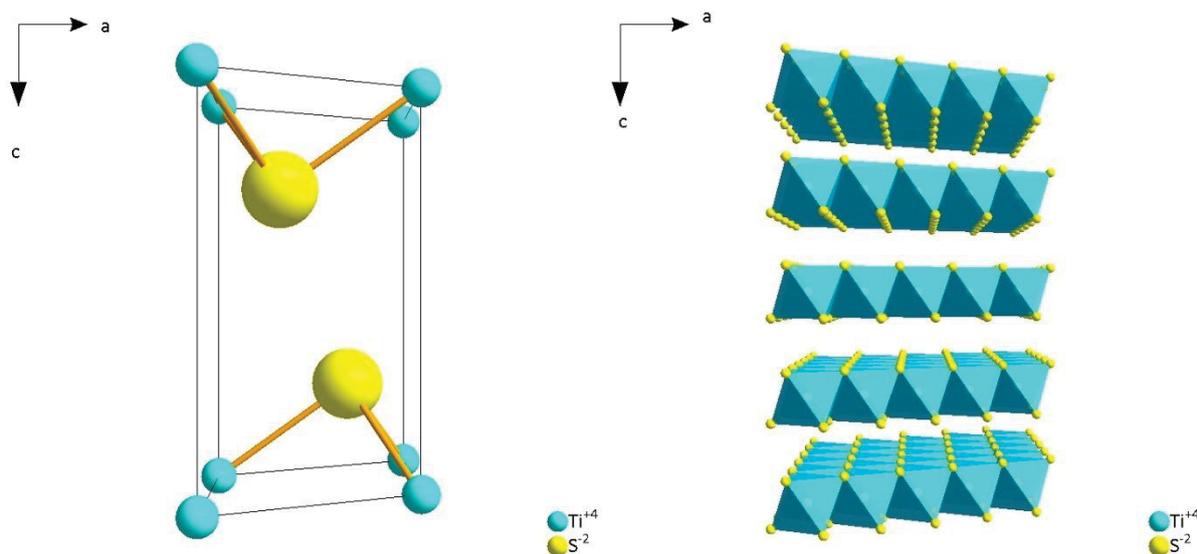


Figure II - 1 : Structure cristallographique de 1T- $\text{TiS}_2$  : maille unitaire (à gauche) et feuillets d'octaèdres  $[\text{TiS}_6]$  (à droite)

De façon générale, la littérature montre que la lithiation de  $\text{TiS}_2$  se fait selon une réaction topotactique, le lithium s'insérant dans l'espace inter-feuillet dans les sites octaédriques ( $0,89 \text{ \AA}$ ) pour conduire à un empilement AbC(b)AbC, alors que les sites tétraédriques ( $0,64 \text{ \AA}$ ) sont trop petits pour accueillir les ions lithium ( $r_{\text{Li}^+} = 0,7 \text{ \AA}$ ) [5]. La structure du matériau lithié est donc, dans la plupart des cas, de type  $1\text{T-Li}_x\text{TiS}_2$  comme représenté Figure II - 2. L'insertion du lithium entraîne une augmentation continue, mais non linéaire, du paramètre de maille  $c$  avec la teneur en lithium (Figure II - 3) [5, 10]. Toutefois, cette augmentation reste modérée pour atteindre au maximum 10 % lorsque le taux d'insertion est de 1 [11]. De plus, la taille des sites octaédriques dans lesquels s'insèrent les ions lithium peut varier de  $0,71 \text{ \AA}$  à  $0,89 \text{ \AA}$  suivant le taux de lithiation, ce qui en regard du rayon ionique et du rayon métallique du lithium, respectivement  $0,7 \text{ \AA}$  et  $1,55 \text{ \AA}$ , permet de confirmer le caractère ionique prédominant du lithium dans la structure  $1\text{T-Li}_x\text{TiS}_2$  [12]. L'augmentation corrélée

de la taille des sites et du taux d'insertion ( $x$ ) suggère cependant que le rayon ionique du lithium augmente au cours de l'insertion, et donc que son caractère ionique diminue légèrement. Ceci a été confirmé par une étude réalisée par résonance magnétique nucléaire [13], et illustre le transfert électronique progressif intervenant entre le lithium et la structure hôte.

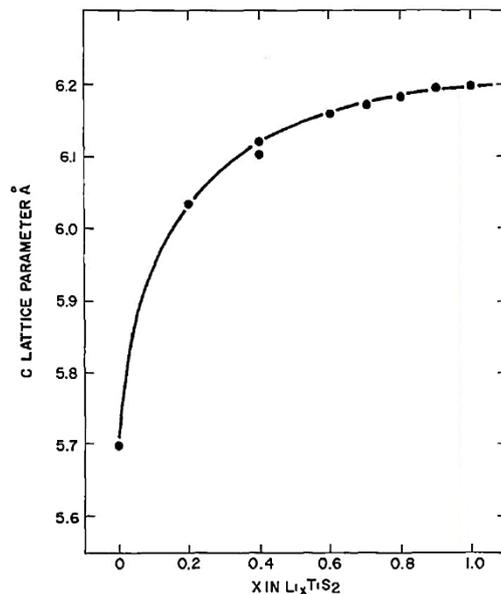
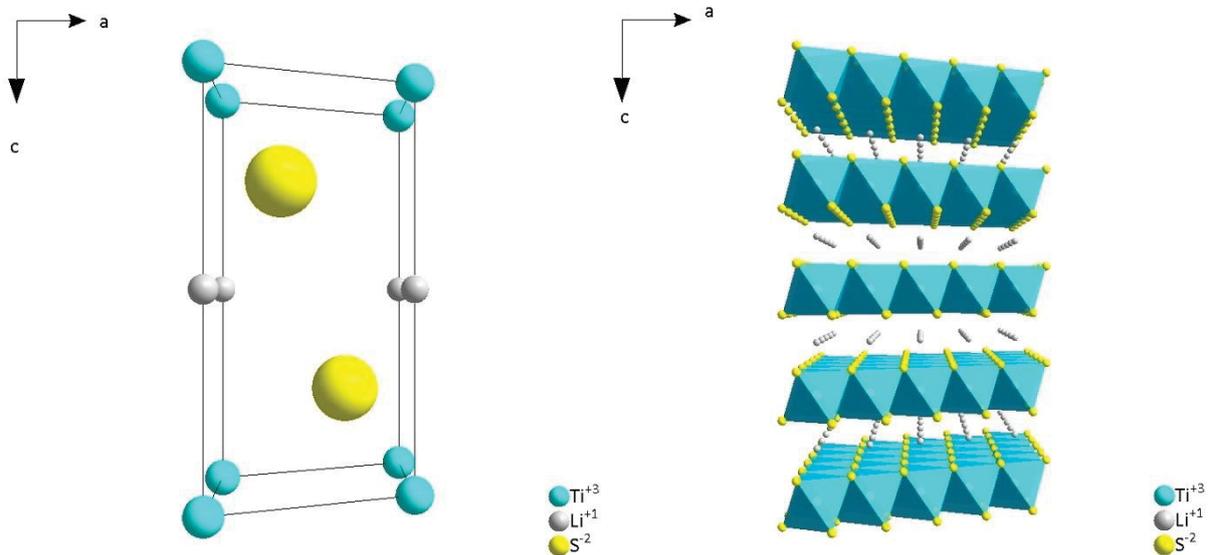


Figure II - 3 : Variation du paramètre de maille  $c$  avec le taux de lithiation ( $x$ ) dans 1T-Li <sub>$x$</sub> TiS<sub>2</sub> selon M.S. Whittingham [10]

La présence de lithium entre les feuillets MS<sub>2</sub> peut provoquer dans certains cas un déplacement relatif des feuillets entre eux, sans modification de la coordination du métal de transition (M), ayant pour effet de modifier la séquence de l'empilement. Un tel comportement a été mis en évidence parmi les disulfures de métaux de transition du groupe IVB [12, 14], notamment lors de l'insertion du lithium dans ZrS<sub>2</sub> et HfS<sub>2</sub>. L'empilement initial 1T AbC AbC AbC se transforme à l'état lithié en la forme rhomboédrique 3R AbC(b)BcA(b)CaB. Cette forme 3R a été observée pour LiTiS<sub>2</sub> par Colbow et

coll. lors de synthèses à haute température [15, 16]. Dans cette structure  $3R\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ , les atomes de titane sont positionnés en quinconce d'un feuillet à l'autre le long de l'axe c au lieu d'être alignés les uns au-dessus des autres comme dans la phase 1T (Figure II - 4). Suivant la nomenclature évoquée précédemment, 3R signifie que trois feuillets  $\text{TiS}_2$  sont inclus dans la maille (suivant l'axe c) et que la structure est de type rhomboédrique. Dans  $\text{ZrS}_2$ , ce changement de structure a été associé à un moyen de réduire les répulsions coulombiennes entre le lithium et le zirconium lors de l'insertion, ces deux espèces étant plus éloignées l'une de l'autre dans la forme 3R que dans la forme 1T. Cette forme 3R se retrouve par ailleurs dans les oxydes lamellaires  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{LiNiO}_2$ .

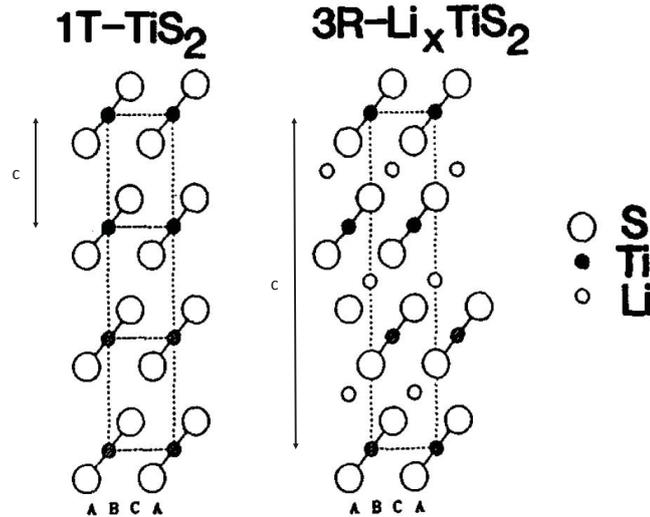
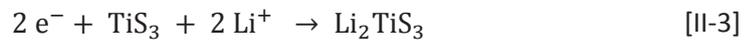


Figure II - 4 : Projections selon la direction (110) des structures  $1T\text{-TiS}_2$  et  $3R\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ . Les lignes pointillées indiquent les mailles des structures [16]

A la différence de  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiS}_3$  comporte à la fois des anions  $\text{S}^{2-}$  mais également des paires disulfures  $\text{S}_2^{2-}$  et sa composition peut s'écrire  $\text{Ti}^{4+}(\text{S}_2^{2-})(\text{S}^{2-})$ . Sa structure cristallographique peut être décrite comme étant constituée de doubles chaînes de prismes trigonaux distordus partageant des faces et s'étendant le long de l'axe b d'une maille monoclinique (Figure II - 5) [17]. Il peut insérer jusqu'à trois ions lithium par groupement formulaire [18]. La lithiation de  $\text{TiS}_3$  se déroule en deux étapes, une première au cours de laquelle une rupture des paires disulfures ( $\text{S}_2^{2-}$ ) se produit et deux ions lithium sont insérés [II-3] et une deuxième étape où un ion lithium supplémentaire peut être inséré dans  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  selon l'équation [II-4] [19].



L'inconvénient des réactions d'insertion électrochimique du lithium dans  $\text{TiS}_3$  est que seule la deuxième étape impliquant un seul ion lithium est réversible pour le matériau massif [10]. L'origine de cette irréversibilité n'a pas été clairement déterminée. Il semble que la structure en chaîne de  $\text{TiS}_3$  soit maintenue après lithiation (Figure II - 6), mais qu'elle subisse de profondes modifications. Chianelli et coll. ont suggéré qu'un changement du polyèdre de coordination du titane passant d'une géométrie trigonale prismatique dans  $\text{TiS}_3$  à octaédrique (plus stable pour le titane) dans  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  soit la cause de cette irréversibilité [18, 20]. Pour Sourisseau et coll. les ions  $\text{Li}^+$  ne sont pas tous localisés dans l'espace de Van der Waals situé entre les chaînes et il ne s'agit donc pas d'un mécanisme

d'insertion classique comme dans le graphite. Ces derniers ont mis en évidence que les interactions Li-S sont prédominantes dans le matériau  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  contenant deux types d'environnements pour le lithium :  $[\text{LiS}_4]$  et  $[\text{LiS}_6]$  alors que les interactions Ti-S sont considérablement affaiblies [21].

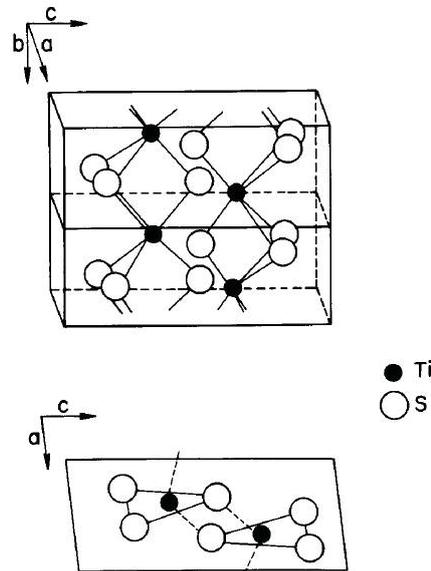


Figure II - 5 : La structure monoclinique de  $\text{TiS}_3$  [20]

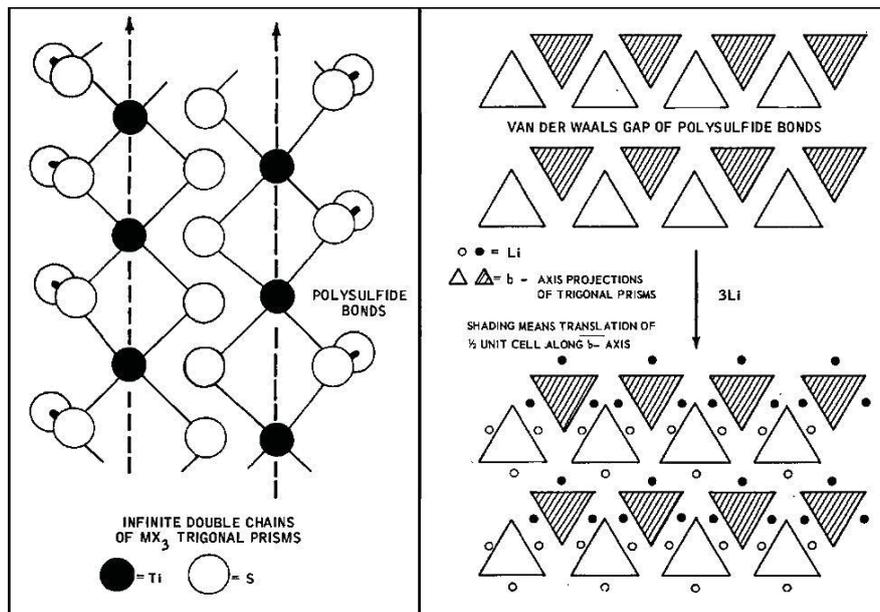


Figure II - 6 : Représentation schématique de l'insertion du lithium dans  $\text{TiS}_3$  selon Chianelli [22]

## 1.2. Les différentes voies de synthèse

Un nombre important de méthodes de préparation de matériaux intercalés par des métaux alcalins sont décrites dans la littérature et ont été résumées par Rouxel [7]. La plupart de ces techniques peuvent être utilisées pour la synthèse de sulfures de titane lithiés (Tableau II - 1). Les voies de synthèse peuvent être groupées en trois catégories : les méthodes électrochimiques (ou électro-intercalation), les réactions à l'état solide et enfin les lithiations chimiques en solution.

Voie de synthèse	Exemple de synthèse	Commentaire	Réf.
Electrochimique	$x e^- + x Li^+ + TiS_2 = Li_xTiS_2 \quad (0 \leq x \leq 1)$ <p>Dans une batterie Li/LiClO<sub>4</sub> dans le dioxolane/TiS<sub>2</sub> par exemple</p>	Contrôle de x par suivi du potentiel ou du courant	[23, 24]
	$TiO_2 + \frac{1}{2} Li_2CO_3 \xrightarrow{500 \text{ puis } 700^\circ C \text{ sous } H_2S} LiTiS_2 + \frac{1}{2} CO_2$	Contamination du matériau par TiO <sub>2</sub>	[5, 25]
	$(1 + y) TiS_2 + \frac{x}{2} Li_2CO_3 \xrightarrow[0,017 \leq y \leq 0,091]{500 \text{ puis } 800^\circ C \text{ sous } H_2S} Li_xTi_{1+y}S_2 + \frac{x}{2} CO_2$	Changement de structure du matériau pour x > 0,57	[26]
	$TiS_2 + LiX \xrightarrow{800-1000^\circ C \text{ sous } H_2S} LiTiS_2 \quad (X = \text{Halogène})$	Produit impossible à isoler du milieu fondu sauf avec H <sub>2</sub> O	[27]
	$Li_2TiO_3 \xrightarrow{900^\circ C \text{ sous } CS_2} Li_2TiS_3$	Peu d'information sur la réaction, seulement citée dans un brevet	[28]
	$TiS_2 + LiX + Li_2S \xrightarrow{450-700^\circ C} Li_2TiS_3 \quad (X = \text{Halogène})$	Peu d'information sur la réaction, seulement citée dans un brevet	[29]
Réaction à l'état solide	$\left(\frac{1-x}{4}\right) TiS_2 + \frac{x}{2} Li_2S + \frac{x}{4} Ti \xrightarrow{500-900^\circ C} Li_xTiS_2 \quad (0 \leq x \leq 1)$	Obtention de deux phases (1T et 3R-Li <sub>x</sub> TiS <sub>2</sub> ) dont les proportions sont fonction de la température et de x	[15, 16]
	$\left(\frac{2-x}{3} - \frac{x}{6}\right) TiS_3 + \frac{x}{2} Li_2S + \left(\frac{1}{3} + \frac{x}{6}\right) Ti \xrightarrow{500-900^\circ C} Li_xTiS_2 \quad (0 \leq x \leq 1)$		
	$TiS_2 + \frac{1}{2} Li_2CO_3 \xrightarrow{900^\circ C} LiTiS_2 + \frac{1}{2} CO_2$	Contamination du matériau par TiO <sub>2</sub> et Li <sub>1+x</sub> Ti <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1/3)	
	$Li + NH_3 + TiS_2 \rightarrow LiTiS_2$	Co-intercalation de l'ammoniac et risque de réduction complète du Ti	[2-4]
Réaction en solution	$Li + \text{Naphthalène} + TiS_2 \xrightarrow{\text{dans le THF}} LiTiS_2$	Solution réactive : risque de réduction complète du Ti	[30]
	$Li + \text{HMPA} + TiS_2 \rightarrow LiTiS_2$ <p>(HMPA = hexaméthylphosphorique triamide)</p>	Réaction peu étudiée et utilisée	[31]
	$n-C_4H_9Li + TiS_2 \xrightarrow{\text{dans l'hexane}} LiTiS_2 + \frac{1}{2} n - C_8H_{18}$	Lithiation plus douce. Réaction totale et irréversible	[20, 32-35]

Tableau II - 1 : Méthodes de synthèse de sulfures de titane lithiés décrites dans la littérature. N.B. certaines équations de réaction sont volontairement non-équilibrées et illustrent simplement le principe des synthèses

En ce qui concerne les méthodes électrochimiques, il existe deux techniques. La première consiste à utiliser le chalcogénure du métal de transition en tant qu'électrode positive dans un système électrochimique, et à l'associer avec une électrode négative de lithium métallique (e.g. Li/LiClO<sub>4</sub> dans le dioxolane/TiS<sub>2</sub>). La réaction est alors spontanée et le suivi du potentiel ou du courant permet un contrôle fin du taux de lithium dans le matériau. La deuxième technique utilise un électrolyte comme seule source de lithium et la lithiation est alors réalisée par électrolyse. Ces deux procédés électro-induits se révèlent un moyen efficace pour synthétiser des matériaux tels que les sulfures de titane lithiés. Cependant, dans le cas de notre étude, il s'agit de préparer une quantité importante de matériau (plusieurs dizaines de grammes) afin de réaliser des cibles de pulvérisation. Dans cette optique, il ne paraît pas envisageable d'utiliser ce type de procédé sans les équipements adaptés à la synthèse de grandes quantités.

Les toutes premières synthèses par réaction à l'état solide consistaient simplement à faire réagir le métal alcalin avec le chalcogénure du métal de transition pendant quelques jours à 800°C sous vide. Ce procédé a notamment été utilisé pour insérer un alcalin dans des composés tels que NbS<sub>2</sub> et TaS<sub>2</sub> [36]. En revanche, il semble que ces réactions conduisent à la formation d'impuretés et à des teneurs en alcalins inférieures aux maxima attendus. D'autres réactions à l'état solide permettent la lithiation du matériau mais il n'est pas possible d'isoler le matériau lithié du milieu sels fondus dans lequel il a été synthétisé sauf en utilisant de l'eau ce qui entraîne une réaction d'hydratation [27]. Malgré les inconvénients que peuvent présenter certains de ces procédés, leur mise en œuvre souvent aisée constitue un véritable atout. De plus, il semble quand même que quelques techniques se montrent efficaces dans l'obtention de matériau fortement lithié et pur comme celles utilisées par Colbow et coll. [15, 16].

Enfin, parmi les synthèses mises en œuvre en voie liquide, il existe également des avantages et des inconvénients. Un des problèmes rencontrés au cours de la réaction en voie liquide est celui de la co-intercalation du solvant. C'est le cas avec le procédé utilisé par Rudorff en 1959 pour insérer pour la première fois des alcalins dans des dichalcogénures de métaux de transition et qui utilise une solution du métal alcalin dissout dans l'ammoniac [2, 3]. Bien que très efficace, la réaction entraîne la co-intercalation de l'ammoniac en plus du métal alcalin. Pour certains matériaux, l'ammoniac peut facilement être éliminé sous vide ou par traitement thermique, c'est le cas de TiS<sub>2</sub> (Figure II - 7). Dans d'autres cas, la co-intercalation de l'ammoniac entraîne des modifications structurales importantes et irréversibles. De plus, les solutions du métal alcalin dissout dans l'ammoniac sont très réactives et l'insertion peut se poursuivre par la réduction du métal de transition jusqu'au degré d'oxydation 0. D'autres bases de Lewis peuvent également être utilisées à la place de l'ammoniac pour préparer une solution du métal alcalin, c'est le cas des amines (HMPA) [31] ou du naphthalène dans du THF [30]. Aucun phénomène de co-intercalation n'a été mis en évidence avec ces composés mais la forte réactivité des solutions reste un problème au niveau expérimental. Un autre type de synthèse par voie liquide fait intervenir un réactif organométallique tel que le n-butyllithium qui a fait l'objet de nombreuses études et présente de nombreux avantages que nous détaillerons dans la partie 2.

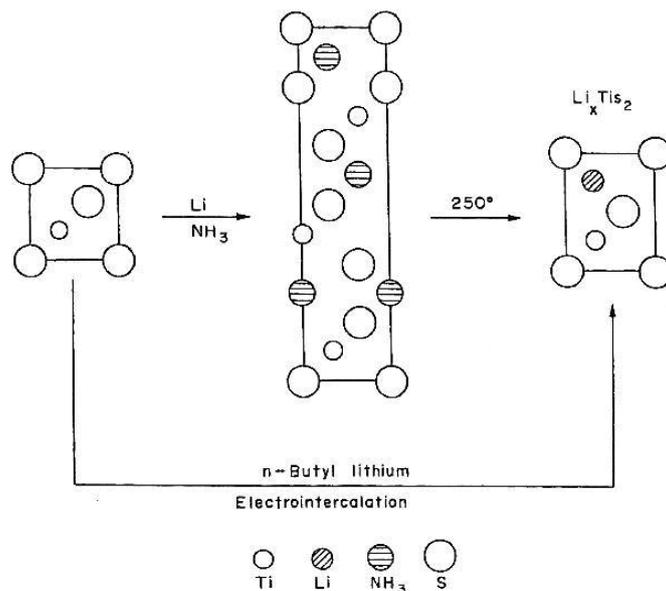
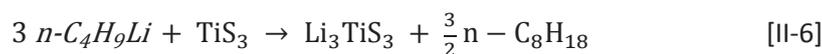
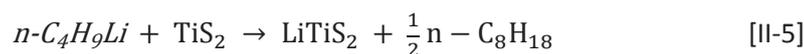


Figure II - 7 : Projections 110 des changements structuraux se déroulant lors de la lithiation du disulfure de titane en présence ou non d'un solvant co-intercalant comme l'ammoniac [5]

A partir de l'étude des différents procédés de synthèse répertoriés dans la littérature, nous en avons sélectionné deux : le premier consiste en une lithiation chimique en présence du n-butyllithium et le second vise à faire réagir par réaction à l'état solide le disulfure de titane et le sulfure de lithium en présence ou non de titane métallique. Ces deux méthodes seront, pour des raisons de clarté, ci-après respectivement référencées sous le nom de voie liquide et voie solide.

## 2. Synthèse et caractérisation de sulfures de titane lithiés préparés par voie liquide

Dans le cadre de cette thèse, la synthèse des matériaux  $\text{LiTiS}_2$  et  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  a été réalisée par voie liquide en présence de n-butyllithium (n-BuLi). Il s'agit d'une méthode de lithiation douce. Rappelons que le potentiel d'oxydo-réduction du n-BuLi est supérieur à celui d'autres réactifs tels que  $\text{Li}(\text{NH}_3)$  qui ont pu être utilisés (Figure II - 8). Néanmoins, ce dernier reste largement inférieur à celui de  $\text{TiS}_2$  et  $\text{TiS}_3$ , ce qui permet l'insertion d'un ion  $\text{Li}^+$  dans  $\text{TiS}_2$  [II-5] et de trois ions  $\text{Li}^+$  dans  $\text{TiS}_3$  [II-6] sans risque de réduction complète du titane à l'état métallique. De plus, les réactions d'insertion impliquant le n-BuLi sont irréversibles en raison de la formation de n-octane (qui ne peut s'insérer entre les feuillets de la structure).



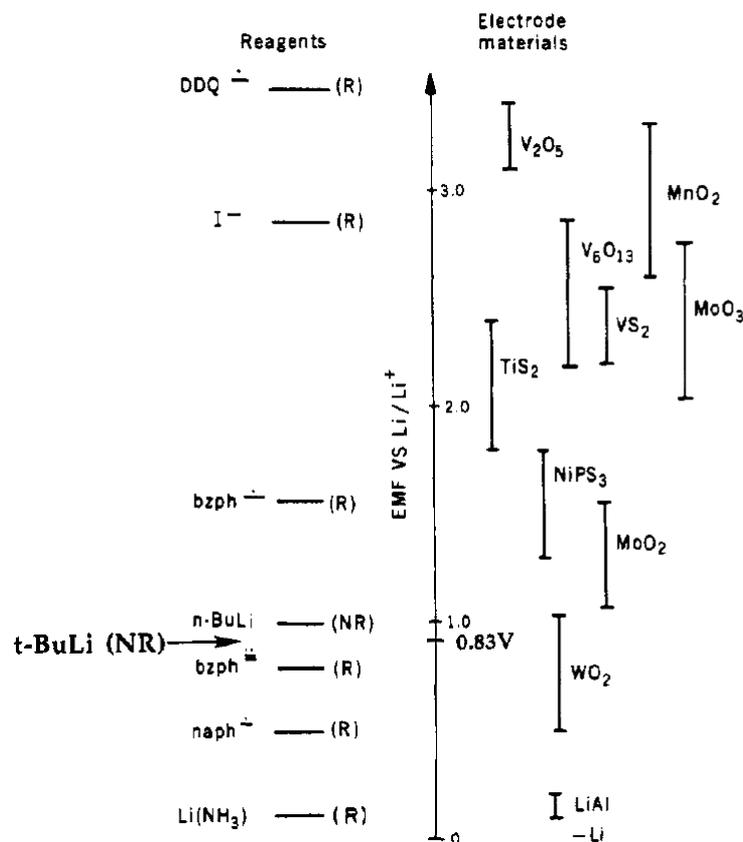


Figure II - 8 : Potentiels redox de matériaux d'électrode et de réactifs par rapport au couple Li<sup>+</sup>/Li. La forme réduite des réactifs est donnée. (R) indique un réactif réversible et (NR) un non réversible. Autres abréviations : DDQ, 2,3-dichloro-4,5-dicyclobenzoquinone; bzph = benzophénone; naph = naphthalène. Les potentiels des réactifs peuvent varier légèrement en fonction du solvant, de la concentration et de l'électrolyte [37]

## 2.1. LiTiS<sub>2</sub> synthétisé par réaction avec le n-butyllithium

### 2.1.1. Synthèse

Les conditions de synthèse utilisées pour préparer LiTiS<sub>2</sub> par réaction avec le n-butyllithium sont strictement identiques à celles décrites par M.B. Dines dans la littérature [35]. La réaction est réalisée sous atmosphère contrôlée d'argon en boîte à gants afin d'isoler le mélange réactionnel de l'humidité et de l'oxygène de l'air. Le protocole suivi consiste à ajouter goutte à goutte une solution de n-BuLi (1,6 M dans hexane, Aldrich) à l'aide d'une seringue à une solution d'hexane anhydre (99,99 %, Aldrich) contenant du TiS<sub>2</sub> (99,9 %, Aldrich). Le n-BuLi est introduit en excès (+50 % molaire) par rapport aux conditions stœchiométriques et sa concentration dans le mélange final est de 0,2 M. La solution est ainsi laissée sous agitation pendant une semaine pour que la réaction soit complète. Le mélange est ensuite filtré et lavé trois fois à l'hexane anhydre puis la poudre obtenue est séchée à température ambiante toujours en boîte à gants.

De nombreuses synthèses ont été réalisées selon ce principe, le temps de réaction peut éventuellement être adapté en fonction de la quantité de matériau à synthétiser (la quantité maximale de matériau synthétisé en une fois a été de 7 g).

### 2.1.2. Analyse chimique

L'analyse chimique des matériaux  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  synthétisés par voie liquide a été réalisée par spectrométrie d'émission optique couplée avec une torche à plasma (ICP-OES) et par spectrométrie photoélectronique X (XPS).

Tout d'abord, la teneur en lithium inséré ( $x$ ) a été déterminée par l'intermédiaire d'analyses ICP-OES. La méthode consiste à dissoudre les poudres pour obtenir des solutions dans lesquelles les concentrations en Li et Ti sont dosées par spectrométrie d'émission optique. Au préalable, le spectromètre (Varian 720ES) est étalonné à partir de solutions de concentrations connues en Li et Ti et proches de celles des solutions à analyser ( $\lambda$  (Li) = 610,365 nm et  $\lambda$  (Ti) = 368,520 nm). Le rapport molaire Li/Ti peut ainsi être déterminé.

Un procédé de dissolution de  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  a été mis au point après de multiples essais à l'aide d'acide ou de base, dilué ou concentré, à froid ou à chaud. La méthode retenue consiste à dissoudre quelques dizaines de milligrammes de matériau dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré (95-97%) à chaud.

Les résultats des dosages montrent que les matériaux synthétisés présentent un taux moyen de lithiation maximal ( $1,08 \pm 0,02$  au lieu de 1). L'obtention du rapport Li/Ti un peu supérieur à celui théoriquement attendu peut principalement s'expliquer par un mauvais rinçage qui peut entraîner la présence de *n*-butyllithium (introduit en excès et n'ayant pas réagi) ou d'impuretés lithiées issues de la décomposition à l'air de ce dernier, qui contribuent à l'augmentation du rapport Li/Ti déterminé par ICP-OES.

Dans la littérature, la composition chimique des matériaux  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  synthétisés à partir de la réaction du *n*-BuLi est généralement déduite par titration en retour du réactif n'ayant pas réagi en fin de synthèse. Elle peut aussi être suivie par le dosage de l'octane (coproduit), par chromatographie en phase gazeuse [35]. Les résultats obtenus ici sont en bon accord avec ceux mentionnés dans la littérature, un taux de lithiation maximal autour de un lithium par groupement formulaire  $\text{TiS}_2$  étant quasi systématiquement obtenu pour ce type de réaction.

Par ailleurs, des analyses XPS ont été réalisées sur des échantillons de  $\text{TiS}_2$  commercial et de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide en collaboration avec l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) de Pau. Cette étude a été menée sur un spectromètre Thermo K-alpha utilisant la raie  $K\alpha$  de l'aluminium (1486,7 eV) pour irradier les échantillons placés dans une chambre d'analyse sous ultravide. Les poudres analysées sont transférées sous argon d'une boîte à gants à l'autre entre les deux laboratoires en utilisant des vacutainers® en verre.

Deux échantillons de  $\text{LiTiS}_2$  ont été analysés par XPS, le premier est issu d'une synthèse lors de laquelle il n'a été lavé qu'une seule fois alors que le second a été lavé trois fois à l'hexane. Ces analyses ont pour but de mettre en évidence une éventuelle « pollution » de surface des grains et de l'identifier (la profondeur d'analyse en spectroscopie XPS n'excède pas 5 nm). De plus, la spectroscopie XPS peut également nous confirmer la formation de  $\text{LiTiS}_2$  par observation des environnements locaux du titane et du soufre qui doivent être modifiés après insertion du lithium dans la structure.

Le Tableau II - 2 nous montre que les compositions chimiques élémentaires en surface de  $TiS_2$  et  $LiTiS_2$  sont différentes. En effet, la spectroscopie XPS confirme la présence de lithium dans les deux échantillons de  $LiTiS_2$ . En partie à cause de la présence de cet élément et malgré toutes les précautions qui ont pu être prises pour que l'échantillon ne soit jamais au contact de l'air, les proportions en soufre et en titane sont plus faibles dans les échantillons de  $LiTiS_2$  que dans  $TiS_2$ . Il existe également une différence de composition entre les deux échantillons de  $LiTiS_2$ . Le pourcentage atomique de soufre et titane en surface est plus faible dans l'échantillon  $LiTiS_2$  (1) que dans  $LiTiS_2$  (2) qui a été mieux rincé, ce qui montre que la surface du matériau est polluée et que cette pollution est d'autant plus importante que le rinçage a été peu efficace.

D'une part, la forte proportion de carbone ainsi que l'analyse du pic de cœur C 1s de l'échantillon  $LiTiS_2$  (1) montre que cette « pollution » est constituée d'espèces organiques et de carbonates. D'autre part, l'analyse des pics de cœur O 1s et Li 1s ainsi que de la bande de valence de ce même échantillon, a permis de mettre en évidence la présence de  $Li_2CO_3$  (environ 30 % sur la surface analysée) et de LiOH. Ces impuretés de surface sont probablement à l'origine de l'observation au MEB d'un enrobage des grains de  $LiTiS_2$  (détaillé dans la partie 2.1.4). En ce qui concerne l'échantillon  $LiTiS_2$  (2), mieux rincé, seule la présence de LiOH (résultant du n-BuLi) est notée. Enfin, la présence de traces de chlore (1 %) dans les trois échantillons, aussi bien  $TiS_2$  que  $LiTiS_2$ , s'explique par le fait que la synthèse du  $TiS_2$  commercial est effectuée à partir de  $TiCl_4$ .

% atomique	C	Cl	Li	O	S	Ti
$TiS_2$ commercial	21	1	0	35	28	15
$LiTiS_2$ (1)	31	1	29	36	2	1
$LiTiS_2$ (2)	20	1	34	32	9	4

**Tableau II - 2 : Compositions chimiques élémentaires déterminées par XPS, des échantillons non décapés de  $TiS_2$  commercial et  $LiTiS_2$  synthétisé par voie liquide.  $LiTiS_2$  (1) est l'échantillon lavé une seule fois alors que  $LiTiS_2$  (2) a été lavé trois fois à l'hexane anhydre**

A partir de l'analyse du pic de cœur Ti 2p (Figure II - 9), nous pouvons déduire que le Ti possède 3 types d'environnements : oxygéné ( $TiO_2$ ), soufré ( $TiS_2$ ) et mixte ( $TiOS$ ), mais les doublets caractéristiques sont déplacés vers les basses énergies de liaison dans le cas des échantillons de  $LiTiS_2$  ce qui montre que le titane est réduit dans ces matériaux.

L'analyse du pic de cœur S 2p de  $TiS_2$  commercial montre la contribution d'une composante  $S^{2-}$  certes majoritaire mais qui, contrairement à ce que nous pouvions attendre, ne suffit pas à rendre compte de l'intégralité du spectre. De plus, la comparaison des pics de cœur S 2p des trois échantillons met en évidence l'apparition, sur les spectres de  $LiTiS_2$ , d'un doublet (en vert à 160,4 eV pour le pic  $2p_{3/2}$ ) correspondant à du soufre  $S^{2-}$  environné de lithium. Par ailleurs, d'autres types d'environnements sont identifiés pour le soufre :

- du soufre  $S^{2-}$  environné de titane (en rose à 161,1 eV pour le pic  $2p_{3/2}$ )
- des paires disulfures  $S_2^{2-}$  (en bleu à 162,3 eV pour le pic  $2p_{3/2}$ )
- des sulfites  $SO_3^{2-}$  (en marron à 167,0 eV pour le pic  $2p_{3/2}$ )

- des sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  (en jaune à 169,1 eV pour le pic  $2p_{3/2}$ ) présents de façon prépondérante dans l'échantillon le moins bien rincé :  $\text{LiTiS}_2$  (1)

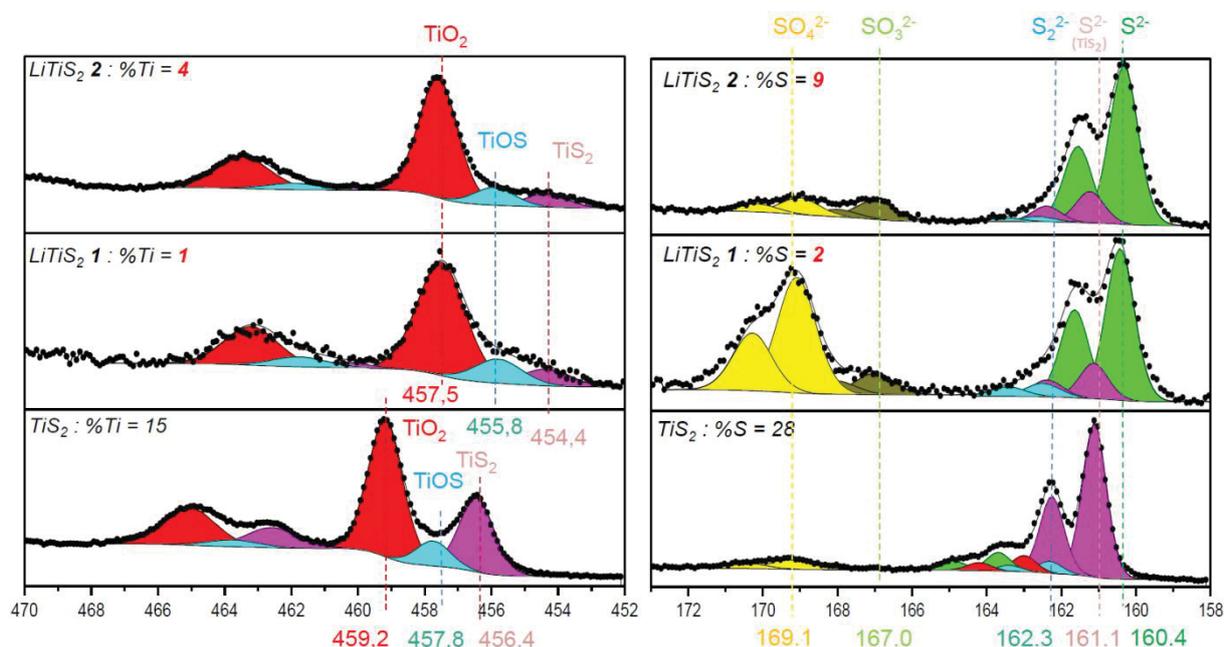


Figure II - 9 : Spectres XPS de  $\text{TiS}_2$  commercial et  $\text{LiTiS}_2$  (1) et (2) synthétisés par voie liquide. Pic de cœur du Ti 2p (à gauche) et du S 2p (à droite)

### 2.1.3. Analyse structurale

L'étude de la structure des matériaux  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  nous renseigne sur la teneur en lithium inséré. Comme cela a été rappelé dans la partie 1.1 de ce chapitre, le paramètre de maille  $c$  de la structure  $1\text{T-Li}_x\text{TiS}_2$  évolue en fonction de la teneur en lithium inséré (Figure II - 3). Nous avons donc étudié systématiquement les diffractogrammes de rayons X des matériaux lithiés afin de vérifier d'une part, la conservation de la structure  $1\text{T-TiS}_2$  après lithiation et d'autre part, de contrôler la teneur en lithium par comparaison avec les résultats de la littérature. En raison du caractère fortement hygroscopique des matériaux, les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'une cellule adaptée qui permet de protéger les échantillons de l'humidité de l'air. Nous présentons ici les résultats obtenus pour un seul des matériaux, ces derniers étant représentatifs de l'ensemble des analyses.

La comparaison entre les diffractogrammes de  $\text{TiS}_2$  commercial et de  $\text{LiTiS}_2$  préparé par voie liquide montre un décalage global des pics de diffraction vers les bas angles (Figure II - 10). Cette observation était attendue puisque l'insertion des ions  $\text{Li}^+$  entre les feuillets de la structure engendre une augmentation des différents paramètres de maille et surtout du paramètre  $c$ . De plus, les diffractogrammes de  $\text{TiS}_2$  commercial et de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide sont en bon accord avec ceux référencés dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (Figure II - 11 et Figure II - 12). Seule, une inversion dans l'ordre des intensités entre les pics (001) et (011) est observée dans les deux cas. Cette dernière est attribuable au mode de préparation des échantillons en vue de l'analyse par diffraction des rayons X qui a induit cette orientation préférentielle. Comme les cristallites de  $\text{TiS}_2$  et  $\text{LiTiS}_2$  se présentent sous la forme de feuillets

perpendiculaires à l'axe  $c$ , ils ont tendance à s'orienter parallèlement au plan du substrat, exacerbant ainsi de façon artificielle l'intensité du pic (001).

Les paramètres de maille de  $TiS_2$  commercial et  $LiTiS_2$  ont été calculés par affinement du profil en utilisant le logiciel Fullprof (Tableau II - 3). Pour les deux matériaux, les résultats obtenus sont très proches des matériaux référencés dans la base de données. En ce qui concerne le matériau  $LiTiS_2$ , la comparaison du paramètre de maille  $c$  calculé avec la courbe  $c = f(x)$  de la littérature (Figure II - 3) permet de confirmer que le taux d'intercalation  $x$  de ce dernier est proche de un.

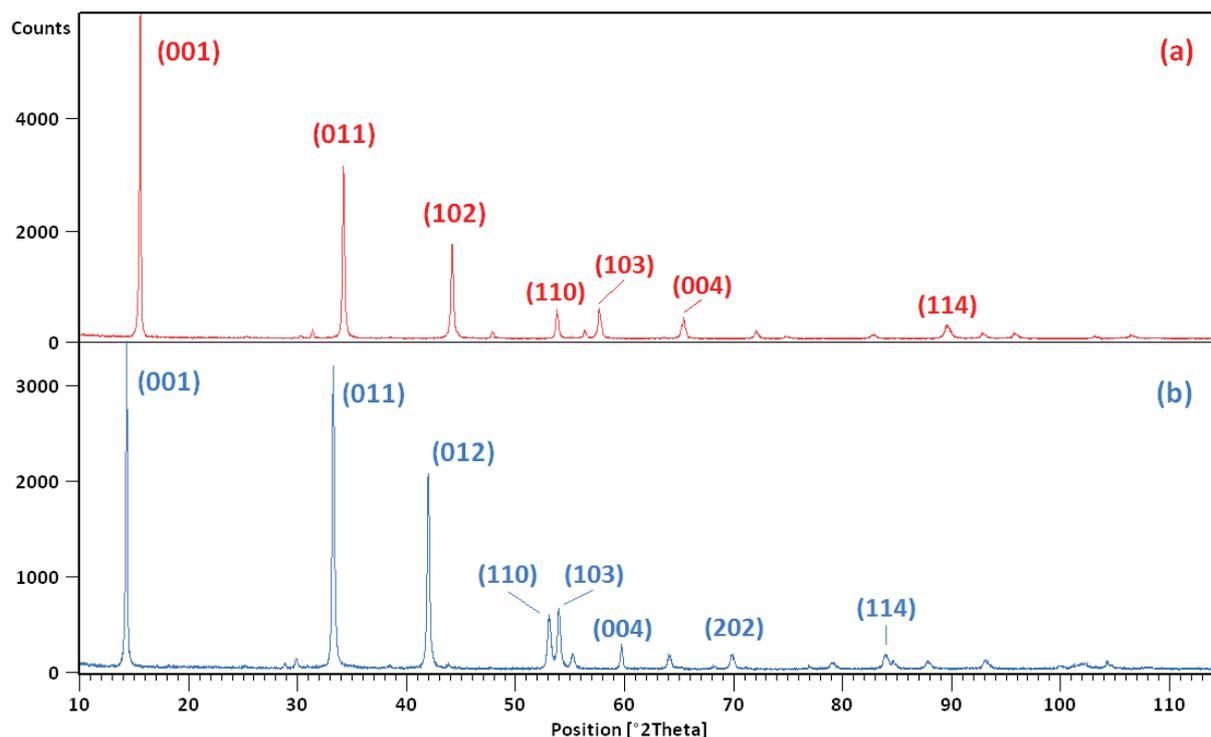


Figure II - 10 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X de  $TiS_2$  commercial (a) et de  $LiTiS_2$  synthétisé par la voie liquide (b) ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

Matériau	$a = b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	Facteur d'accord $\chi^2$
$TiS_2$ commercial	$3,4061 \pm 0,0002$	$5,6993 \pm 0,0003$	2,27
$TiS_2$ référence JCPDS (01-088-1967)	3,4073	5,6953	-
$LiTiS_2$ synthétisé	$3,4501 \pm 0,0002$	$6,1928 \pm 0,0003$	2,19
$LiTiS_2$ référence JCPDS (01-083-2459)	3,4590	6,1879	-

Tableau II - 3 : Comparaison des paramètres de maille des matériaux  $TiS_2$  commercial et  $LiTiS_2$  synthétisé calculés par affinement du profil (Fullprof) avec ceux référencés dans la base de données JCPDS

Enfin, nous pouvons noter la bonne cristallinité du réactif commercial et de son homologue lithié préparé par voie liquide, ainsi que l'absence d'impuretés cristallisées dans les deux échantillons.

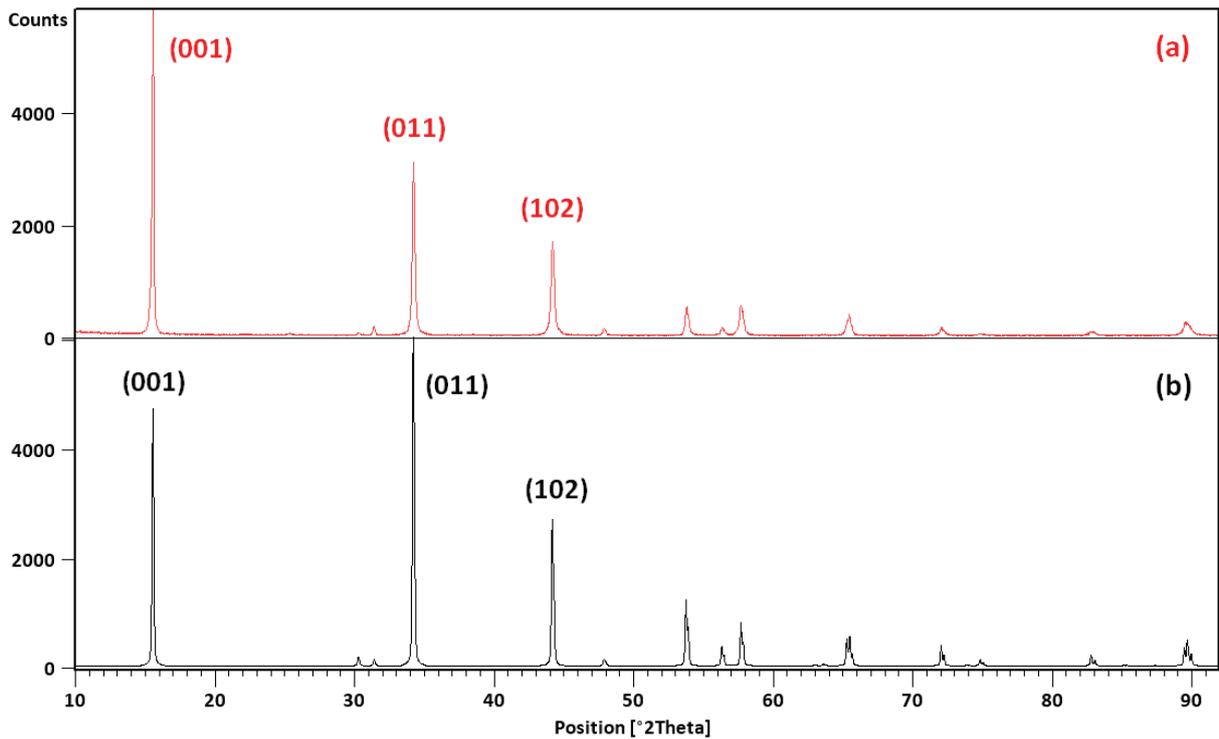


Figure II - 11 : Comparaison du diffractogramme de  $\text{TiS}_2$  commercial (a) avec celui simulé de  $\text{TiS}_2$  pris comme référence (fiche JCPDS 01-088-1967) (b) ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

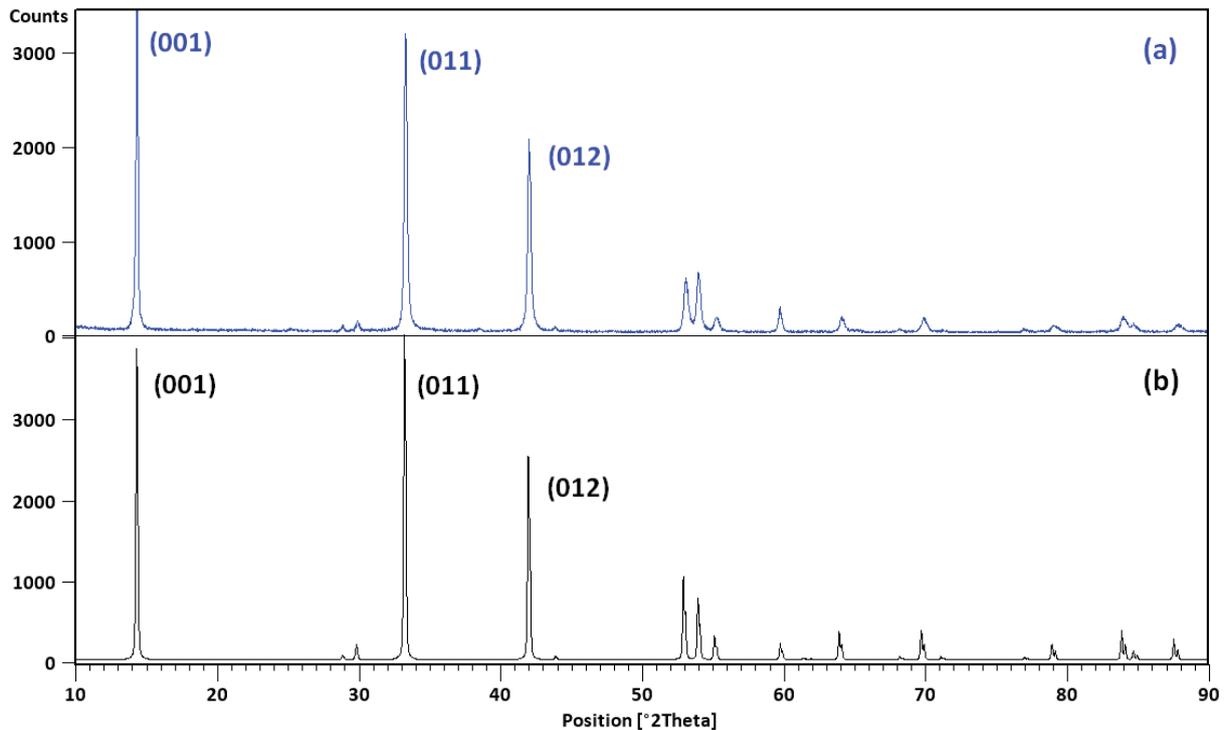


Figure II - 12 : Comparaison du diffractogramme de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par la voie liquide (a) avec celui simulé de  $\text{LiTiS}_2$  pris comme référence (fiche JCPDS 01-083-2459) (b) ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

#### 2.1.4. Analyse morphologique

Le matériau  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide a été observé au microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que le réactif  $\text{TiS}_2$  commercial (Figure II - 13).

Le disulfure de titane commercial se présente sous la forme de plaquettes dont les arêtes sont saillantes et dont la taille est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (Figure II - 13 a).

Les images MEB du matériau  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide montrent des particules de quelques micromètres qui semblent s'être formées par agglomération (Figure II - 13 b). Les arêtes saillantes des plaquettes initiales ne sont plus visibles (Figure II - 13 c), en revanche certaines fissures sont visibles (probablement dues au départ d'espèces organiques lors de la mise sous vide préalable à l'observation). Il est probable que les cristallites soient recouvertes d'une pollution de surface comme cela a été mis en évidence précédemment par spectroscopie XPS (partie 2.1.2).

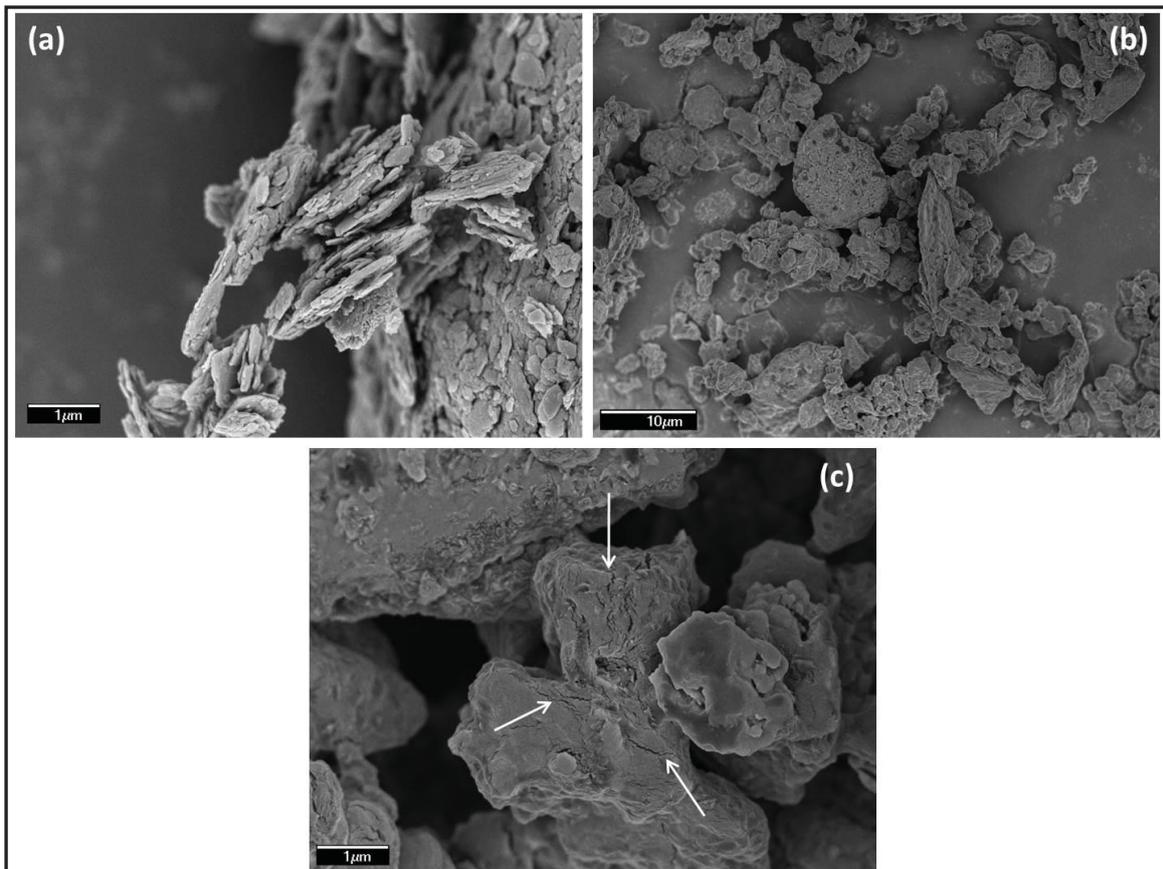


Figure II - 13 : Images MEB de  $\text{TiS}_2$  commercial (a) et de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide (b et c). Les flèches indiquent la présence de fissures

### 2.1.5. Analyse thermique

Une étude de la stabilité thermique du matériau  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide a été menée en mettant en œuvre diverses techniques de caractérisation physico-chimique. Cette information est importante car si le matériau lithié n'est pas stable thermiquement à l'état massif, il est fort probable que les couches minces réalisées à partir de ce dernier ne le soient pas non plus, ce qui serait préjudiciable pour l'application visée (microbatterie compatible vis-à-vis du solder-reflow).

Afin d'évaluer une éventuelle perte de masse et de mettre en évidence d'éventuels phénomènes thermiques (transition de phase par exemple), nous avons dans un premier temps

effectué des analyses thermogravimétrique et calorimétrique (ATG/DSC) sur le matériau  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide. La Figure II - 14 représente les courbes ATG (en rouge) et DSC (en bleu) enregistrées entre 25°C et 500°C. Sur la courbe ATG, quatre pertes de masse sont observées et représentent au total 25,6 % de la masse initiale à 500°C mais seulement 7 % avant 300°C. Jusqu'à 150°C ces pertes peuvent être associées au départ d'espèces organiques adsorbées en surface telles que l'hexane (le solvant utilisé pour la réaction,  $T_{\text{éb}} \approx 70^\circ\text{C}$ ), l'octane (le coproduit,  $T_{\text{éb}} \approx 130^\circ\text{C}$ ) ou d'autres pollutions issues de la décomposition du n-BuLi. Au-delà de 150°C la perte d'espèces soufrées est envisageable. En conclusion, moins de 5 % des pertes de masse observées avant 300°C sont directement liées au matériau ce qui montre que  $\text{LiTiS}_2$  est relativement stable jusqu'à la température du solder-reflow. Sur la courbe DSC, un 1<sup>er</sup> pic endothermique est observé vers 50°C et est corrélé à la première perte de masse. Un second pic, cette fois exothermique apparaît vers 100°C. Finalement, un troisième pic endothermique peu intense est observé vers 200°C et est corrélé à la 3<sup>ème</sup> perte de masse.

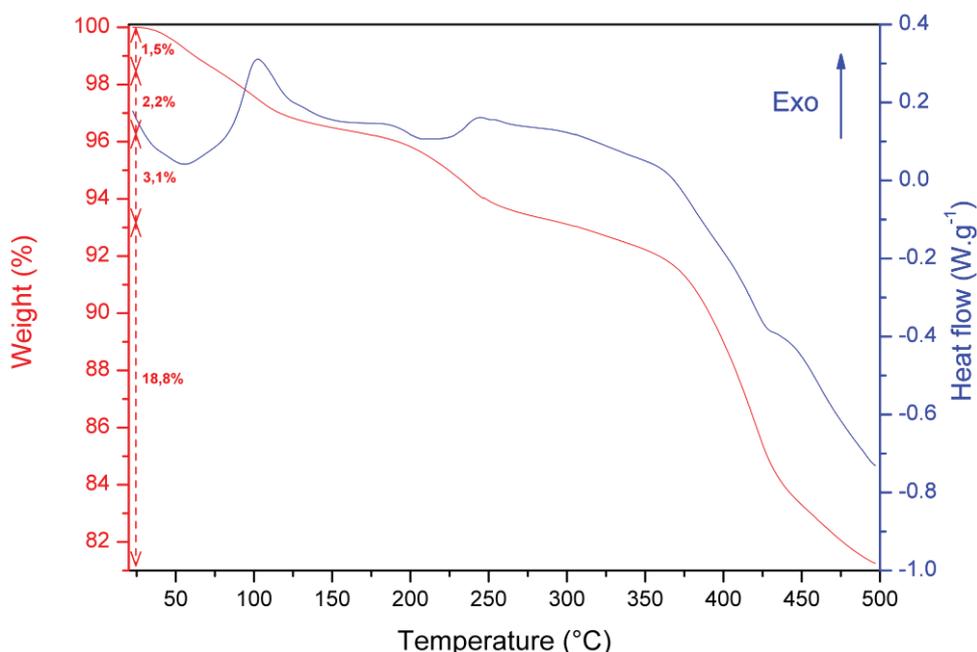


Figure II - 14 : Courbes ATG (en rouge) et DSC (en bleu) de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide. Analyse réalisée dans un creuset en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  après un balayage d'argon

Parallèlement à cette étude, diverses caractérisations physico-chimiques par ICP-OES, diffraction de rayons X et MEB ont été effectuées sur le matériau  $\text{LiTiS}_2$  recuit à  $300^\circ\text{C}$  pendant 2 heures sous atmosphère d'argon. Lors de ce traitement thermique qui a été réalisé sur une pastille de poudre compactée, une perte de masse d'environ 8 % a été enregistrée, en accord avec l'analyse thermogravimétrique.

Tout d'abord, l'analyse par ICP-OES de  $\text{LiTiS}_2$  recuit à  $300^\circ\text{C}$  n'a pas montré d'évolution du rapport Li/Ti du matériau. Ensuite, la comparaison entre les diffractogrammes de rayons X de  $\text{LiTiS}_2$  avant et après traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  (Figure II - 15) nous a permis de vérifier que la structure cristalline est conservée après recuit sans déplacement notable des pics de diffraction. Cependant, des pics supplémentaires de faible intensité attribuables à  $\text{Li}_2\text{S}$  sont observés.

L'affinement Rietveld, à l'aide du logiciel Fullprof, du diffractogramme de  $\text{LiTiS}_2$  recuit, nous a permis d'obtenir les paramètres de maille suivants :  $a = b = 3,439 \text{ \AA}$  et  $c = 6,192 \text{ \AA}$  avec un facteur d'accord  $\chi^2 = 3,84$ . Par comparaison de la valeur de  $c$  avant recuit ( $6,193 \text{ \AA}$ ) avec celle obtenue après recuit ( $6,192 \text{ \AA}$ ), nous pouvons confirmer qu'il y a peu de lithium désinséré du matériau sous l'effet du traitement thermique (Figure II - 3).

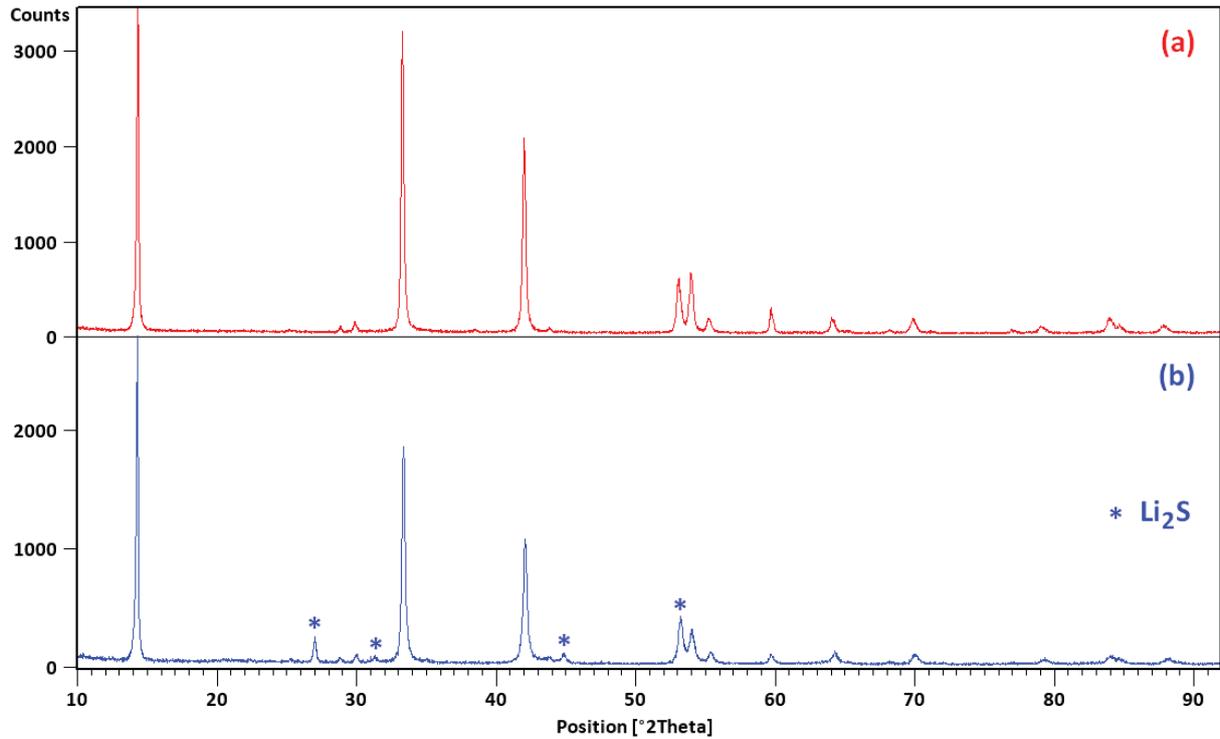


Figure II - 15 : Diffractogrammes de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide (a) et après un recuit à  $300^\circ\text{C}$  sous argon (b).  
( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

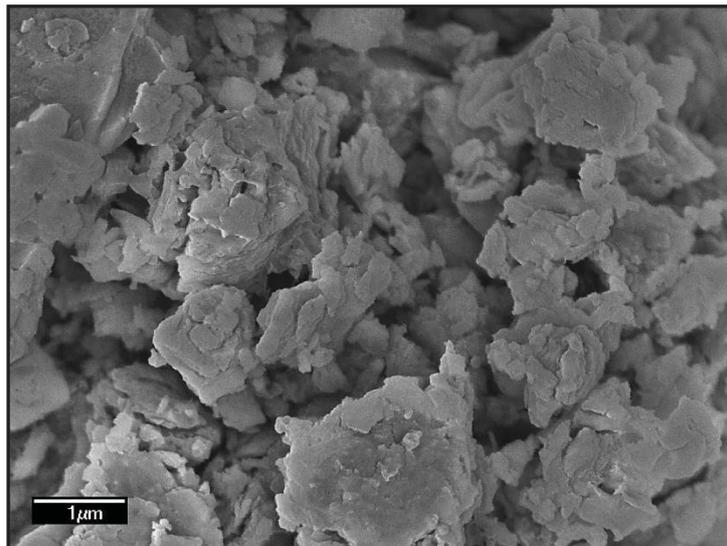


Figure II - 16 : Image MEB de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide et recuit à  $300^\circ\text{C}$

Enfin, une observation au microscope électronique à balayage de  $\text{LiTiS}_2$  recuit à  $300^\circ\text{C}$  n'a pas révélé de modification importante de la morphologie du matériau traité thermiquement si ce n'est la

disparition de la couche de pollution à la surface des particules, ce qui révèle des arêtes plus saillantes et des cristallites agglomérés (Figure II - 16). Ceci confirme donc que la pollution de surface des grains de  $\text{LiTiS}_2$  est bien constituée d'espèces organiques qui sont éliminées après un traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$ .

## 2.2. « $\text{Li}_3\text{TiS}_3$ » synthétisé par réaction avec le n-butyllithium

### 2.2.1. Synthèse

Les conditions de synthèse utilisées pour préparer  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  par réaction du n-butyllithium avec  $\text{TiS}_3$  (99+ %, Alpha Aesar) sont strictement identiques à celles employées pour la synthèse de  $\text{LiTiS}_2$  par ce même procédé.

En ce qui concerne la cinétique de la réaction, elle ne semble pas être plus lente que pour l'intercalation d'un seul ion lithium dans  $\text{TiS}_2$ . Par une technique de titration en retour, Chianelli et Dines ont montré que la consommation de n-BuLi correspondant à l'insertion des deux premiers ions lithium dans  $\text{TiS}_3$  est très rapide alors que celle correspondant à l'insertion du dernier lithium est plus longue (Figure II - 17). De plus, les auteurs ont également observé la fragmentation des cristaux de  $\text{TiS}_3$  au cours de sa lithiation.

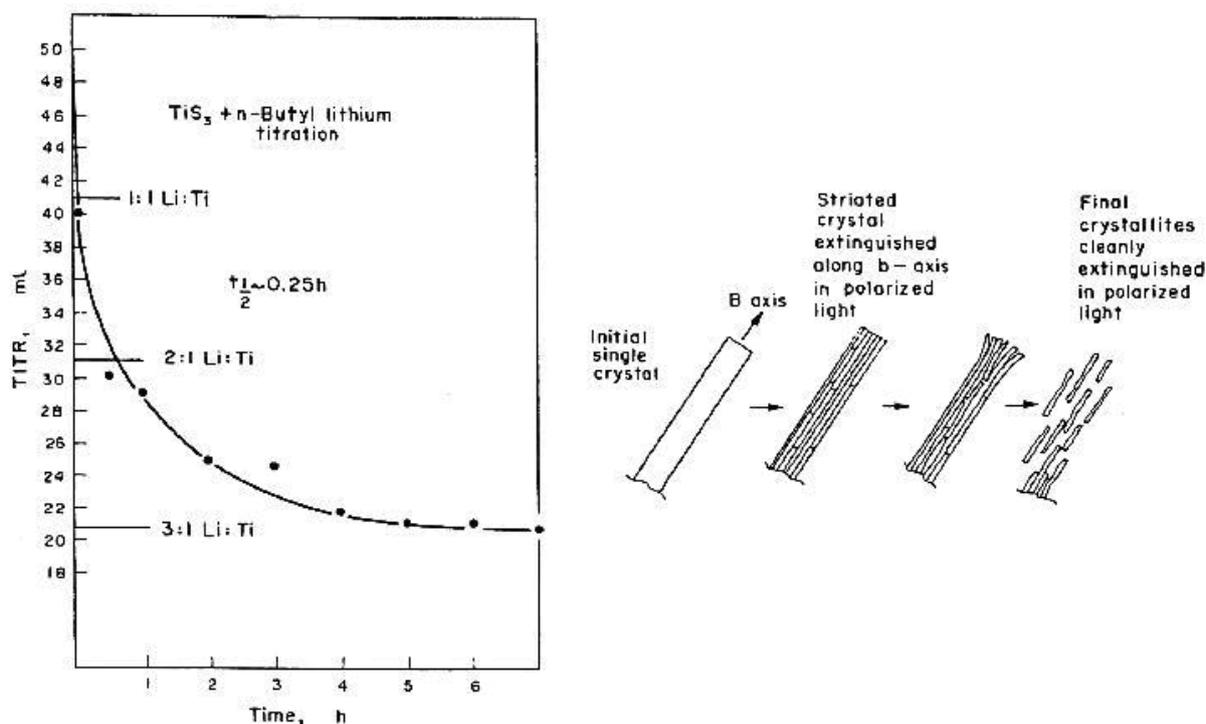


Figure II - 17 : Suivi de la réaction du n-BuLi avec  $\text{TiS}_3$  par titration en retour (à gauche) et schéma de la fragmentation des cristaux de  $\text{TiS}_3$  lors de l'insertion du lithium (à droite) selon Chianelli et Dines [18]

Dans le cas de notre synthèse, nous avons également noté une réduction importante de la taille des particules à la fin de la réaction. Ce phénomène est certainement lié d'une part, à l'attaque chimique et d'autre part, à l'effet des contraintes induites par l'expansion volumique se produisant lors de l'insertion du Li. Ainsi, la taille des particules en suspension dans le solvant à la fin de la

réaction est tellement faible que la filtration puis le lavage du matériau sont difficiles, le verre fritté utilisé se bouchant de façon systématique. De ce fait, le rinçage de ce matériau n'a pas pu être réalisé dans des conditions optimales.

### 2.2.2. Analyse chimique

Comme pour les matériaux  $\text{LiTiS}_2$ , une analyse par ICP-OES a été réalisée sur le matériau  $\text{Li}_x\text{TiS}_3$  synthétisé par voie liquide afin de déterminer son taux de lithiation ( $x$ ). La méthode de dissolution utilisée pour préparer la solution à doser est la même que précédemment à savoir l'utilisation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré à chaud.

Le rapport Li/Ti obtenu par ICP-OES avoisine  $3,3 \pm 0,1$  et est donc légèrement supérieur à celui théoriquement attendu, ce qui peut probablement s'expliquer par un mauvais rinçage du matériau.

Un taux de lithiation maximal autour de trois ions lithium par groupement formulaire  $\text{TiS}_3$  a également été déterminé par des techniques de type titration en retour du réactif introduit en excès et n'ayant pas réagi en fin de synthèse [18, 20].

### 2.2.3. Analyse structurale

L'étude structurale du  $\text{TiS}_3$  commercial et du matériau obtenu après lithiation par voie liquide a été réalisée par diffraction de rayons X (Figure II - 18).

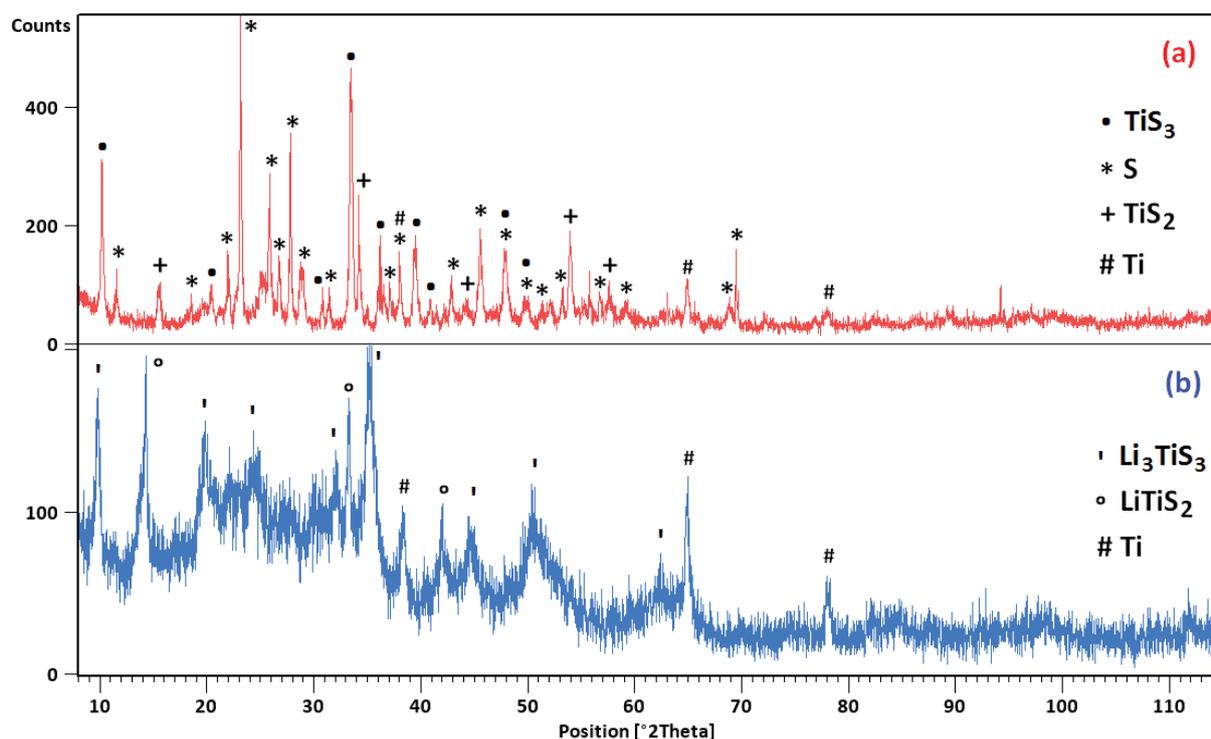


Figure II - 18 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X de  $\text{TiS}_3$  commercial (a) et  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  synthétisé par la voie liquide (b) ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

Le diffractogramme de  $\text{TiS}_3$  commercial montre que le produit est en réalité un mélange de  $\text{TiS}_3$ , de  $\text{TiS}_2$ , de soufre et même de titane métallique. Le diffractogramme de l'échantillon lithié présente de larges pics mal définis, caractéristiques de composés mal cristallisés en bon accord avec la

littérature [21]. Cette observation peut être reliée à la fragmentation des cristallites de  $\text{TiS}_3$  lors de l'insertion du lithium. La phase  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  n'est pas référencée dans les bases de données cristallographiques internationales. Seuls Chianelli et Dines ont réussi à indexer le diffractogramme de  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  à partir d'une maille identique à celle de  $\text{TiS}_3$  mais avec un paramètre  $a$  doublé ( $a = 11,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,46 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,12 \text{ \AA}$ , et  $\beta = 98,0^\circ$ ) [18]. Une indexation partielle des pics correspondant à ceux de  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  tels que référencés par Chianelli et Dines a pu être réalisée confirmant ainsi la formation de ce matériau. En revanche, nous détectons aussi la présence de  $\text{LiTiS}_2$  qui serait issu de la lithiation du  $\text{TiS}_2$  présent dans le réactif utilisé pour cette synthèse. Enfin, la présence d'autres impuretés telles que des résidus organiques n'est pas à exclure.

#### 2.2.4. Analyse morphologique

Le matériau lithié synthétisé à partir de  $\text{TiS}_3$  par voie liquide a été observé au MEB et comparé au réactif commercial (Figure II - 19).

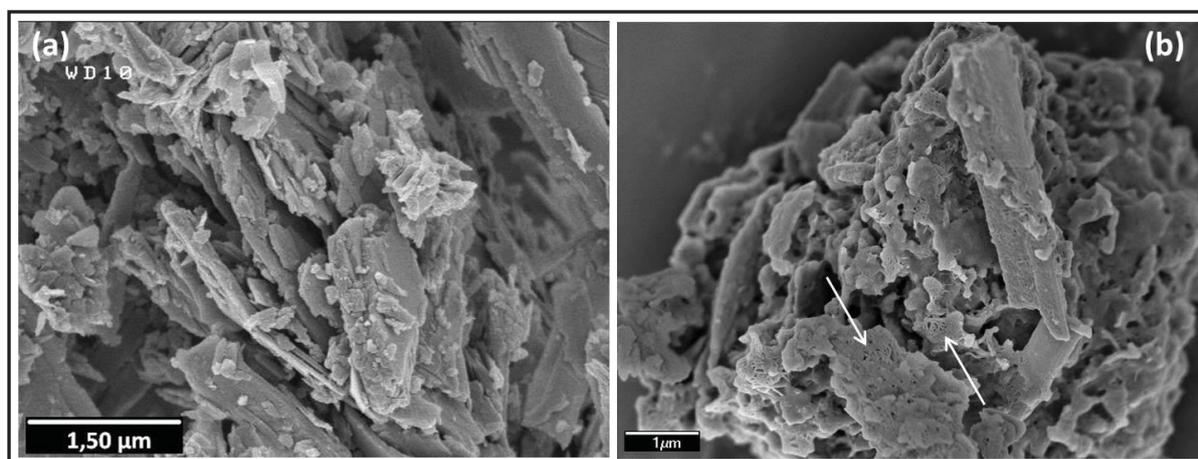


Figure II - 19 : Images MEB de  $\text{TiS}_3$  commercial (a) et de  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  synthétisé par voie liquide (b). Les flèches indiquent la présence de très fines aiguilles

Le trisulfure de titane présente une morphologie en bâtonnets (ou aiguilles) qui se regroupent sous la forme d'agrégats. Cette caractéristique est directement reliée à la structure cristallographique de  $\text{TiS}_3$  qui est formée de chaînes de prismes trigonaux comme cela est détaillé dans la partie 1.1.

Après lithiation, la morphologie du matériau reste inchangée mais la présence d'un dépôt recouvrant les particules est remarquée, comme dans le cas du matériau  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par cette même voie. Là encore, il s'agit probablement d'une pollution de surface induite par un mauvais rinçage. Mais, à l'inverse de  $\text{LiTiS}_2$ , aucune fissure n'est mise en évidence pour le matériau  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$ . En revanche, la formation de fines aiguilles est observée, probablement issues de la fragmentation de  $\text{TiS}_3$  lors de l'intercalation du lithium comme cela est décrit dans la littérature (Figure II - 17).

#### 2.2.5. Analyse thermique

Des analyses thermogravimétrique et calorimétrique par ATG/DSC ont permis d'étudier la stabilité en température du matériau «  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  » synthétisé par voie liquide. Comme pour  $\text{LiTiS}_2$ , quatre pertes de masses distinctes sont observées entre 25 et 500°C (Figure II - 20). Cependant, pour

«  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  », la perte totale est de 25,4 % jusqu'à 500°C et de 14,6 % avant 300°C, la température du solder-reflow. L'attribution des pertes de masse est la même que pour  $\text{LiTiS}_2$  à savoir le départ d'espèces organiques adsorbées en surface avant 150°C et la dégradation du matériau avec le départ d'espèces soufrées au-delà de 150°C. La courbe DSC montre quant à elle deux pics endothermiques à une température inférieure à 50°C et vers 180°C, et un pic exothermique très intense vers 325°C. Par comparaison avec le matériau  $\text{LiTiS}_2$ , la stabilité thermique jusqu'à 300°C de «  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  » est nettement moins bonne.

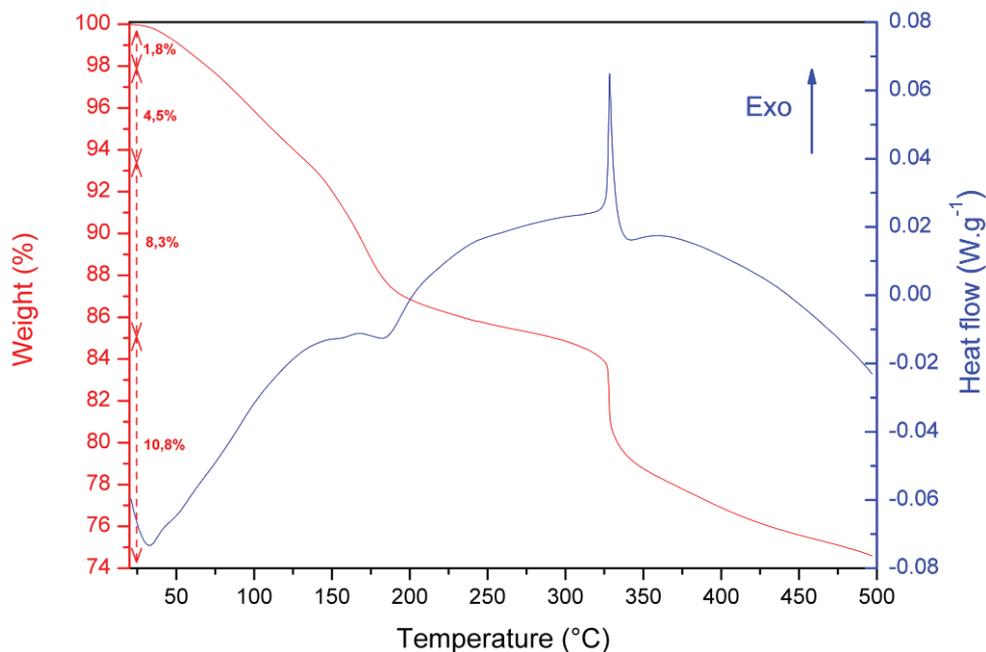


Figure II - 20 : Courbes ATG (en rouge) et DSC (en bleu) de  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  synthétisé par voie liquide. Analyse réalisée dans un creuset en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  après un balayage d'argon

### 2.3. Conclusion sur les synthèses effectuées par voie liquide

Des synthèses de sulfures de titane lithiés ont été réalisées par réaction chimique en voie liquide à partir de  $\text{TiS}_2$  et «  $\text{TiS}_3$  » en utilisant du n-butyllithium, dans l'hexane. Les caractérisations physico-chimiques du matériau obtenu après lithiation de  $\text{TiS}_2$  ont clairement confirmé la formation du composé  $\text{LiTiS}_2$ . Ce dernier est pur, bien cristallisé et son taux de lithiation est voisin de un. Sa morphologie est constituée de plaquettes qui s'agglomèrent entre elles, ce qui est favorable pour la réalisation d'une cible par pressage. De plus, il présente une bonne stabilité en température jusqu'à 300°C. En ce qui concerne les investigations menées sur le produit de lithiation de  $\text{TiS}_3$  par voie liquide, elles ont mis en évidence la formation du matériau  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  grâce notamment au dosage du rapport Li/Ti et aux informations présentées dans la littérature sur la structure de ce composé. En revanche, le matériau est très peu cristallisé (certainement à cause de la fragmentation des cristallites de  $\text{TiS}_3$  conduisant à de fines aiguilles observées par microscopie), n'est pas pur et présente une mauvaise stabilité thermique jusqu'à 300°C.

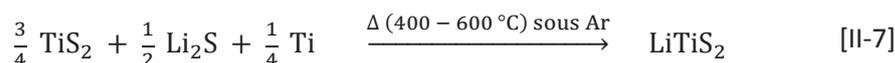
En conclusion, le procédé de lithiation par voie liquide permet une lithiation efficace des sulfures de titane comme cela était mentionné dans la littérature. En revanche, nous avons remarqué lors des

deux synthèses que le rinçage des poudres en fin de réaction est une étape primordiale. Si elle n'est pas réalisée avec soin, une « pollution » constituée d'espèces organiques et/ou lithiées est présente en surface des particules. Cette « pollution », inhérente à cette technique de lithiation qui utilise un solvant et un réactif en excès, est particulièrement difficile à éliminer dans le cas de  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$ .

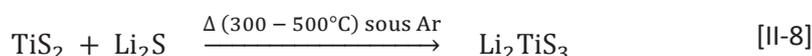
Notre objectif étant de réaliser des cibles de pulvérisation et de préparer des couches minces de sulfures de titane lithiés à partir de ces dernières, nous avons pris la décision de ne pas poursuivre les investigations sur le matériau «  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  », le précurseur commercial n'étant pas conforme à nos attentes.

### 3. Synthèse et caractérisation de sulfures de titane lithiés par réaction à l'état solide

Le procédé de lithiation par réaction à l'état solide que nous avons utilisé s'appuie sur les travaux de Colbow et coll. [15, 16]. Son principe est extrêmement simple et paraît plus facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle que celui utilisé par la voie liquide. Il s'agit de mélanger dans les bonnes proportions les réactifs (ou précurseurs) sous forme de poudres et de porter le mélange à haute température. Néanmoins, l'efficacité de cette méthode reste à confirmer et les conditions optimales de synthèse à déterminer car nous disposons de peu d'informations. Dans un premier temps, nous avons cherché à obtenir le matériau  $\text{LiTiS}_2$  selon la réaction décrite par l'équation [II-7]. L'utilisation de titane métallique dans le mélange de précurseurs est justifiée par la volonté de réduire le titane à son degré d'oxydation + III dans la structure hôte  $\text{TiS}_2$  afin de permettre l'insertion du lithium. Pour ceci, nous avons fait varier les conditions de synthèse en caractérisant à chaque fois les différents matériaux lithiés obtenus.



Ensuite, dans un deuxième temps, nous avons utilisé le même procédé mais en modifiant les proportions des réactifs afin d'essayer de synthétiser un matériau à base de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , plus riche en lithium (et en soufre) que  $\text{LiTiS}_2$  [II-8]. Dans ce but, une optimisation des conditions de préparation a également été réalisée.



#### 3.1. Optimisation des conditions de synthèse de $\text{LiTiS}_2$ par réaction à l'état solide

##### 3.1.1. Synthèse

Pour la synthèse de  $\text{LiTiS}_2$  par réaction à l'état solide, nous avons suivi autant que possible le protocole décrit par K.M. Colbow [15]. Il consiste à mélanger intimement les réactifs selon les proportions stœchiométriques définies puis à former une pastille par pressage du mélange. Cette dernière est placée dans un creuset en carbone vitreux qui est introduit dans un tube en silice en

boite à gants sous argon (Figure II - 21). Le chauffage est effectué à une température comprise entre 400 et 600°C pendant 20 heures.



Figure II - 21 : Montage en silice utilisé pour les réactions à l'état solide et dans lequel est introduit le creuset en carbone vitreux

Afin d'optimiser les conditions de synthèse, l'effet de plusieurs paramètres a été étudié. Pour cela, nous avons réalisé quatre séries d'essais au cours desquels les matériaux obtenus ont été systématiquement caractérisés par diffraction des rayons X. Pour chaque série, les matériaux préparés sont issus du même mélange de réactif et nous avons simplement fait varier la température de synthèse. La différence entre chaque série de synthèse est la pureté, la granulométrie et surtout la façon dont les réactifs ont été mélangés. Au total, 11 synthèses ont été réalisées pour affiner les conditions. Enfin des analyses chimiques des matériaux synthétisés lors de la quatrième série d'essais ont été effectuées pour déterminer le rapport Li/Ti.

### 3.1.2. Analyse structurale

Lors de la première série d'essais, les réactifs ( $\text{TiS}_2$ , 99,9 %, 1 $\mu\text{m}$ , Aldrich ;  $\text{Li}_2\text{S}$ , 99,9 %, Alfa Aesar et Ti, 99,9 %, 150 mesh, Alfa Aesar) ont été mélangés à l'aide d'un broyeur planétaire (Figure II - 22 a) et traités thermiquement à 500°C. Le diffractogramme du matériau issu de cette première synthèse (Figure II - 22 b) fait apparaître à la fois des pics caractéristiques de la phase 1T- $\text{LiTiS}_2$  (la plus courante et identique à celle obtenue par la voie liquide) et de la phase 3R- $\text{LiTiS}_2$  [16] (Figure II - 4). En vue du dépôt sous forme de couche mince de  $\text{LiTiS}_2$  par pulvérisation cathodique, la prédominance de l'une ou de l'autre des deux phases de  $\text{LiTiS}_2$  ne semble pas avoir d'importance étant donné le procédé utilisé, pour peu que la stœchiométrie de la phase 3R identifiée soit bien  $\text{LiTiS}_2$ . Par ailleurs, cette première synthèse conduit en fait à un mélange de phases, certains pics peu intenses correspondant à du titane métallique n'ayant pas réagi et à une phase oxygénée du type  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  de maille cubique ( $a \sim 8,29 \text{ \AA}$ ). La caractérisation par DRX du précurseur  $\text{Li}_2\text{S}$  a montré qu'il comporte du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  probablement à l'origine de la formation du composé  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ . De plus, le matériau lithié obtenu est mal cristallisé, peut-être à cause du broyage préalable des réactifs.

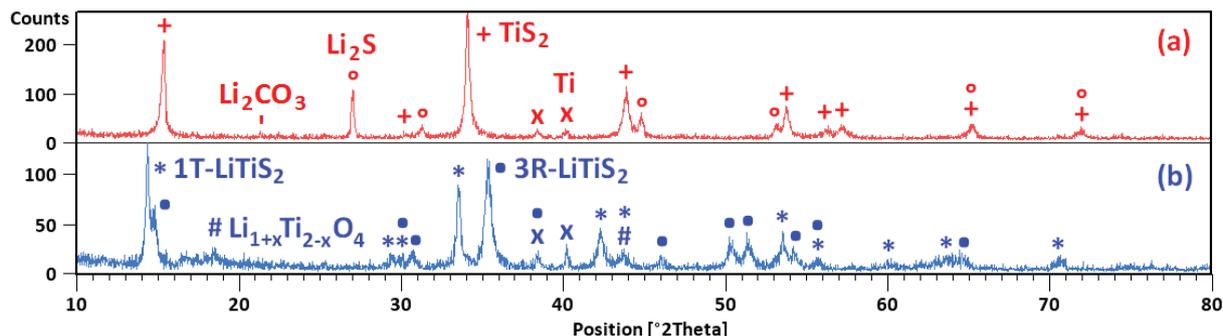


Figure II - 22 : Diffractogrammes de rayons X de la première série d'essais de synthèse de  $\text{LiTiS}_2$  par réaction à l'état solide. Mélange de réactifs (a), matériau synthétisé à  $500^\circ\text{C}$  (b). ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

Ainsi, afin d'augmenter la cristallinité du produit nous avons préparé un deuxième mélange de réactifs mais cette fois sans broyage planétaire, simplement en mélangeant les poudres manuellement dans un mortier. A partir de ce mélange (Figure II - 23 a), une deuxième série de synthèses a été réalisée à  $500^\circ\text{C}$  (Figure II - 23 b) et  $600^\circ\text{C}$  (Figure II - 23 c). Malheureusement, bien que présentant une meilleure cristallinité, les deux matériaux préparés ne sont pas purs. Le produit de la synthèse à  $500^\circ\text{C}$  contient du  $\text{Li}_2\text{S}$  n'ayant pas réagi, ce qui peut être relié à une hétérogénéité du mélange de réactifs. Le produit synthétisé à  $600^\circ\text{C}$  contient quant à lui une teneur non négligeable de la phase  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ , la proportion de cette dernière semblant augmenter avec la température de recuit.

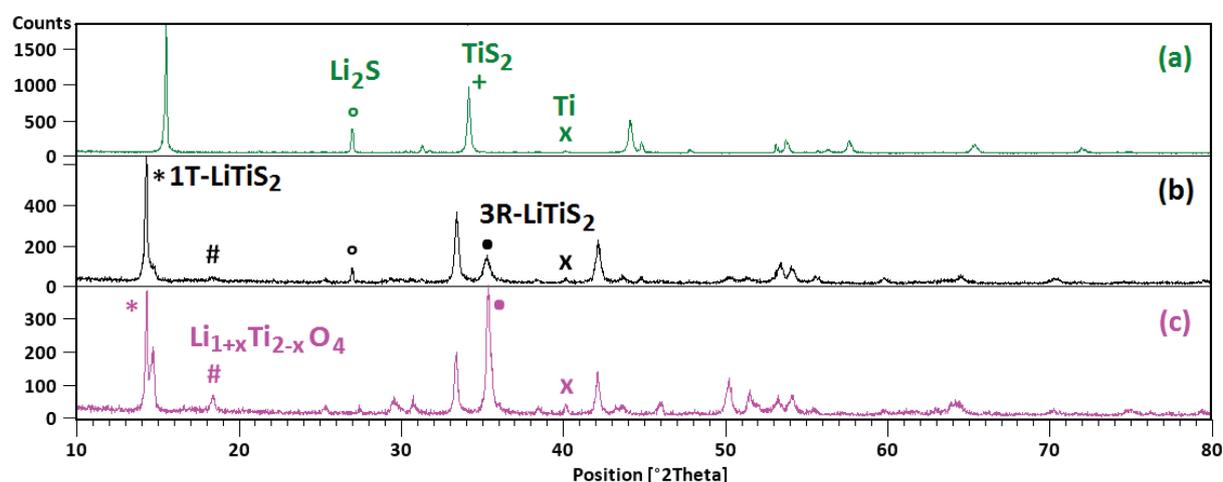


Figure II - 23 : Diffractogrammes de rayons X de la deuxième série d'essais de synthèse de  $\text{LiTiS}_2$  par réaction à l'état solide. Mélange de réactifs (a), matériaux synthétisés à  $500^\circ\text{C}$  (b) et  $600^\circ\text{C}$  (c). ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

Lors de la troisième série de synthèses, un nouveau réactif  $\text{Li}_2\text{S}$  exempt de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a été utilisé (99,9 %, 200 mesh, Alfa Aesar) et le mélange des poudres a été effectué au mélangeur 3D (Figure II - 24 a). Sur les diffractogrammes des matériaux obtenus après traitement thermique à  $400^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  (Figure II - 24 b et c), des pics caractéristiques de  $\text{Li}_2\text{S}$  sont présents et indiquent que ce dernier n'a pas totalement réagi. Par conséquent, le mélange de réactifs n'est pas suffisamment homogène. De plus, à partir de  $500^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  se forme malgré l'utilisation de  $\text{Li}_2\text{S}$  pur.

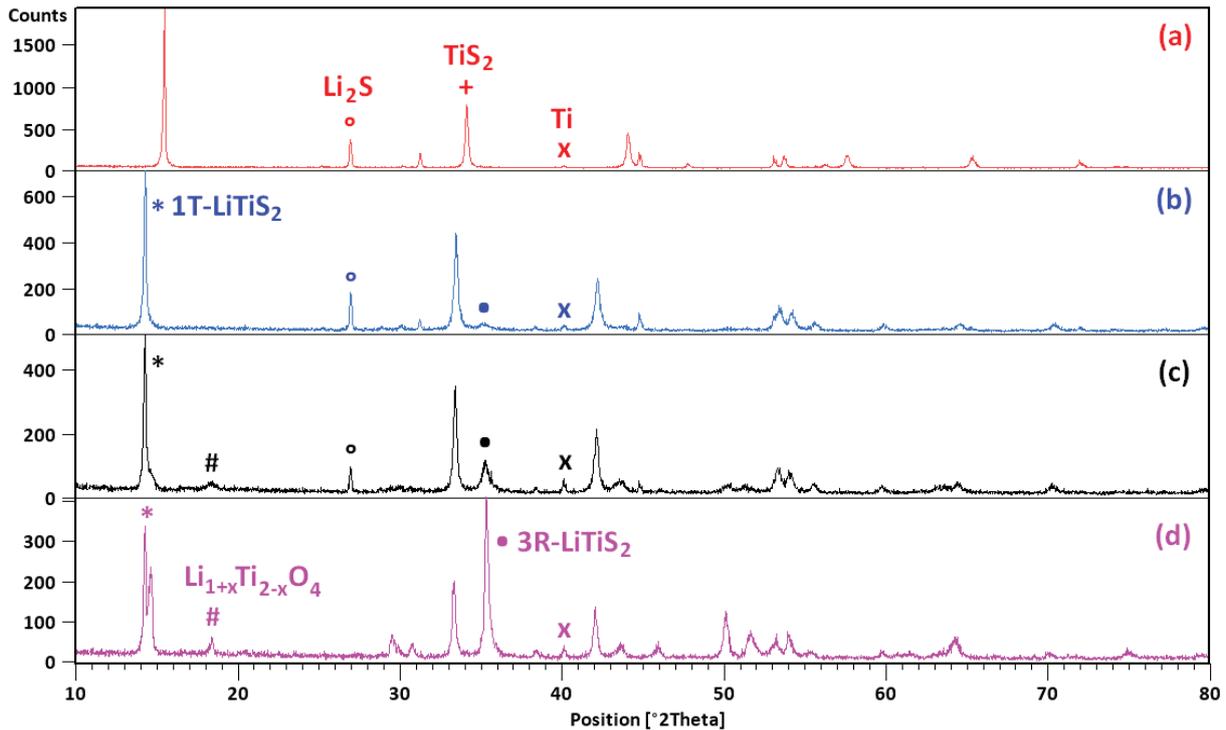


Figure II - 24 : Diffractogrammes de rayons X de la troisième série d'essais de synthèse de LiTiS<sub>2</sub> par réaction à l'état solide. Mélange de réactifs (a), matériaux synthétisés à 400°C (b), 500°C (c) et 600°C (d). ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

A partir de ces différents résultats, nous avons réalisé une quatrième et dernière série de synthèses en mélangeant à nouveau les réactifs au broyeur planétaire mais avec une durée de broyage divisée par deux et une vitesse un peu plus élevée que lors de la première série d'essais. Nous espérons ainsi ne pas trop diminuer la cristallinité des réactifs et obtenir un mélange parfaitement homogène (Figure II - 25 a). Les diffractogrammes des synthèses réalisées à 400, 425, 450, 500 et 600°C à partir de ce mélange sont représentés sur la Figure II - 25. Globalement, la cristallinité des produits est satisfaisante. Après un recuit à 425°C (Figure II - 25 c), tout le Li<sub>2</sub>S a réagi et la phase Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> n'est pas formée, il subsiste juste quelques pics caractéristiques du Ti qui ne semble pas trop réagir même à 600°C, sans doute parce qu'il est difficile à incorporer par broyage. Au-delà de 425°C, la phase oxygénée est formée et sa proportion augmente avec la température. La température de 425°C a donc été sélectionnée pour les futures synthèses de LiTiS<sub>2</sub> par réaction à l'état solide qui permettront de préparer des cibles de pulvérisation.

De plus, nous avons observé au cours de nos différentes expériences, que plus la température est élevée plus la proportion de la phase 3R-LiTiS<sub>2</sub> devient importante au dépend de la phase 1T, qui à 600°C n'est présente qu'en faible proportion. Ce résultat est en partie en accord avec ceux de Colbow et coll. qui ont également obtenus la phase 3R de façon majoritaire sur une gamme de température allant de 500 à 700°C et pour des taux de lithium inséré supérieurs à  $x = 0,7$  dans Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> (quand  $x$  diminue la phase 3R ne se forme plus et 1T devient prédominante). En revanche, à très haute température (800-900°C), les auteurs signalent uniquement la formation de la phase 1T et suggèrent donc qu'il s'agit de la phase la plus stable thermodynamiquement. La seule exception à ces résultats est l'obtention de la phase 3R-LiTiS<sub>2</sub> à partir du mélange de réactifs TiS<sub>2</sub> et Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 900°C pour  $x > 0,6$ . Lors de cette réaction, du CO<sub>2</sub> et deux phases oxygénées (TiO<sub>2</sub> et Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>) sont formés

ce qui, selon Colbow et coll., n'était pas évident lors des réactions à partir d'un mélange de précurseurs identique à celui que nous avons utilisé. Les auteurs en ont ainsi conclu que la présence d'oxygène pourrait stabiliser la phase 3R-LiTiS<sub>2</sub> ce qui est plutôt en accord avec nos résultats puisque les proportions de cette dernière et du composé Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> sont toutes deux croissantes avec la température. En revanche, la formation de la phase 3R-LiTiS<sub>2</sub> n'est pas forcément conditionnée par la présence du composé oxygéné puisque celle-ci est absente en dessous de 450°C alors que la première apparaît dès 400°C.

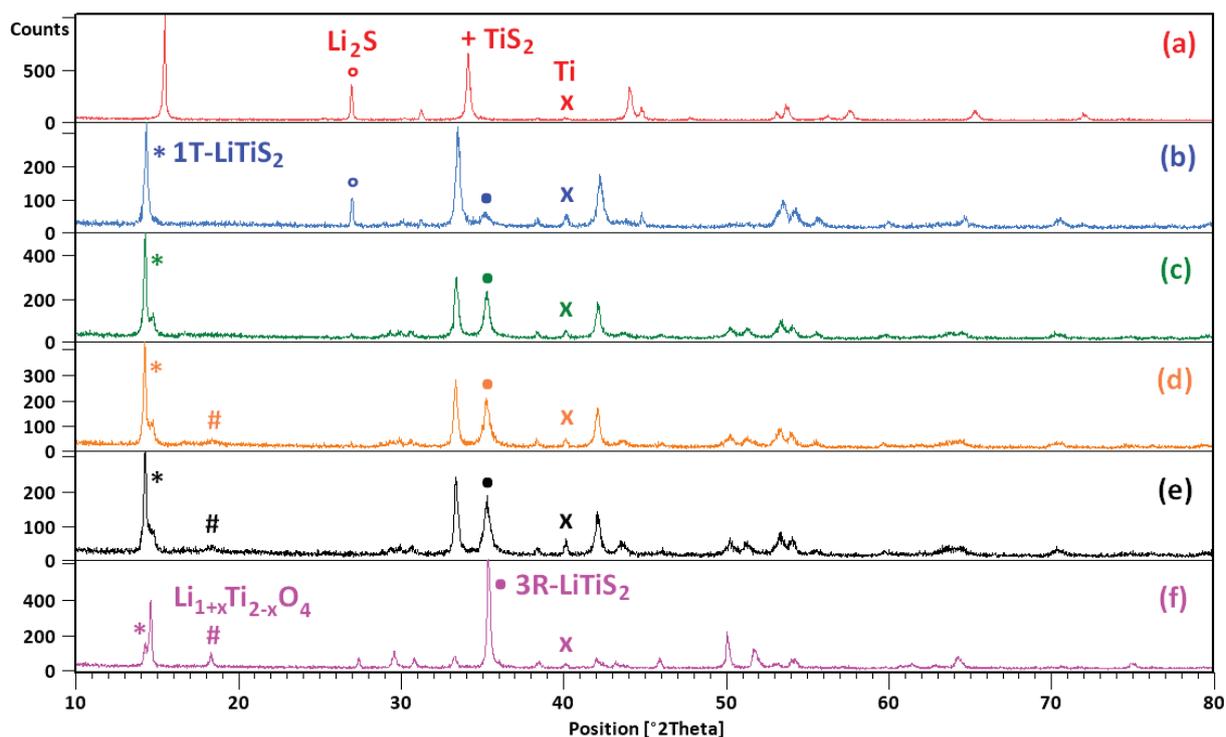


Figure II - 25 : Diffractogrammes de rayons X de la quatrième série d'essais de synthèse de LiTiS<sub>2</sub> par réaction à l'état solide. Mélange de réactifs (a), matériaux synthétisés à 400°C (b), 425°C (c), 450°C (d), 500°C (e) et 600°C (f). ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

### 3.1.3. Analyse chimique

Les matériaux lithiés obtenus lors de la quatrième série d'essais de synthèse de LiTiS<sub>2</sub> par réaction à l'état solide ont été dosés par spectroscopie d'émission optique (ICP-OES). Comme pour tous les dosages par cette technique, nous avons dissout les poudres dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré à chaud et préparé des solutions dans lesquelles le rapport Li/Ti a été mesuré. Quelle que soit la température du traitement thermique, le rapport Li/Ti obtenu avoisine 1.

### 3.1.4. Analyse morphologique

Pour compléter l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux LiTiS<sub>2</sub> synthétisés par réaction à l'état solide, nous avons observé au microscope électronique à balayage le mélange de réactifs ainsi que le produit obtenu après un traitement thermique à 425°C.

A la fois le mélange des réactifs (constitué par  $\frac{3}{4}$  de  $\text{TiS}_2$ ) et le matériau  $\text{LiTiS}_2$  se présentent sous la forme de plaquettes de l'ordre du micron qui sont agglomérées entre elles, comme cela pouvait être attendu (Figure II - 26).

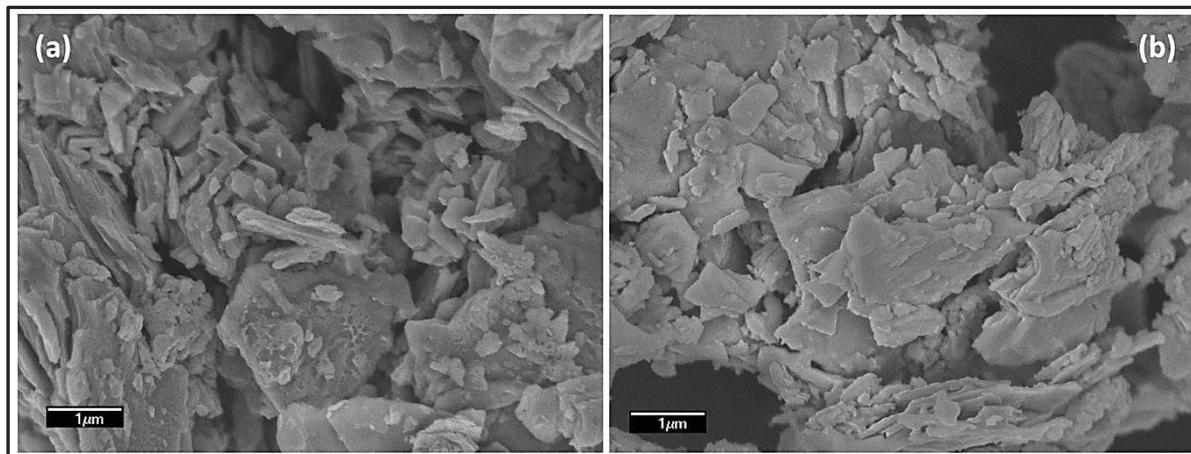


Figure II - 26 : Images MEB du mélange de réactifs ( $\text{TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S} + \text{Ti}$ ) (a) et de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par recuit à  $425^\circ\text{C}$  (b)

### 3.2. Autres compositions envisageables par réaction à l'état solide

Comme pour les synthèses par voie liquide, nous avons voulu préparer par réaction à l'état solide un sulfure de titane lithié dont la composition est plus riche en lithium que  $\text{LiTiS}_2$ . En revanche, contrairement à la voie liquide, nous n'avons pas souhaité utiliser le réactif  $\text{TiS}_3$  car ce dernier n'est pas pur. Nous avons donc fait le choix d'utiliser les réactifs  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  et  $\text{Ti}$  et nous avons dans un premier temps étudié le diagramme de phase ternaire correspondant. Après avoir choisi une composition intéressante à partir de la valeur théorique de la capacité, nous avons ensuite réalisé une optimisation des conditions de synthèse de ce matériau.

#### 3.2.1. Etude du diagramme de phase $\text{TiS}_2$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{Ti}$

A partir du diagramme de phase ternaire  $\text{TiS}_2$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{Ti}$  (Figure II - 27) nous avons ciblé plusieurs compositions qu'il serait intéressant de préparer en prenant en compte leurs caractéristiques électrochimiques « théoriques » par rapport à celles de la composition standard  $\text{LiTiS}_2$  (Tableau II - 4).

Il est important de noter que les matériaux  $\text{Li}_2\text{TiS}_2$  et  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  auxquels nous faisons référence n'ont jamais été obtenus à l'état massif et correspondent à des compositions moyennes visées. Ils ne sont pas clairement définis sur les diagrammes de phase ternaire  $\text{Li-Ti-S}$  de la littérature [38]. En ce qui concerne  $\text{Li}_2\text{TiS}_2$ , plusieurs publications font mention de sa probable formation par voie électrochimique à bas potentiel [39, 40]. Néanmoins, aucune donnée cristallographique précise n'a pu confirmer la formation de cette phase qui semble d'ailleurs ne pas être stable et se décomposer en  $\text{Li}_2\text{S} + \text{TiS}$  [38]. De même, peu d'informations font référence à la synthèse de  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  si ce n'est par voie électrochimique au cours de la lithiation de  $\text{TiS}_3$ . Quoiqu'il en soit, sa préparation par réaction à l'état solide est seulement mentionnée dans deux brevets relatifs à des procédés de synthèse de divers sulfures de métaux de transition intercalés [28, 29]. Toutefois, aucun des deux documents n'apporte une preuve réelle de l'obtention de  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  et se contente de citer ce matériau comme

pouvant être préparé par les procédés décrits. Ils consistent à faire réagir les deux précurseurs ( $\text{TiS}_2$  et  $\text{Li}_2\text{S}$ ) à haute température en présence d'une atmosphère de  $\text{CS}_2$  pour l'un [28] et dans un bain de sels fondus (halogénures de métaux alcalins) pour l'autre [29].

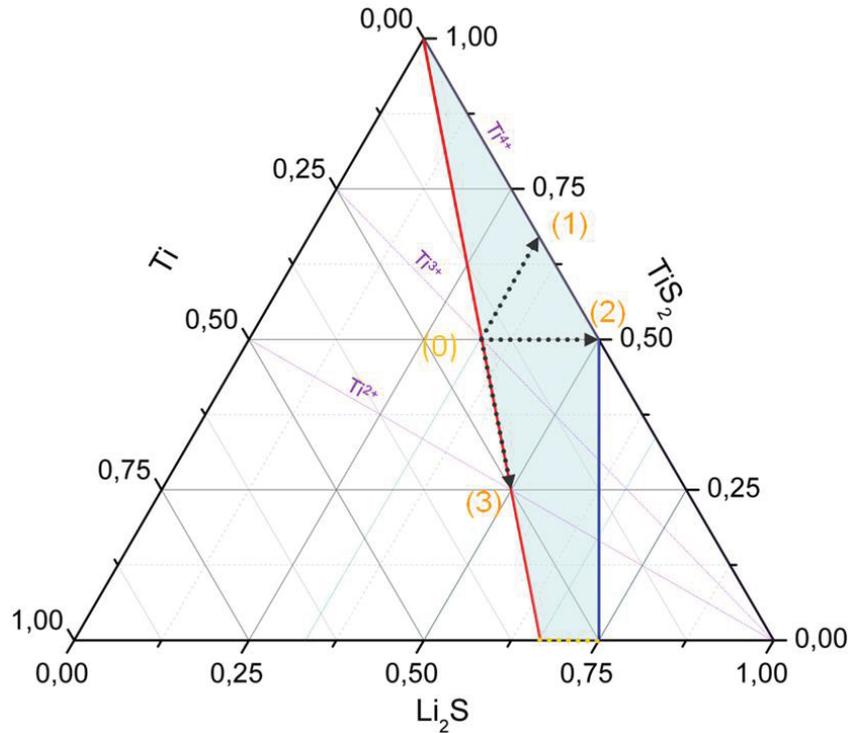


Figure II - 27 : Diagramme ternaire  $\text{TiS}_2\text{-Li}_2\text{S-Ti}$ . La droite rouge correspond à l'insertion de Li dans  $\text{TiS}_2$ , la bleue à celle dans  $\text{TiS}_3$

Réf. sur Figure II - 27	Mélange de réactifs	Produit de réaction attendu	Caractéristique électrochimique
(0)	$0,5 \text{ Li}_2\text{S} + 0,75 \text{ TiS}_2 + 0,25 \text{ Ti}$	$\text{LiTiS}_2$	Référence
(1)	$2 \text{ TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S}$	$\text{Li}_2\text{TiS}_3 + \text{TiS}_2$	Capacité théorique identique à $\text{LiTiS}_2$ mais oxydo-réduction des paires disulfures
(2)	$\text{TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S}$	$\text{Li}_2\text{TiS}_3$	Deux fois la capacité de $\text{LiTiS}_2$ et oxydo-réduction des paires disulfures
(3)	$\text{TiS}_2 + \text{Ti} + 2 \text{ Li}_2\text{S}$	$\text{Li}_2\text{TiS}_2$	Deux fois la capacité de $\text{LiTiS}_2$ et oxydo-réduction du titane

Tableau II - 4 : Compositions ciblées à partir du diagramme de phase  $\text{TiS}_2\text{-Li}_2\text{S-Ti}$  pour les synthèses par réaction à l'état solide et comparaison des caractéristiques électrochimiques des produits de réaction attendus

Même si nous n'avions initialement aucune certitude quant à l'obtention par réaction à l'état solide d'une phase riche en lithium ( $\text{Li}_2\text{TiS}_2$  ou  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ ), nous avons choisi d'effectuer différentes synthèses car c'est la composition moyenne de la poudre (et de la cible) qui nous importe. En effet, la présence de plusieurs phases comme un mélange de  $\text{LiTiS}_2$  et  $\text{Li}_2\text{S}$  par exemple ne constitue pas un problème majeur. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, seule l'homogénéité du mélange constituant la cible est à prendre en compte lors de la pulvérisation. La composition moyenne de la cible détermine alors en partie celle des couches minces qui peut conduire à une stœchiométrie impossible à obtenir à l'état massif.

A partir des différentes compositions ciblées (Tableau II - 4) nous avons fait le choix de retenir celle faisant intervenir un mélange équimolaire de  $\text{TiS}_2$  et  $\text{Li}_2\text{S}$  car la capacité théorique attendue est susceptible d'être doublée par rapport à celle de  $\text{LiTiS}_2$  et que la gamme de potentiel reste inchangée, ce qui nous permet de respecter notre cahier des charges. En effet, il est bien connu que les réactions d'oxydo-réduction faisant intervenir les paires disulfures dans  $\text{TiS}_3$  ont lieu à un potentiel proche de celui correspondant à l'insertion du lithium dans  $\text{TiS}_2$ , soit autour de 2,17 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  comme reporté par M. S. Whittingham [5, 8]. A contrario, une partie de la capacité de la phase  $\text{Li}_2\text{TiS}_2$  est obtenue à bas potentiel car elle implique une réduction du titane à son degré d'oxydation + II. Selon Murphy et coll. le potentiel du couple  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$  se situe à 0,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  dans  $\text{Li}_{1+x}\text{TiS}_2$  [39, 41]. De plus, comme nous avons pu le constater lors de l'optimisation des conditions de synthèse de  $\text{LiTiS}_2$  par réaction à l'état solide (partie 3.1), le titane métallique ne semble pas réagir selon notre procédé, du moins pas complètement et ce quelle que soit la température. Il est fort probable que la faible réactivité de ces particules métalliques est due au fait qu'elles restent intègres au cours du broyage du mélange, et ne s'incorporent donc pas intimement aux autres réactifs.

### 3.2.2. Optimisation des conditions de synthèse de « $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ »

La mise au point des conditions de synthèse de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » s'est principalement focalisée sur la recherche de la température la plus adaptée pour le traitement thermique du mélange de réactifs préparé à l'aide du broyeur planétaire à une vitesse modérée.

Des essais de synthèse à diverses températures ont été réalisés et les produits obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons (DRX). En parallèle, une analyse DRX *in situ* en température jusqu'à 600°C du mélange de réactifs a également été menée. Enfin, nous avons effectué une analyse par DSC (differential scanning calorimetry) du mélange de précurseurs jusqu'à 400°C et avons également observé la morphologie du matériau obtenu.

#### 3.2.2.1. Synthèse

La synthèse de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » par voie solide a été réalisée sur le même principe que celle de  $\text{LiTiS}_2$  mais à partir d'un mélange de réactifs  $\text{TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S}$  en proportions équimolaires (1:1). Les deux précurseurs sont mélangés sous argon au broyeur planétaire puis une pastille de 8 mm de diamètre est réalisée et traitée thermiquement sous argon entre 300 et 500°C pendant 20 heures en utilisant le même montage que précédemment (Figure II - 21).

#### 3.2.2.2. Analyses structurales *ex situ* et *in situ*

Les caractérisations par diffraction des différents produits ont montré que, quelle que soit la température, la réaction entre  $\text{TiS}_2$  et  $\text{Li}_2\text{S}$  ne conduit pas à la formation d'une phase de composition  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ , mais correspond plutôt à un mélange de phases de type  $\text{LiTiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  et éventuellement  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  dans différentes proportions (Figure II - 28). A basse température (300°C) la phase de type 1T- $\text{LiTiS}_2$  commence à se former alors qu'une quantité importante de  $\text{Li}_2\text{S}$  n'a pas réagi. Dès 425°C, une phase de type 3R- $\text{LiTiS}_2$  est formée en plus des deux précédents composés. La proportion de cette phase augmente avec la température au dépend de la phase 1T. Elle est obtenue quasiment pure après un traitement thermique à 500°C, avec comme paramètres de maille  $a=b=3,56 \text{ \AA}$ ,  $c=17,969 \text{ \AA}$ , valeurs sensiblement différentes de celles du 3R- $\text{LiTiS}_2$  reportées par Colbow

( $a=b=3,52 \text{ \AA}$ ,  $c=18,152 \text{ \AA}$ ). Ainsi, il est possible que la composition de cette phase ne soit pas exactement  $\text{LiTiS}_2$  (le rapport  $\text{Li/Ti}$  pourrait par exemple être supérieur à 1). La quantité de  $\text{Li}_2\text{S}$  diminue lorsque la température augmente, alors que la tendance inverse est observée pour  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ . Un recuit à  $450^\circ\text{C}$  semble donc être un bon compromis car il s'agit de la température la plus élevée pour laquelle une quantité maximale de  $\text{Li}_2\text{S}$  a réagi alors que  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  n'est présent que dans une faible proportion.

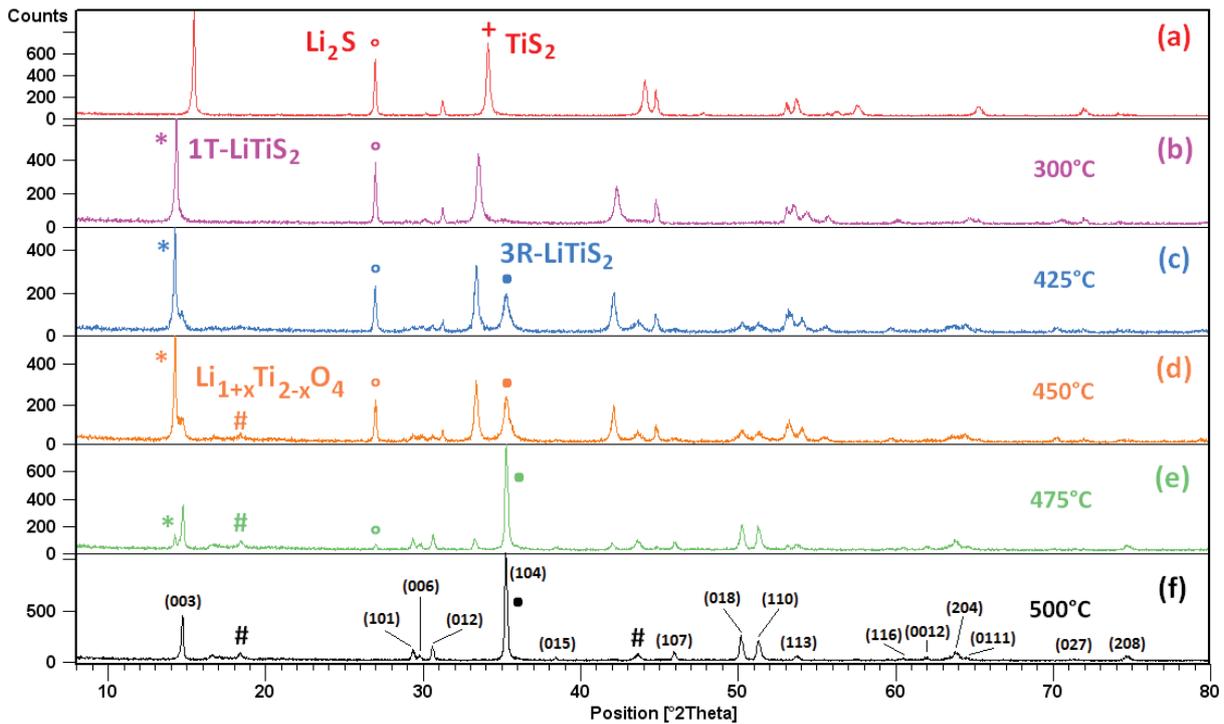


Figure II - 28 : Série de diffractogrammes de rayons X du mélange de réactifs (a) et des matériaux obtenus à  $300^\circ\text{C}$  (b),  $425^\circ\text{C}$  (c),  $450^\circ\text{C}$  (d),  $475^\circ\text{C}$  (e) et  $500^\circ\text{C}$  (f) lors de la mise au point de la synthèse de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » par réaction à l'état solide. ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

En parallèle des caractérisations *ex situ*, une analyse DRX *in situ* en température jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  du mélange de réactifs  $\text{TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S}$  (1:1) a été réalisée. Les résultats montrent en premier lieu la présence d'impuretés dans le mélange de réactifs à  $25^\circ\text{C}$  ce qui n'avait jamais été observé jusqu'alors (Figure II - 29). En effet, deux pics supplémentaires sont présents et peuvent être attribués à  $\text{SiO}_2$  (qui proviendrait de la jarre et des billes de broyage utilisés pour mélanger les réactifs) et  $\text{TiO}_2$  qui a pu se former lors du court passage à l'air du mélange lors de son introduction dans la chambre d'analyse. A partir de  $250^\circ\text{C}$ , la formation de la phase 1T est observée puis celle de la phase 3R est visible dès  $375^\circ\text{C}$ , sa proportion augmentant avec la température. De même, la phase spinelle  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  apparaît en très faible proportion vers  $450^\circ\text{C}$  mais cette dernière devient de plus en plus présente au fur et à mesure que la température augmente, pour n'être plus que la seule phase cristallisée visible à  $600^\circ\text{C}$  (Figure II - 30). Ceci est confirmé par l'aspect blanchâtre (caractéristique de ce matériau) de la poudre après analyse et indique clairement que la formation de cette phase en température est liée à la présence de traces d'eau ou d'air dans la cellule d'analyse ou dans le réacteur de synthèse, malgré les précautions prises. Par ailleurs, la quantité de  $\text{Li}_2\text{S}$  diminue constamment avec la température et finit par disparaître entre  $550$  et  $575^\circ\text{C}$ . Finalement, ce résultat nous conforte dans le choix d'une température de  $450^\circ\text{C}$  pour la réalisation future d'une cible de pulvérisation.

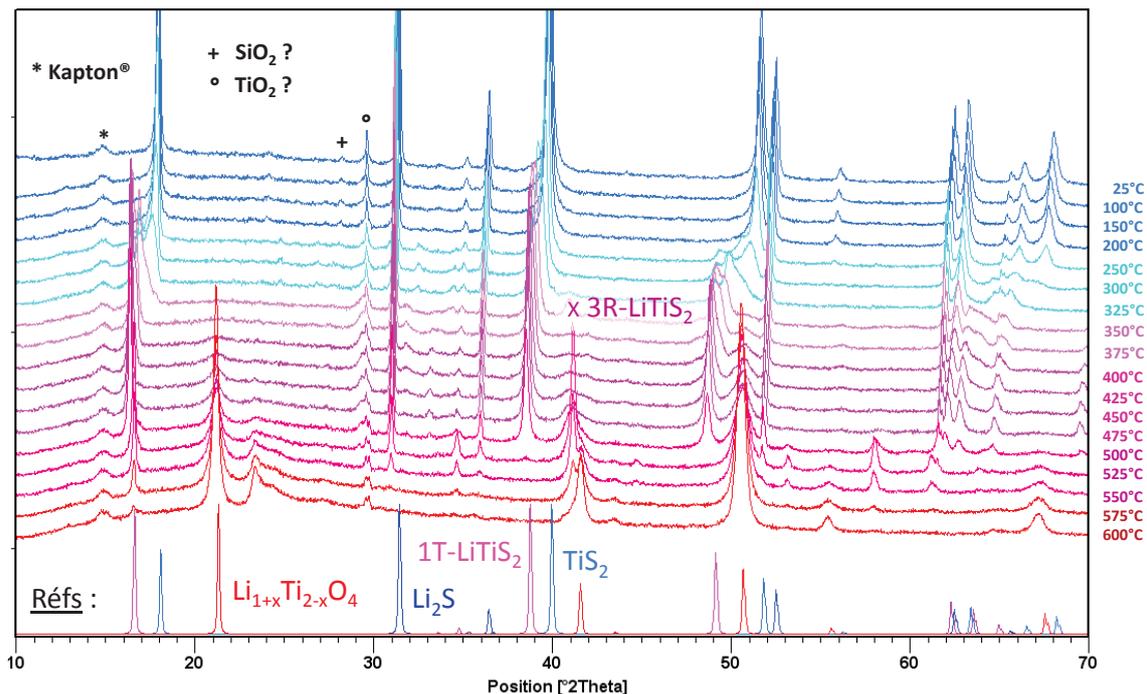


Figure II - 29 : Diffractogrammes de rayons X *in situ* en température du mélange de réactifs  $\text{TiS}_2$  +  $\text{Li}_2\text{S}$  (1:1) entre 25°C et 600°C ( $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  avec 10 min de palier à température constante avant chaque enregistrement). Analyse réalisée sous balayage d'hélium épuré en oxygène dans une chambre préalablement dégazée sous vide à 500°C. L'échantillon est disposé dans un creuset en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et introduit dans la chambre après un court passage à l'air d'environ 20 secondes. ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,7909 \text{ \AA}$ )

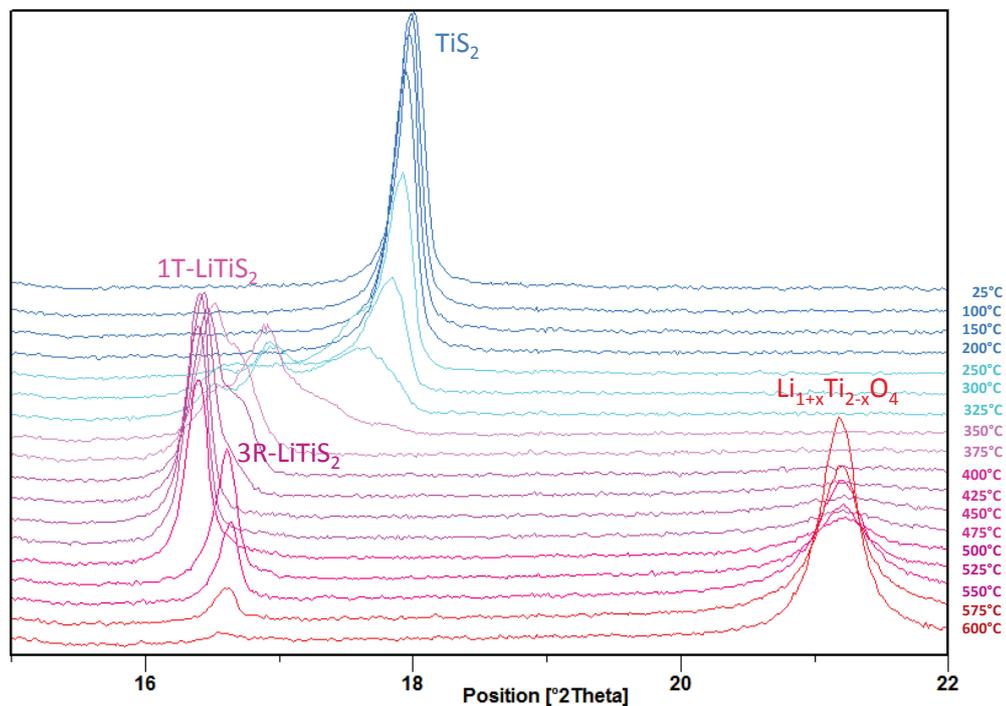


Figure II - 30 : Zoom entre  $15^\circ$  et  $22^\circ$  en  $2\theta$  sur les diffractogrammes de rayons X *in situ* en température du mélange de réactifs  $\text{TiS}_2$  +  $\text{Li}_2\text{S}$  (1:1) entre 25°C et 600°C. ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1,7909 \text{ \AA}$ )

### 3.2.2.3. Analyse thermique par DSC du mélange $\text{Li}_2\text{S} + \text{TiS}_2$ (1:1)

L'analyse DSC du mélange  $\text{TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S}$  (1:1) a été réalisée entre la température ambiante et  $400^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  dans un creuset en acier inoxydable scellé sous atmosphère d'argon. La courbe obtenue (Figure II - 31), dont la contribution linéaire du creuset n'a pas été soustraite, montre deux phénomènes lors de la montée en température jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  et aucun lors du refroidissement. Le premier phénomène apparaît dès  $150^\circ\text{C}$  et s'étend jusqu'à  $330^\circ\text{C}$  environ, il correspond à un large pic endothermique. Il peut être attribué à l'insertion du lithium dans  $\text{TiS}_2$  et donc à la formation de la phase  $1\text{T-LiTiS}_2$ . Le second phénomène correspond à un pic exothermique intense vers  $365^\circ\text{C}$  et pourrait correspondre à la transition de phase entre  $1\text{T}$  et  $3\text{R}$ .

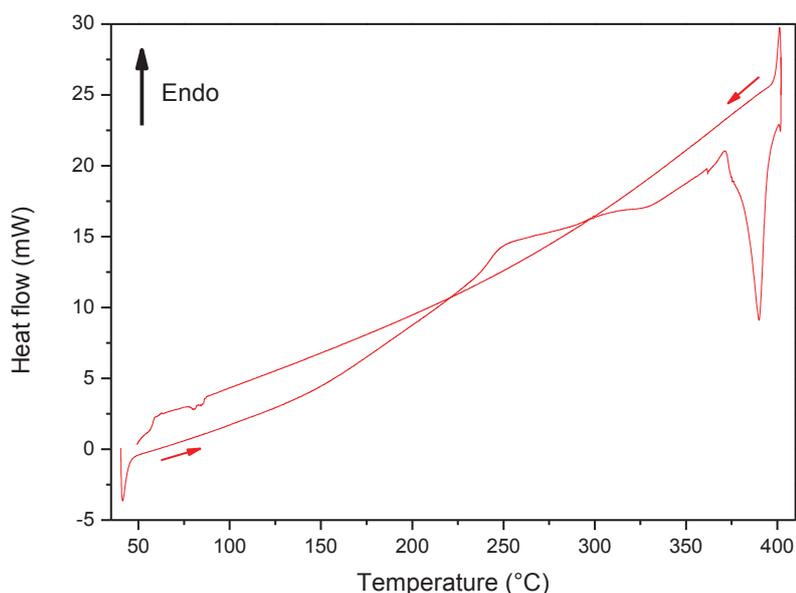


Figure II - 31 : Courbe de DSC (differential scanning calorimetry) du mélange de réactifs  $\text{TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S}$  (1:1) réalisée sous argon dans un creuset haute pression entre la température ambiante et  $400^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La contribution linéaire du creuset n'a pas été soustraite

### 3.2.2.4. Analyse morphologique

L'observation par microscopie électronique à balayage de la poudre obtenue après traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$  du mélange ( $\text{TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S}$ ) confirme une fois de plus la formation d'une phase de type  $\text{LiTiS}_2$  plutôt que celle de la phase  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ . En effet, la morphologie des particules observées est plutôt du type plaquette et non aiguille comme cela serait attendu si nous avons effectivement synthétisé ce matériau. Au contraire, la morphologie des particules est caractéristique de  $\text{LiTiS}_2$  (Figure II - 32 a), la taille des plaquettes étant voisine de  $800\text{ nm}$  (Figure II - 32 b).

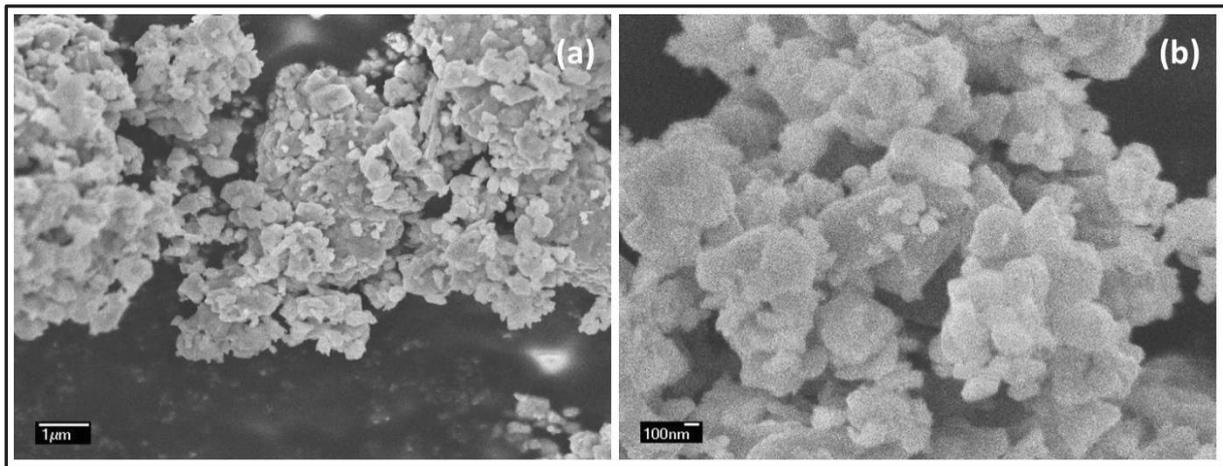


Figure II - 32 : Images MEB à différents grossissements du matériau synthétisé par traitement thermique à 450°C du mélange de réactif ( $\text{TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S}$ )

### 3.3. Conclusion sur les synthèses par réaction à l'état solide

La synthèse de deux compositions de sulfures de titane lithiés par réaction à l'état solide a été optimisée. Dans un premier temps, nous avons réalisé de multiples essais pour préparer le matériau  $\text{LiTiS}_2$  par réaction du mélange de réactifs ( $0,5 \text{ Li}_2\text{S} + 0,75 \text{ TiS}_2 + 0,25 \text{ Ti}$ ) à différentes températures. Les caractérisations physico-chimiques des produits obtenus ont permis de déterminer qu'un traitement thermique à 425°C donne les meilleurs résultats. A cette température, nous obtenons essentiellement un mélange de deux phases de  $\text{LiTiS}_2$  (1T et 3R), plus un peu de titane n'ayant pas réagi. Dans un deuxième temps, après une étude du diagramme de phase  $\text{TiS}_2\text{-Li}_2\text{S-Ti}$ , nous avons souhaité préparer un matériau plus riche en lithium et nous avons fait le choix de la synthèse de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » par réaction du mélange équimolaire ( $\text{TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S}$ ). Comme attendu, nous ne sommes pas parvenus à synthétiser une telle phase, même en faisant varier la température de recuit. Dans tous les cas, les caractérisations réalisées ont mis en évidence la formation d'un mélange de phases de type 1T ou 3R- $\text{LiTiS}_2$ , de  $\text{Li}_2\text{S}$  et/ou  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  dans différentes proportions. Pour une température de 450°C, un mélange de phases de type  $\text{LiTiS}_2$  et de  $\text{Li}_2\text{S}$  sans contribution importante de la phase spinelle a été obtenu.

Nous obtenons donc pour les deux synthèses un mélange de phases (1T et 3R- $\text{LiTiS}_2 + \epsilon \text{ Ti}$ ) dans le premier cas et (1T et 3R- $\text{Li}_x\text{TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S}$ ) dans le deuxième cas. Ce résultat n'est pas du tout incompatible avec une utilisation de ces poudres en tant que cible de pulvérisation. De plus, notons que la morphologie majoritairement sous forme de feuillets des deux mélanges de matériaux synthétisés permettra une réalisation aisée des cibles par pressage.

Le procédé de lithiation par réaction à l'état solide est donc un moyen simple et efficace pour synthétiser des sulfures de titane lithiés. Néanmoins, le montage utilisé (Figure II - 21) nécessiterait d'être amélioré car la formation de la phase spinelle contenant de l'oxygène à haute température résulte probablement d'un léger défaut d'étanchéité. L'utilisation de tubes en verre scellés aurait certainement permis de s'affranchir de cette contamination mais n'est pas simple à mettre en œuvre

étant donné la quantité de poudre à préparer (environ 15 g pour préparer une cible) ou le diamètre de la cible de pulvérisation (50 mm) dans le cas d'un recuit de cette dernière.

### Conclusion

Plusieurs méthodes de synthèse de sulfures de titane lithiés sont décrites dans la littérature. Elles sont toutes basées sur le principe d'insertion du lithium dans des matériaux tels que  $\text{TiS}_2$  ou  $\text{TiS}_3$ . A partir de ces informations, nous avons sélectionné deux procédés. Le premier fait intervenir une réaction en solution et le second une réaction à l'état solide. Deux compositions différentes ont été synthétisées à partir de chaque technique. Les caractérisations physico-chimiques des produits obtenus ont montré qu'il est possible de préparer une composition identique (e.g.  $\text{LiTiS}_2$ ) par des méthodes différentes. Néanmoins, le procédé de synthèse a une influence sur les caractéristiques des matériaux. Par exemple,  $\text{LiTiS}_2$  a pu être synthétisé par réaction de  $\text{TiS}_2$  avec le n-BuLi mais aussi par réaction entre les réactifs  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  et Ti à haute température. Le matériau obtenu par voie liquide est pur, bien cristallisé avec la présence unique de la phase 1T- $\text{LiTiS}_2$ . En revanche, la réaction à l'état solide conduit à un mélange (1T et 3R- $\text{LiTiS}_2 + \epsilon$  Ti) moins bien cristallisé. En ce qui concerne les compositions dont la teneur en lithium est plus riche que celle de  $\text{LiTiS}_2$ , la synthèse de «  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  » par voie liquide semble possible mais n'a pas pu être réalisée dans des conditions optimales car le réactif  $\text{TiS}_3$  utilisé n'était pas pur. De même, par réaction à l'état solide, la phase «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » n'a pas été obtenue et le matériau synthétisé n'est autre qu'un mélange de composés (1T et 3R- $\text{Li}_x\text{TiS}_2 + \text{Li}_2\text{S}$ ).

Il est par ailleurs important de garder en mémoire que l'objectif est de préparer des cibles de pulvérisation et par conséquent la synthèse doit permettre la préparation de quantités importantes de matériaux (typiquement 15 g) et doit être facilement industrialisable. Dans cette optique, parmi les quatre synthèses de sulfures de titane lithiés à l'état massif présentées dans ce chapitre, nous avons choisi de n'en retenir que trois pour poursuivre notre travail. Il s'agit de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide pour sa pureté et de  $\text{LiTiS}_2$  et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparés par voie solide pour la simplicité du procédé.

## Références

- [1] K. Fredenhagen and G. Cadenbach, "Die bindung von kalium durch kohlenstoff," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 158, no. 1, pp. 249–263, 1926.
- [2] W. Rüdorff, "Einlagerungsverbindungen mit alkali- und erdalkalimetallen," *Angewandte Chemie*, vol. 71, no. 15-16, pp. 487–491, 1959.
- [3] W. Rüdorff and H. H. Sick, "Einlagerungsverbindungen von alkali- und erdalkalimetallen in molybdän- und wolframdisulfid," *Angewandte Chemie*, vol. 71, no. 3, pp. 127–127, 1959.
- [4] W. Rüdorff, "Über die einlagerung von unedlen metallen in graphit sowie in metallchalkogenide vom typ  $MeX_2$ ," *Chimia*, vol. 19, p. 489, September 1965.
- [5] M. S. Whittingham, "Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 12, pp. 41–99, 1978.
- [6] J. Bichon, M. Danot, and J. Rouxel, "Systématique structurale pour les séries d'intercalaires  $M_xTiS_2$  ( $M= Li, Na, K, Rb, Cs$ )," *Comptes Rendus Acad. Sc. Paris*, vol. 276, no. C, pp. 1283–1286, 1973.
- [7] J. Rouxel, L. Trichet, P. Chevalier, P. Colombet, and O. A. Ghaloun, "Preparation and structure of alkali metal intercalation compounds," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 29, pp. 311–321, 1979.
- [8] M. S. Whittingham, "Lithium incorporation in crystalline and amorphous chalcogenides: thermodynamics, mechanism and structure," *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 118, pp. 229–239, 1981.
- [9] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, and A. H. Thompson, "Structure refinement of stoichiometric  $TiS_2$ ," *Mat. Res. Bull.*, vol. 10, pp. 1379–1382, 1975.
- [10] M. S. Whittingham, "The role of ternary phases in cathode reactions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 123, no. 3, pp. 315–320, 1976.
- [11] M. S. Whittingham and A. H. Thompson, "Intercalation and lattice expansion in titanium disulfide," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, no. 4, p. 1588, 1975.
- [12] M. Whittingham and F. R. Gamble, "The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides," *Mat. Res. Bull.*, vol. 10, pp. 363–372, 1975.
- [13] B. G. Silbernagel and M. S. Whittingham, "An NMR study of the alkali metal intercalation phase  $Li_xTiS_2$ : Relation to structure, thermodynamics and ionicity," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, no. 9, pp. 3670–3673, 1976.
- [14] W. McKinnon, J. Dahn, and C. Levy-Clement, "Lithium intercalation in  $Li_xZrS_2$ ," *Solid State Communications*, vol. 50, no. 2, pp. 101–104, 1984.
- [15] K. M. Colbow, "Lithium intercalation in titanium based oxides and sulfides," Master of Science Thesis, The University of British Columbia, Vancouver, Canada, 1988.
- [16] K. M. Colbow, J. R. Dahn, and R. R. Haering, "The 3R phase of  $Li_xTiS_2$ ," *Journal of Power Sources*, vol. 26, pp. 301–307, 1989.

- [17] S. Furuseth, L. Brattas, and A. Kjekshus, "On the crystal structures of  $\text{TiS}_3$ ,  $\text{ZrS}_3$ ,  $\text{ZrSe}_3$ ,  $\text{ZrTe}_3$ ,  $\text{HfS}_3$ ,  $\text{HfSe}_3$ ," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. A29, pp. 623–631, 1975.
- [18] R. R. Chianelli and M. B. Dines, "Reaction of butyllithium with transition metal trichalcogenides," *Inorganic Chemistry*, vol. 14, no. 10, pp. 2417–2421, 1975.
- [19] M. S. Whittingham, "Intercalation chemistry and energy storage," *Journal of solid state chemistry*, vol. 29, pp. 303–310, 1979.
- [20] D. W. Murphy and F. A. Trumbore, "The chemistry of  $\text{TiS}_3$  and  $\text{NbSe}_3$  cathodes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 123, no. 7, pp. 960–964, 1976.
- [21] C. Sourisseau, S. P. Gwet, and P. Gard, "Structural, optical, and electronic properties of  $\text{Li}_3\text{MS}_3$  compounds (M = Ti, Zr, Hf)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 72, pp. 257–271, 1988.
- [22] R. R. Chianelli, "Microscopic studies of transition metal chalcogenides," *Journal of Crystal Growth*, vol. 34, pp. 239–244, 1976.
- [23] M. S. Whittingham, "Electrointercalation in transition-metal disulphides," *Journal of the chemical society, Chemical communications*, no. 9, pp. 328–329, 1974.
- [24] M. S. Whittingham, "Electrolytic preparation of intercalated chalcogenides," U.S. Patent 1 468 244, Jan., 1973.
- [25] B. V. Laar and D. J. W. Ijdo, "Preparation, crystal structure, and magnetic structure of  $\text{LiCrS}_2$  and  $\text{LiVS}_2$ ," *Journal of solid state chemistry*, vol. 3, pp. 590–595, 1971.
- [26] T. Uchida, K. Kohiro, H. Hinode, M. Wakihara, and M. Taniguchi, "Preparation of Li-Ti-S intercalation compound by a solid state process," *Mat. Res. Bull.*, vol. 22, pp. 935–942, 1987.
- [27] R. Schöllhorn and A. Lerf, "Redox reactions of layered transition metal disulfides in alkali halide melts," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 42, no. 1, pp. 89–100, 1975.
- [28] A. Clearfield, "Process for producing ternary thio compounds," U.S. Patent 3 48 998, 1964.
- [29] A. G. Ritchie and P. G. Bowles, "Synthesis of lithium transition metal sulphides," WO Patent 46102 A1, 2002.
- [30] A. Leblanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet, and J. Rouxel, "Les intercalaires  $\text{A}_x\text{TiS}_2$  et  $\text{A}_x\text{ZrS}_2$ . structure et liaisons. (A = Li, Na, K, Rb, Cs)," *Mat. Res. Bull.*, vol. 9, no. 2, pp. 191–197, 1974.
- [31] B. M. L. Rao and R. W. Francis, "Lithium intercalation of titanium disulfide," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 37, no. 3, p. 345, 1976.
- [32] M. B. Dines, "Method for lithiating metal chalcogenides and intercalated products thereof," U.S. Patent 3 933 688, 1976.
- [33] M. S. Whittingham and M. B. Dines, "n-butyllithium-An effective, general cathode screening agent," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 124, no. 9, pp. 1387–1388, 1977.
- [34] D. W. Murphy, F. J. D. Salvo, G. W. H. Jr., and J. V. Waszczak, "Convenient preparation and physical properties of lithium intercalation compounds of group 4B and 5B layered transition metal dichalcogenides," *Inorganic Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 17–21, 1976.

- [35] M. B. Dines, "Lithium intercalation via n-butyllithium of the layered transition metal dichalcogenides," *Mat. Res. Bull.*, vol. 10, no. 4, pp. 287–292, 1975.
- [36] W. P. F. A. M. Omloo and F. Jellinek, "Intercalation compounds of alkali metals with niobium and tantalum dichalcogenides," *Journal of the less common metals*, vol. 20, no. 2, pp. 121–129, 1970.
- [37] J. H. Golden, F. J. DiSalvo, and J. M. Frechet, "Room-Temperature synthesis of  $(\text{LiMo}_3\text{Se}_3)_n$  and the determination of the relative reduction potential of tert-Butyllithium," *Chemistry of Materials*, vol. 6, no. 6, pp. 844–849, 1994.
- [38] W. Worrell, "Alkali metal intercalation in ternary and multinary compounds," *Il Nuovo Cimento D*, vol. 2, no. 6, pp. 1988–1994, 1983.
- [39] D. W. Murphy and J. N. Carides, "Low voltage behavior of lithium/metal dichalcogenide topochemical cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, no. 3, pp. 349–351, 1979.
- [40] W. Johnson and W. Worrell, "Lithium and sodium intercalated dichalcogenides: Properties and electrode applications," *Synthetic Metals*, vol. 4, no. 3, pp. 225–248, 1982.
- [41] Y. Kim, K. sung Park, S. hoon Song, J. Han, and J. B. Goodenough, "Access to  $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$  redox couples in layered  $\text{LiMS}_2$  sulfides ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ ) as anodes for Li-ion battery," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, no. 8, pp. A703–A708, 2009.



# Chapitre III : Préparation de couches minces d'oxysulfures de titane lithiés et caractérisation physico-chimique des dépôts

---

## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>89</b>
<b>1. Préparation et analyse des cibles de pulvérisation .....</b>	<b>89</b>
1.1. Préparation des cibles .....	89
1.1.1. Cibles préparées à partir de poudres synthétisées par voie liquide .....	89
1.1.2. Cibles préparées par réaction à l'état solide .....	90
1.1.2.1. Préparation des cibles de composition $\text{LiTiS}_2$ .....	90
1.1.2.2. Préparation des cibles de composition « $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ » .....	91
1.2. Analyse des cibles .....	93
1.2.1. Caractérisation des cibles avant dépôt .....	93
1.2.1.1. Analyse chimique .....	94
1.2.1.2. Analyse structurale .....	94
1.2.2. Caractérisation des cibles après dépôt .....	95
1.2.2.1. Analyse chimique .....	96
1.2.2.2. Analyse structurale .....	97
1.2.2.3. Analyse morphologique .....	99
<b>2. Elaboration des couches minces par pulvérisation cathodique .....</b>	<b>102</b>
2.1. Description de l'enceinte de dépôt .....	102
2.2. Conditions de dépôt .....	104
2.3. Les différents substrats .....	105
2.4. Vitesse de dépôt .....	107
<b>3. Caractérisations physico-chimiques des couches minces .....</b>	<b>108</b>

3.1.	Analyse chimique.....	108
3.1.1.	Détermination de la teneur en lithium .....	108
3.1.2.	Détermination de la teneur en oxygène et en soufre .....	109
3.1.3.	Etude de l'homogénéité de composition des dépôts en épaisseur .....	111
3.1.4.	Evolution de la composition des dépôts avec la durée d'utilisation des cibles ..	113
3.1.5.	Influence des paramètres de dépôt sur la teneur en lithium des couches.....	115
3.2.	Masse volumique des dépôts.....	116
3.3.	Analyse structurale.....	117
3.4.	Environnement local des éléments .....	118
3.5.	Etude de la morphologie .....	120
3.6.	Influence d'un traitement thermique sur la morphologie .....	121
3.7.	Bilan des caractéristiques physico-chimiques des couches minces.....	123
<b>4.</b>	<b>Etude de la reproductibilité du procédé de synthèse des couches minces .....</b>	<b>124</b>
	<b>Conclusion.....</b>	<b>125</b>
	<b>Références .....</b>	<b>126</b>

## Introduction

Dans ce chapitre sont présentées les différentes couches minces d'oxysulfures de titane lithiés ( $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ ) élaborées par pulvérisation cathodique et l'influence de la composition des cibles ainsi que celle des paramètres de dépôt sur leurs propriétés physico-chimiques. Dans une première partie, la préparation et la caractérisation des cibles de pulvérisation avant et après dépôt sont décrites. Ensuite, nous présentons en détail l'ensemble des conditions de dépôt utilisées pour élaborer les couches minces. La troisième partie de ce chapitre est dédiée aux différentes analyses physico-chimiques réalisées sur les films, en détaillant les caractéristiques propres à chaque type de dépôt et en mettant en exergue celles communes à tous les dépôts. Enfin, nous exposons dans une dernière partie une étude visant à mettre en évidence la bonne reproductibilité du procédé utilisé pour préparer les dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ .

## 1. Préparation et analyse des cibles de pulvérisation

### 1.1. Préparation des cibles

La préparation des cibles de sulfures de titane lithiés est fonction de leurs procédés de synthèse (voie liquide ou solide détaillées dans le chapitre II). Pour le matériau synthétisé par voie liquide (réaction de  $\text{TiS}_2$  avec le n-butyllithium), les cibles sont réalisées par pressage à froid de la poudre obtenue après réaction. Pour les deux matériaux synthétisés par voie solide (réaction en température de  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  avec ou sans Ti), des cibles sont pressées à partir des mélanges de réactifs puis sont soumises à un traitement thermique. Celui-ci a pour double fonction de faire réagir les précurseurs et de conduire à une bonne tenue mécanique de la cible. Selon le matériau préparé par cette méthode ( $\text{LiTiS}_2$  ou «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  ») une ou plusieurs étapes supplémentaires peuvent être nécessaires.

#### 1.1.1. Cibles préparées à partir de poudres synthétisées par voie liquide

Pour obtenir une quantité de matériau suffisante à la préparation d'une cible de pulvérisation de 50 mm de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur, deux synthèses successives de  $\text{LiTiS}_2$  par voie liquide sont réalisées (protocole décrit dans le chapitre II partie 2.1.1). Chacune permet d'obtenir environ 7 grammes du matériau lithié sous forme de poudre. Dans un premier temps, celle-ci est traitée thermiquement sous vide à  $100^\circ\text{C}$  afin d'éliminer un maximum d'espèces organiques susceptibles de se trouver en surface des grains si le lavage puis le séchage n'a pas été suffisant (N.B. dans la plupart des cas, aucune perte de masse n'est notée lors de cette étape). Dans un deuxième temps, la poudre est pressée à froid en boîte à gants dans un moule à pastiller jusqu'à une pression d'environ 12 tonnes ( $6.10^7 \text{ N.m}^{-2}$ ). Après une dizaine de minutes d'application de la pression, a lieu le démoulage, une cible de  $\text{LiTiS}_2$  voie liquide (plus loin référencée  $\text{LiTiS}_2 \text{ VL}$ ) est alors obtenue (Figure III - 1) et peut être utilisée pour préparer des dépôts par PVD.

La masse volumique moyenne des cibles préparées par cette méthode a été calculée (par pesées et mesures des cibles), elle est de  $1,88 \text{ g.cm}^{-3}$  ce qui correspond à 61 % de la masse volumique théorique qui est de  $3,08 \text{ g.cm}^{-3}$  (Tableau III - 1).

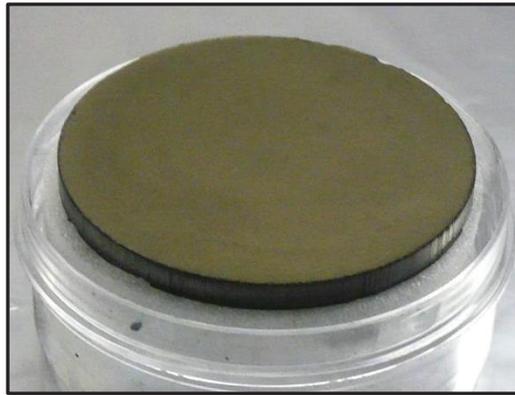


Figure III - 1 : Photographie d'une cible préparée par pressage de la poudre synthétisée par voie liquide

	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Compacité par rapport à 1T-LiTiS <sub>2</sub>
Première cible	1,94 ± 0,02	63 %
Deuxième cible	1,81 ± 0,01	59 %
Moyenne	1,88 ± 0,02	61 %

Tableau III - 1 : Masse volumique et compacité des cibles préparées à partir de la poudre synthétisée par voie liquide

### 1.1.2. Cibles préparées par réaction à l'état solide

Contrairement aux cibles préparées à partir de poudres synthétisées par voie liquide, la mise en forme de celles préparées par réaction à l'état solide intervient avant la réaction de lithiation. La première étape consiste donc à presser le mélange de réactifs pour obtenir des cibles qui sont ensuite traitées thermiquement. Ces recuits s'accompagnent d'expansions volumiques plus ou moins importantes selon la composition du mélange. D'un point de vue théorique, ces expansions ne sont pas en accord avec la différence de masse volumique entre les mélanges de précurseurs (respectivement 2,80 g.cm<sup>-3</sup> et 2,53 g.cm<sup>-3</sup> pour [0,75 TiS<sub>2</sub> + 0,5 Li<sub>2</sub>S + 0,25 Ti] et [TiS<sub>2</sub> + Li<sub>2</sub>S]) et les phases LiTiS<sub>2</sub> formées (respectivement 3,08 g.cm<sup>-3</sup> et 3,04 g.cm<sup>-3</sup> pour 1T et 3R-LiTiS<sub>2</sub> calculé à partir des données cristallographiques [1]). En revanche, la libération de soufre au cours du traitement thermique peut contribuer à créer de la porosité au sein de la cible, ce qui explique probablement les variations volumiques observées. Les étapes suivantes consistent simplement à polir le contour de la cible pour la ramener aux dimensions souhaitées ou, dans le cas d'une déformation trop importante, à broyer la cible, la presser à nouveau et à effectuer un second recuit à température modérée.

#### 1.1.2.1. Préparation des cibles de composition LiTiS<sub>2</sub>

Les cibles de composition LiTiS<sub>2</sub> sont réalisées par recuit à partir des précurseurs préalablement mis en forme (pastille de 50 mm de diamètre) suivi d'un polissage car l'expansion volumique engendrée par la réaction se limite principalement à une légère augmentation du diamètre.

En suivant le protocole mis au point lors de l'optimisation des conditions de synthèse de ce matériau (détaillé dans le chapitre II partie 3.1), les réactifs sont mélangés au broyeur planétaire puis sont pressés à froid (6.10<sup>7</sup> N.m<sup>-2</sup>) dans un moule à pastiller pour obtenir une cible de 50 mm de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur. Celle-ci est placée sur une plaque de carbone

vitreuse et traitée thermiquement à 425°C sous argon (pendant 20 ou 40 heures selon les cas). La cible obtenue après recuit possède une teinte sombre (gris foncé) alors qu'elle était initialement de couleur ocre (Figure III - 2). L'augmentation mesurée du diamètre de la cible est de 2 mm, soit 4 % du diamètre initial. Le diamètre de la cible est ensuite ajusté par polissage jusqu'à une valeur proche de 50 mm afin de pouvoir l'utiliser pour élaborer des dépôts par PVD.

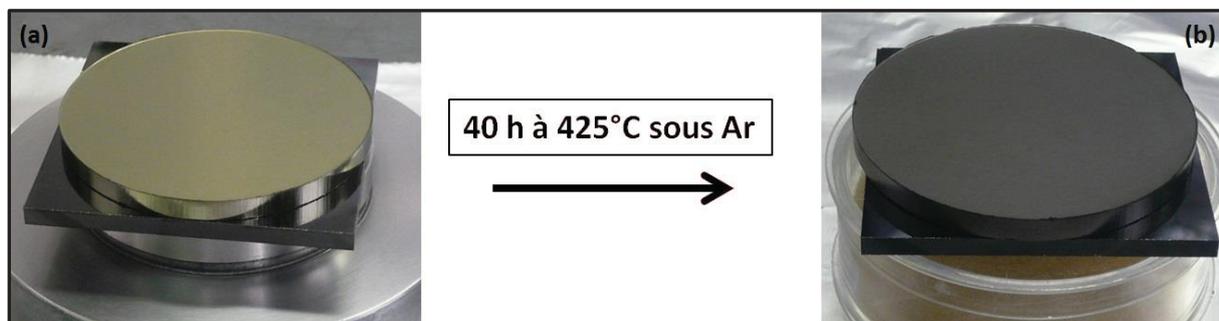


Figure III - 2 : Photographies d'une cible du mélange de réactifs [0,75  $\text{TiS}_2$  + 0,5  $\text{Li}_2\text{S}$  + 0,25  $\text{Ti}$ ] (a) et de la cible obtenue après traitement thermique (b)

La masse volumique d'une telle cible est de  $1,60 \pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$  ce qui représente une compacité de 52 % par rapport à la masse volumique théorique de  $1\text{T-LiTiS}_2$ .

### 1.1.2.2. Préparation des cibles de composition « $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ »

Les cibles de composition «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » sont réalisées en deux étapes car l'expansion volumique générée par la réaction entraîne de sérieuses déformations lors du premier recuit des réactifs et nécessite un broyage et une nouvelle mise en forme pour pouvoir utiliser la cible.

Un protocole initial très proche de celui employé pour préparer les cibles de composition  $\text{LiTiS}_2$  par réaction à l'état solide est initialement suivi tout en respectant les différences de composition du mélange de précurseurs et de température de leur traitement thermique comme cela a été mis au point lors des essais de synthèse (présentés dans le chapitre II partie 3.2.2.). Ensuite, la cible obtenue est broyée manuellement puis à nouveau pressée à froid ( $6.10^7 \text{ N.m}^{-2}$ ) dans un moule à pastiller pour former une nouvelle cible de 50 mm de diamètre et de quelques millimètres d'épaisseur. Cette dernière subit alors un deuxième recuit à une température plus faible (300°C), ce qui permet de lui assurer une bonne tenue mécanique. Encore une fois, toutes les manipulations sont accomplies en boîte à gants.

Les différentes étapes de préparation d'une cible de ce type sont résumées sur la Figure III - 3 et les caractéristiques de la cible à chaque étape sont présentées dans le Tableau III - 2. Comme pour les cibles de composition  $\text{LiTiS}_2$  préparées par réaction à l'état solide, un changement de couleur est observé (Figure III - 3 B). En revanche, ici la cible est considérablement déformée et présente un aspect bombé qui ne permet pas de l'installer sur la cathode de la machine de pulvérisation sans risque de la casser lors du serrage. De plus, des traces blanchâtres sont visibles à la surface de cette dernière et sont caractéristiques de la formation du composé spinelle  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  comme cela avait déjà été observé lors des essais de synthèse. Par ailleurs, une perte de masse non négligeable a été mesurée entre les étapes A et B lors du premier recuit. Celle-ci correspond au départ de soufre qui se

condense sur la partie froide du montage utilisé (Figure III - 4). En effet, lors du recuit, le tube en silice est introduit dans un four tubulaire alors que l'extrémité métallique est positionnée en dehors du four et est refroidie par un système de ventilation. Il existe donc un gradient de température à l'intérieur du montage qui entraîne la condensation de soufre ( $T_{\text{fus}} = 115^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{éb}} = 445^{\circ}\text{C}$ ) sur la partie froide (inférieure à  $100^{\circ}\text{C}$ ). Ainsi, nous avons déterminé que le rapport maximal S/Ti de cette cible (de composition «  $\text{Li}_2\text{TiS}_{3-2}$  ») n'excède pas 2,77. Lors du deuxième recuit, entre les étapes C et D, une légère prise de masse est mise en évidence et peut correspondre à une oxydation du matériau dû au probable défaut d'étanchéité du montage. Le procédé SPS (spark plasma sintering) devrait permettre d'éviter à la fois la contamination par l'oxygène mais également la perte de soufre en raccourcissant la durée du traitement thermique, il n'a cependant pas pu être mis en œuvre au cours de cette étude car nous ne disposons pas de moule adapté.

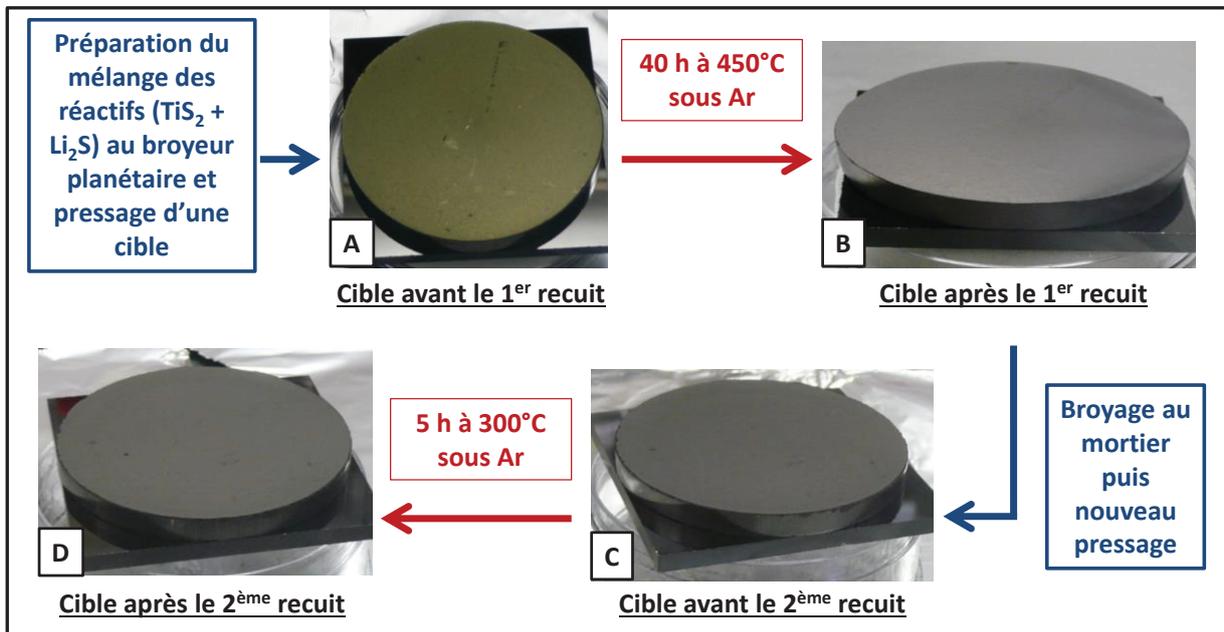


Figure III - 3 : Résumé des différentes étapes nécessaires à la préparation d'une cible de composition «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » par réaction à l'état solide

Etape de réalisation (Figure III - 3)	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Masse (g)	Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
A	4,12	50,22	14,3589	$1,76 \pm 0,01$
B	4,52	52,73	13,7012	$1,39 \pm 0,01$
C	4,04	50,20	13,1951	$1,65 \pm 0,01$
D	4,04	50,25	13,2058	$1,65 \pm 0,01$

Tableau III - 2 : Résumé des caractéristiques d'une cible de composition «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » au cours des différentes étapes de sa préparation par réaction à l'état solide

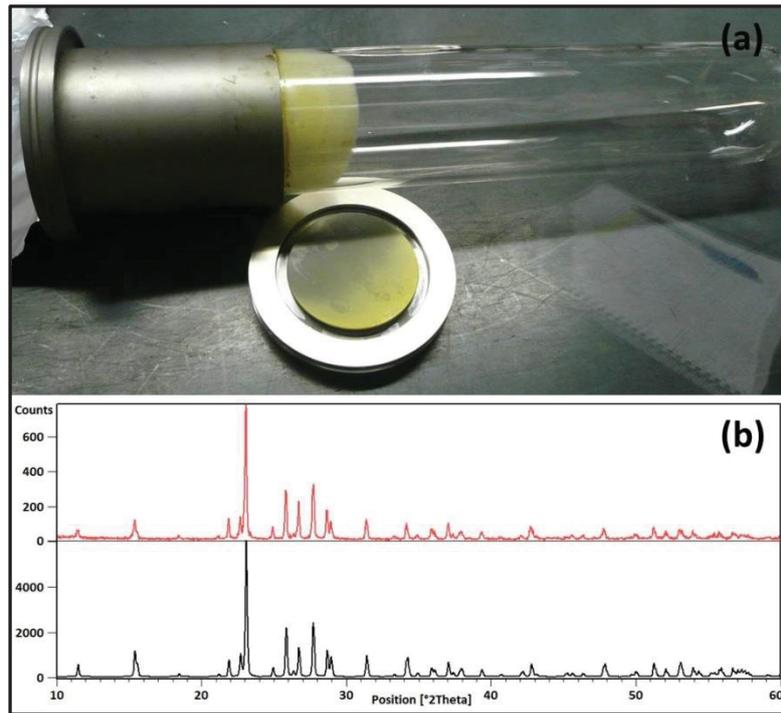


Figure III - 4 : Présence d'une poudre jaune sur la partie refroidie du montage utilisé pour la préparation d'une cible de composition «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » par réaction à l'état solide lors de son 1<sup>er</sup> recuit (a) et comparaison des diffractogrammes de rayons X (b) de cette poudre (en rouge) avec celui du soufre (en noir ; fiche JCPDS 00-024-0733)

Enfin, la masse volumique moyenne des cibles préparées par cette méthode a été calculée, elle est de  $1,63 \text{ g.cm}^{-3}$  (Tableau III - 3) soit une valeur proche de celle obtenue pour une cible de composition  $\text{LiTiS}_2$  également préparée par réaction à l'état solide.

	Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Compacité par rapport à $1\text{T-LiTiS}_2$
Première cible	$1,60 \pm 0,01$	52 %
Deuxième cible	$1,65 \pm 0,01$	54 %
Moyenne	$1,63 \pm 0,01$	53 %

Tableau III - 3 : Masse volumique et compacité des cibles de composition «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparées par réaction à l'état solide

## 1.2. Analyse des cibles

Toutes les cibles sont caractérisées avant leur utilisation. Certaines cibles sont également analysées après la réalisation des dépôts afin de détecter d'éventuelles modifications et de les relier par la suite aux caractéristiques physico-chimiques des couches minces.

### 1.2.1. Caractérisation des cibles avant dépôt

Avant tout dépôt, de la poudre est prélevée sur chacune des trois cibles et analysée par spectrométrie d'émission optique (ICP-OES) pour déterminer le rapport Li/Ti et par diffraction de rayons X pour identifier les phases cristallisées présentes.

**1.2.1.1. Analyse chimique**

Les rapports Li/Ti déterminés par ICP-OES sur chacune des cibles sont regroupés dans le Tableau III - 4. Ils sont en bon accord avec ceux déterminés lors des essais de synthèse sur de plus petites quantités de poudre. Seul le résultat obtenu pour la cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie solide est légèrement inférieur et s'explique par une erreur de pesée.

Type de cible analysée	Rapport Li/Ti déterminé par ICP-OES
$\text{LiTiS}_2$ préparée par voie liquide	$1,08 \pm 0,02$
$\text{LiTiS}_2$ préparée par voie solide	$0,86 \pm 0,02$
« $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ » préparée par voie solide	$1,87 \pm 0,04$

Tableau III - 4 : Résultats des dosages par ICP-OES réalisés sur les différents types de cibles préparées

**1.2.1.2. Analyse structurale**

Les phases identifiées sur les diagrammes de rayons X des différentes cibles (Figure III - 5) sont pour la plupart identiques à celles observées lors des essais de synthèse sur des petites quantités de poudres (Figures II - 10 b, 25 c et 28 d). Pour la cible  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide, seule la phase  $1\text{T-LiTiS}_2$  est formée (Figure III - 5 a). Par affinement du profil de ce diffractogramme (mode full-pattern matching avec Fullprof), nous avons obtenu les paramètres de maille suivants :  $a = b = 3,4590 \pm 0,0001 \text{ \AA}$  et  $c = 6,1900 \pm 0,0003 \text{ \AA}$  (facteur d'accord  $\chi^2 = 3,15$ ). Ils sont comparables avec ceux précédemment calculés et avec la référence (Tableau II - 3). La valeur du paramètre  $c$  montre que le matériau est totalement lithié, en accord avec le rapport Li/Ti déterminé pour cette cible.

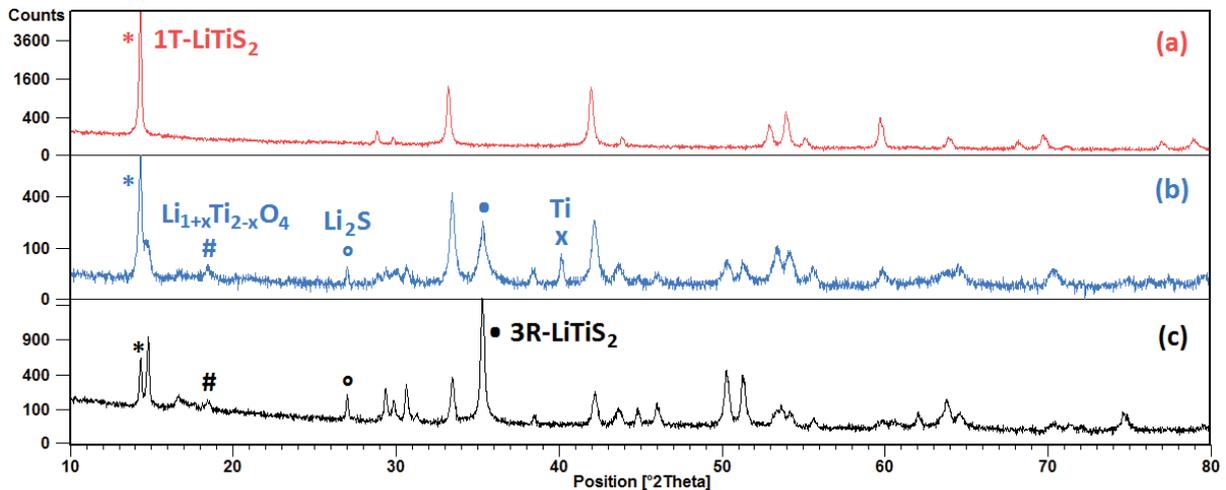


Figure III - 5 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X enregistrés sur de la poudre prélevée sur les trois types de cibles préparées :  $\text{LiTiS}_2$  voie liquide (a),  $\text{LiTiS}_2$  voie solide (b) et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » voie solide (c). ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

Pour les deux cibles préparées par réaction à l'état solide, de légères différences sont observées (Figure III - 5 b et c), principalement dues à l'allongement de la durée du traitement thermique (40 h au lieu de 20 h, la quantité de poudre étant environ dix fois supérieure). Pour la cible de composition  $\text{LiTiS}_2$ , l'apparition d'un pic de faible intensité vers  $2\theta = 18,5^\circ$  est le signe de la formation de la phase spinelle  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  (fiche JCPDS 01-072-0426). Pour la cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  », la proportion de la phase de

type  $3R\text{-LiTiS}_2$  est plus importante. Notons par ailleurs la présence de  $\text{Li}_2\text{S}$  n'ayant pas réagi dans les deux cibles et de titane dans la cible de  $\text{LiTiS}_2$ . De plus, il est intéressant de remarquer que pour la cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  », il existe un léger décalage entre la composition globale déterminée par analyse chimique et par pesée ( $\text{Li/Ti} = 1,87$  et  $\text{S/Ti} \leq 2,77$ ) et les phases identifiées par diffraction de rayons X dont la composition est du type  $\text{LiTiS}_2$ . La présence de  $\text{Li}_2\text{S}$  et dans une moindre mesure de la phase oxygénée peut en partie expliquer ce constat, mais il est également possible que la phase de type  $3R\text{-Li}_x\text{TiS}_2$  possède une teneur en lithium ( $x$ ) supérieure à 1. En effet, cette phase reste méconnue et ceci pourrait expliquer sa formation préférentielle lorsque le rapport  $\text{Li/Ti}$  du mélange de réactif utilisé pour la synthèse est supérieur à 1.

### 1.2.2. Caractérisation des cibles après dépôt

La simple observation de l'aspect des cibles avant et après dépôt permet la mise en évidence de profondes modifications (Figure III - 6).

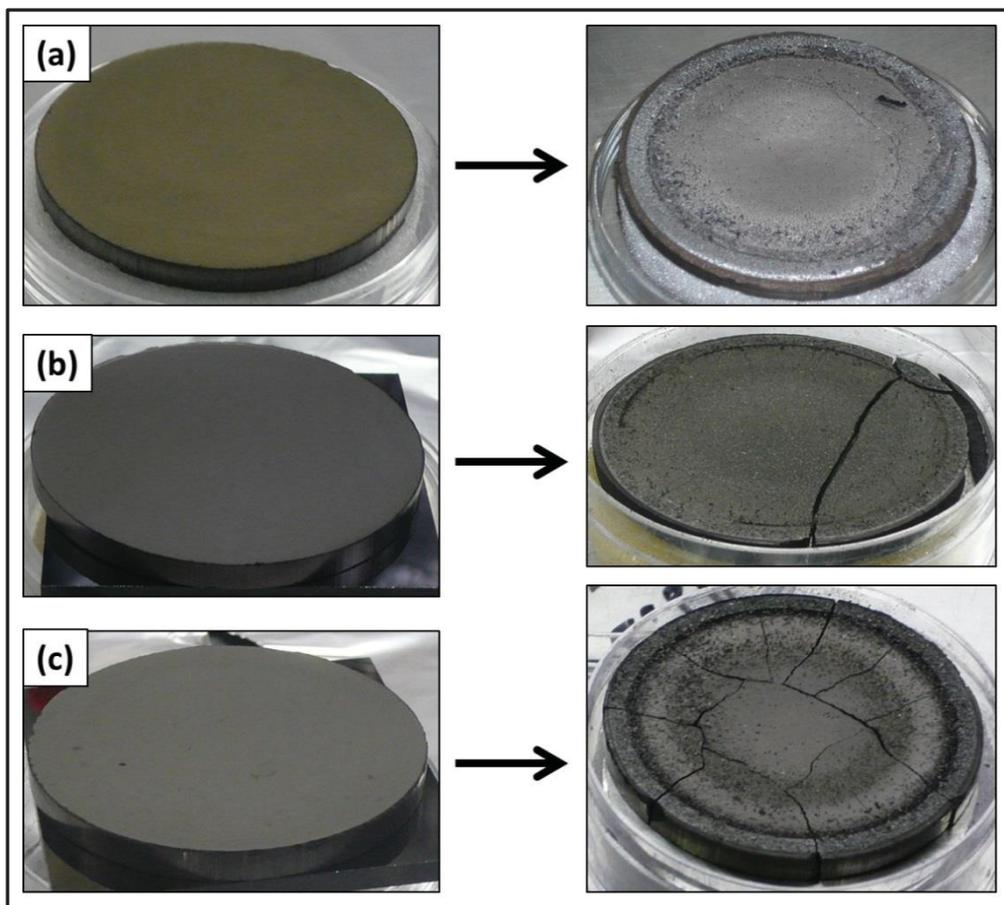


Figure III - 6 : Comparaison de l'aspect des trois types de cibles avant (à gauche) et après dépôt (à droite) :  $\text{LiTiS}_2$  voie liquide (a),  $\text{LiTiS}_2$  voie solide (b) et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » voie solide (c)

Indépendamment de leur composition, toutes les cibles présentent un sillon caractéristique au niveau de la position du magnétron de la cathode. Au centre des cibles et plus particulièrement pour celles préparées par réaction à l'état solide, de fines aiguilles scintillantes sont visibles. En fonction du procédé à partir duquel elles sont préparées, les cibles ont plus ou moins tendance à se fissurer au cours de la pulvérisation sous l'effet de contraintes thermiques et/ou mécaniques. Cette

fissuration est à relier à leur masse volumique (moins la cible est dense et plus elle se fissure facilement) et à la difficulté d'obtenir un réel frittage dans les conditions mises en œuvre. Toutefois, tant qu'elles sont maintenues plaquées sur les cathodes grâce à un anneau de serrage, cela n'a aucune conséquence sur l'élaboration des couches minces. En revanche, une fois les cibles retirées, elles se cassent en plusieurs morceaux et ne peuvent pas être réutilisées.

Afin de mettre en évidence d'éventuels changements de composition, reliés ou non à l'apparition de nouvelles phases, de la poudre a été prélevée à la surface des cibles après pulvérisation. Des analyses identiques à celles menées avant dépôt ont été réalisées. Par ailleurs, une étude complémentaire a été menée par microscopie électronique à balayage afin d'observer une évolution de la morphologie des cibles à la surface et au niveau des fissures.

### 1.2.2.1. Analyse chimique

Les résultats du dosage des poudres prélevées en surface des trois types de cible après dépôt mettent en évidence une augmentation générale des rapports Li/Ti (Tableau III - 5).

Type de cible analysée	Rapport Li/Ti déterminé par ICP-OES	
	Avant dépôt	Après dépôt
LiTiS <sub>2</sub> préparée par voie liquide	1,08 ± 0,02	1,40 ± 0,03
LiTiS <sub>2</sub> préparée par voie solide	0,86 ± 0,02	0,97 ± 0,02
« Li <sub>2</sub> TiS <sub>3</sub> » préparée par voie solide	1,87 ± 0,04	2,10 ± 0,04

Tableau III - 5 : Comparaison des résultats des dosages par ICP-OES réalisés sur les différents types de cibles avant et après leur pulvérisation

Deux hypothèses peuvent être mentionnées pour expliquer une telle évolution. La première voudrait que la technique de dépôt employée (la pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron dont le principe est résumé dans la partie 2) favorise l'éjection du soufre et du titane, induisant une augmentation de la proportion de lithium en surface au fur et à mesure de l'élaboration des dépôts. Cet argument est basé sur la comparaison des rendements de pulvérisation de chaque espèce. Ce dernier est défini comme le rapport du nombre d'espèces éjectées d'une cible sur le nombre des ions-projectiles (Ar<sup>+</sup> dans notre cas) [2]. Il dépend notamment de l'énergie cinétique transférée par choc élastique entre les ions Ar<sup>+</sup> et les espèces éjectées qui est elle-même fonction de l'énergie cinétique initiale des ions, de leur angle d'incidence et des masses respectives des deux particules qui entrent en collision. Pour une énergie cinétique initiale et un angle d'incidence donnés, l'énergie transférée est maximale lorsque les masses du projectile et de l'espèce éjectée sont égales. De ce point de vue, la pulvérisation du lithium est donc clairement défavorisée par rapport à celle du titane et du soufre dont les masses sont proches de celle d'Ar<sup>+</sup>. Par ailleurs, le rendement de pulvérisation dépend également des liaisons chimiques ce qui avantage plutôt l'éjection du lithium qui est le plus faiblement lié dans la structure du matériau LiTiS<sub>2</sub>. De plus, les conditions expérimentales ont été choisies de telle sorte qu'elles soient les plus favorables possibles pour obtenir des films les plus lithiés possibles.

La deuxième hypothèse plaiderait en faveur d'une diffusion du lithium, en provenance du cœur des cibles, vers la surface au cours des dépôts. Ceci pourrait être favorisé par une élévation de la température des cibles durant leur utilisation (même si elles sont refroidies à leur base).

### 1.2.2.2. Analyse structurale

Le diffractogramme de rayons X enregistré sur la poudre prélevée après pulvérisation à la surface de la cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide montre l'apparition d'un pic à  $27^\circ$  en  $2\theta$  pouvant être attribué à  $\text{Li}_2\text{S}$  (Figure III - 7 b). De la même façon, la proportion relative de ce composé augmente après dépôt, dans les deux cibles préparées par réaction à l'état solide (Figure III - 8 b et Figure III - 9 b).

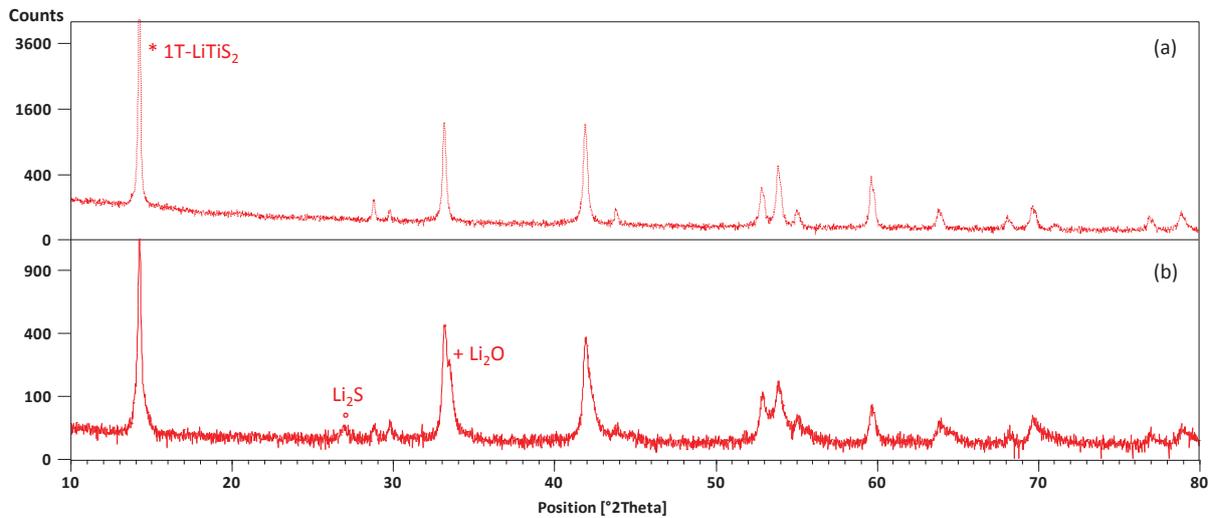


Figure III - 7 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X enregistrés sur la poudre prélevée avant (a) et après (b) dépôt en surface de la cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide. ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

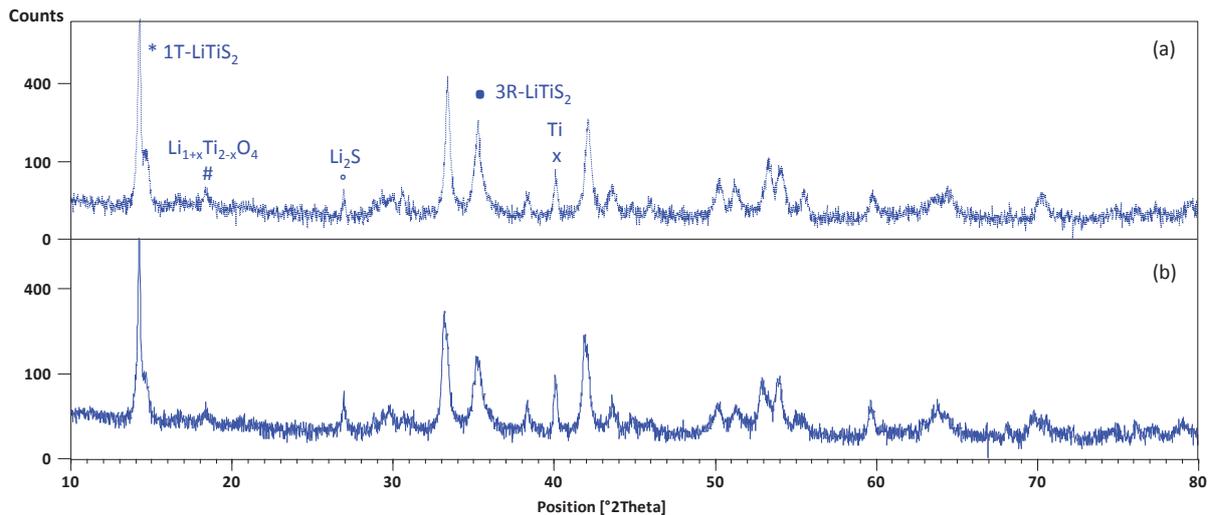


Figure III - 8 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X enregistrés sur la poudre prélevée avant (a) et après (b) dépôt en surface de la cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par réaction à l'état solide. ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

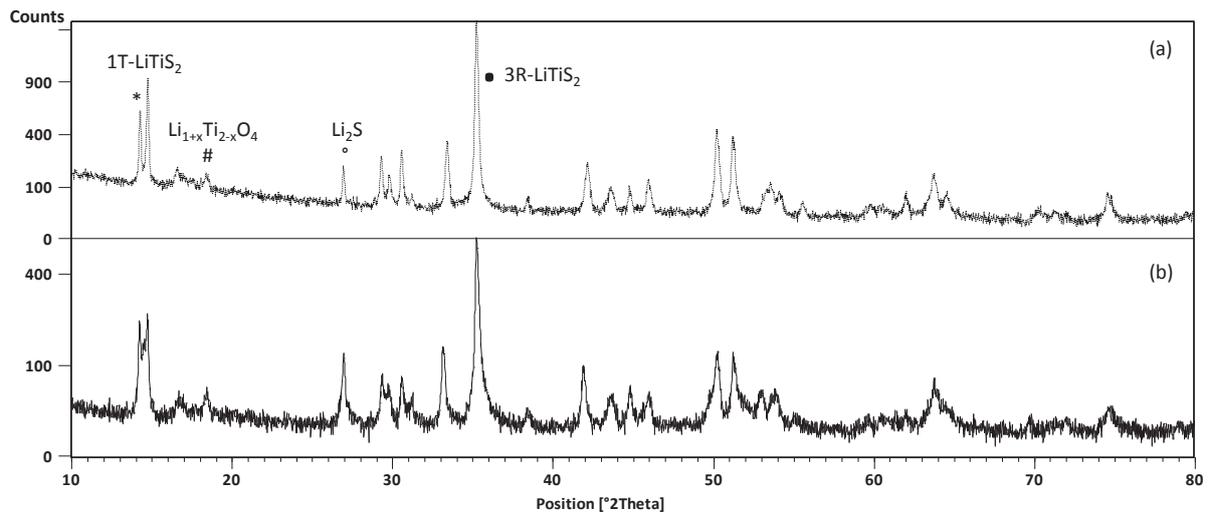


Figure III - 9 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X enregistrés sur la poudre prélevée avant (a) et après (b) dépôt en surface de la cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparée par réaction à l'état solide. ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

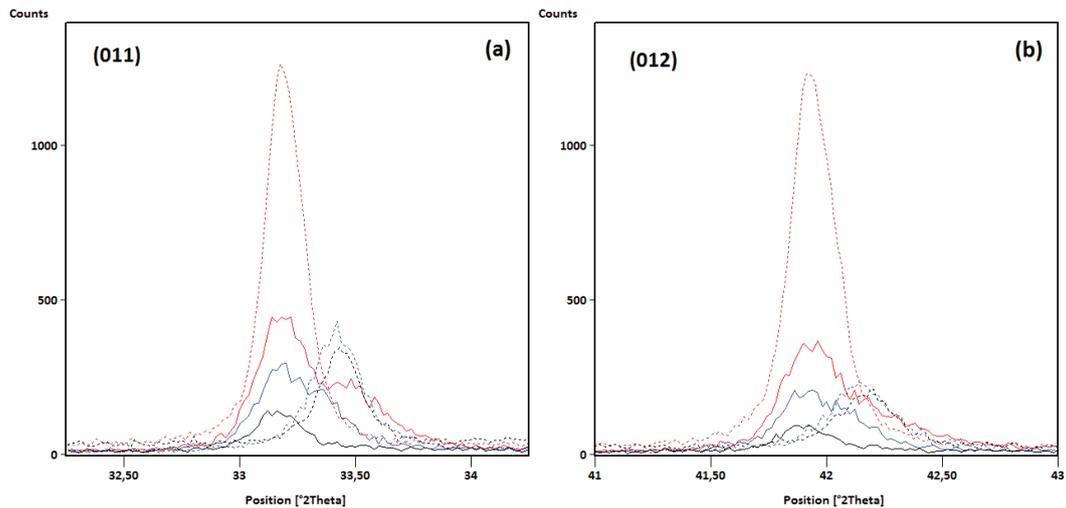


Figure III - 10 : Comparaison de la position des pics (011) (a) et (012) (b) de la phase  $1\text{T-Li}_x\text{TiS}_2$  sur les diffractogrammes de rayons X des trois types de cibles enregistrés avant (ligne pointillée) et après dépôt (ligne pleine).  $\text{LiTiS}_2$  voie liquide (en rouge),  $\text{LiTiS}_2$  voie solide (en bleu) et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » voie solide (en noir). ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

Ces observations sont en accord avec les résultats d'analyse chimique qui font état de rapports Li/Ti plus élevé après dépôt (Tableau III - 5). Cependant, il convient alors de s'interroger sur le taux d'insertion  $x$  de  $1\text{T-Li}_x\text{TiS}_2$  présent en surface des cibles après pulvérisation. Pour les deux cibles préparées par réaction à l'état solide, nous avons remarqué un léger décalage des pics de la phase  $1\text{T-Li}_x\text{TiS}_2$  vers les bas angles indiquant, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, une augmentation de la quantité de lithium inséré (Figure III - 10). De plus, un affinement du profil de cette phase sur le diffractogramme de la cible de composition  $\text{LiTiS}_2$  a permis d'accéder à la valeur du paramètre de maille  $c$  qui est lié au taux de lithiation [3]. Il est passé de  $6,179 \text{ \AA}$  (soit  $x \approx 0,75$ ) avant la campagne de dépôt à  $6,192 \text{ \AA}$  (soit  $x \approx 1$ ) à la fin de celle-ci. En ce qui concerne la cible  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide, aucun décalage du pic (012) n'est observé puisque le taux de lithiation était déjà maximal (Figure III - 10 b). En revanche, un dédoublement du pic (011) vers les angles supérieurs est remarqué. Ceci pourrait être le signe de la coexistence d'une phase  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  riche en lithium ( $x = 1$ ) avec d'autres pour lesquelles  $x < 1$  cette hypothèse étant renforcée par l'asymétrie des

pics de cette phase sur le diagramme de diffraction enregistré après dépôt (Figure III - 7). Toutefois, comme ce dédoublement est le plus visible sur le pic (011), il pourrait s'ajouter à la présence de  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $33,5^\circ$  en  $2\theta$ ) qui se serait formé par contamination de la cible.

Finalement, ces résultats viennent étayer l'hypothèse en faveur d'un phénomène de diffusion du lithium au sein des cibles durant les dépôts sous l'effet d'une élévation de la température. A ce propos, rappelons que lors de l'étude de la stabilité thermique du matériau  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide (chapitre 2 partie 2.1.5) nous avons aussi signalé la formation de  $\text{Li}_2\text{S}$  en faible proportion après un traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  sous argon pendant 2 heures (Figure II - 15).

### 1.2.2.3. Analyse morphologique

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) couplées à des analyses dispersives en énergie par spectrométrie de rayons X (EDX) ont été réalisées après les campagnes de pulvérisation sur les deux types de cibles préparées par réaction à l'état solide. La surface et la section des cibles ont été examinées séparément.

Dans un premier temps, nous avons observé la surface d'une cible de composition «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » au niveau de trois zones présentant un aspect visuel différent (Figure III - 11). Au centre de la cible (zone 1), des agglomérats sphériques d'environ  $150\text{-}200\ \mu\text{m}$  de diamètre correspondant aux aiguilles visibles à l'œil nu sont réparties sur une surface lisse (Figure III - 12 a). Le rapport S/Ti enregistré par EDX dans cette zone et entre les agglomérats est relativement élevé, en accord avec la forte teneur en soufre de cette cible. Sur le bord de la cible (zone 3), à l'extérieure de la zone de pulvérisation, la surface apparaît très rugueuse (Figure III - 12 b). Le rapport S/Ti mesuré ici et entre les grains est supérieur à celui déterminé au centre. En se rapprochant du centre de la cible (zone 2), une zone moins rugueuse est observée (Figure III - 12 c) et un rapport S/Ti intermédiaire aux deux précédents est obtenu. La teneur en soufre de la cible augmente donc légèrement du centre vers le bord. Par ailleurs, nous avons également noté la présence, au niveau de cette zone périphérique, de nombreuses particules de quelques micromètres (Figure III - 12 d) correspondant probablement à du  $\text{Li}_2\text{S}$  (ce qui expliquerait le rapport S/Ti anormalement élevé de ces dernières).

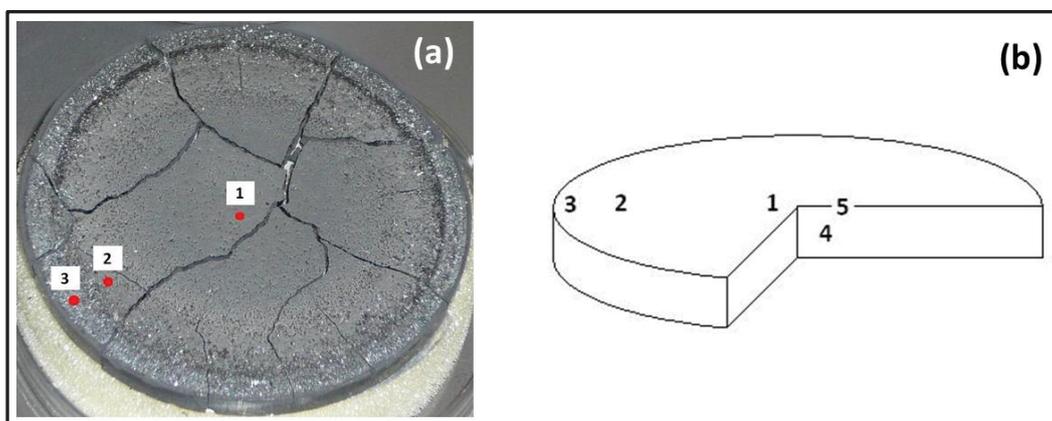


Figure III - 11 : Localisation des zones observées au MEB et analysées par EDX sur une cible «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparée par réaction à l'état solide et utilisée pour préparer des dépôts. (a) Photographie de la cible et (b) schéma de la cible avec localisation des zones observées au niveau de la tranche

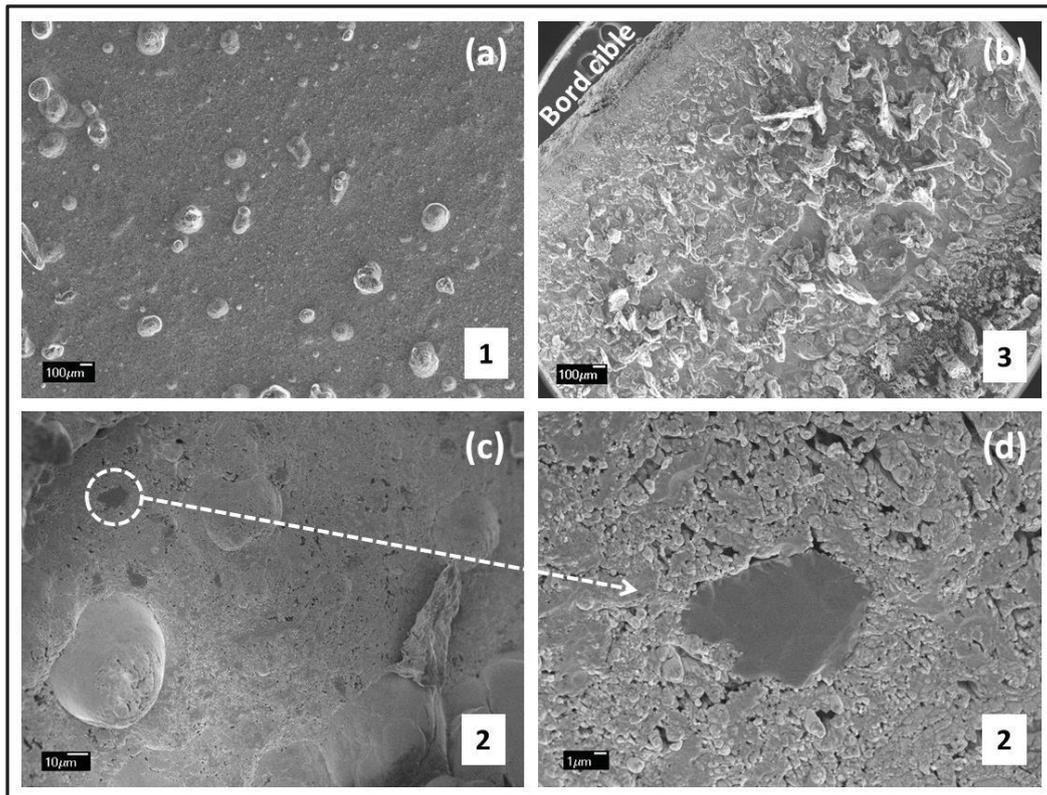


Figure III - 12 : Images MEB de la surface d'une cible «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » après dépôt : (a) = centre, (b) = bord, (c) et (d) = périphérie. Voir la Figure III - 11 pour la localisation exacte des zones observées

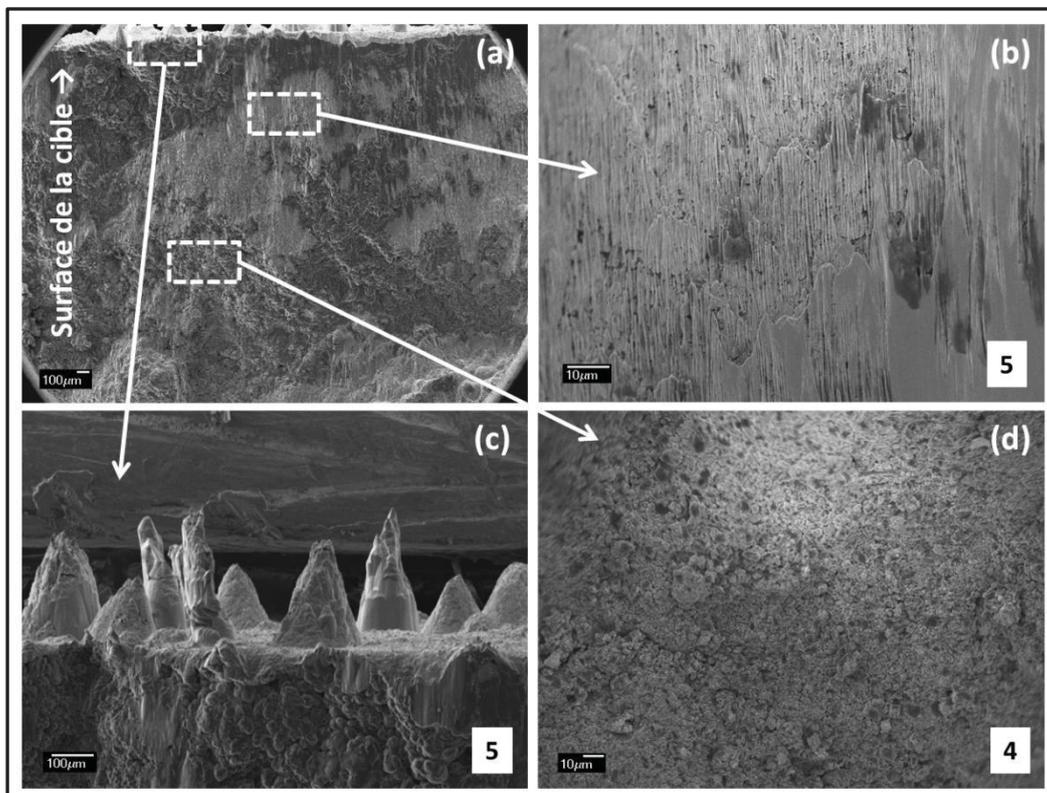


Figure III - 13 : Images MEB de la tranche (au niveau d'une fissure) d'une cible «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » après dépôt. (a) = vue large, (b) = zone avec « stries » proche de la surface, (c) = zone « normale » proche de la surface et (d) = centre de la tranche. Voir la Figure III - 11 pour la localisation exacte des zones observées

Dans un deuxième temps, la section de cette cible a été observée, à différentes profondeurs, au niveau d'une fissure apparue durant la campagne de dépôt (Figure III - 11 b). Le centre de la tranche (zone 4) se présente comme une zone relativement homogène et peu compacte (Figure III - 13 d), dont le rapport S/Ti est proche de celui obtenu dans la zone 2. En se rapprochant de la surface de la cible, nous distinguons deux types de morphologie différente (zone 5) : des zones identiques au centre de la cible (Figure III - 13 c) et d'autres caractérisées par la présence de « stries » (Figure III - 13 b) et un rapport S/Ti très faible. De plus, l'observation de la section de la cible à proximité de la surface nous a permis de mieux apprécier la hauteur des aiguilles pyramidales présentes sur cette dernière et qui peut atteindre plusieurs centaines de micromètres (Figure III - 13 c). Cette topographie de surface irrégulière s'explique par la présence de différents composés au sein de la cible. En effet, comme nous l'avons mis en évidence lors des analyses structurales, toutes les cibles préparées par réaction à l'état solide sont constituées de plusieurs phases cristallines (e.g.  $\text{LiTiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  et  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  dans le cas d'une cible de type «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  »). Or, un aspect de surface similaire est généralement obtenu lors de la pulvérisation de cibles constituées de plusieurs composés qui possèdent des rendements de pulvérisation bien différents, et dont la répartition des grains de chaque matériau engendre la formation d'une « forêt de cônes » [4].

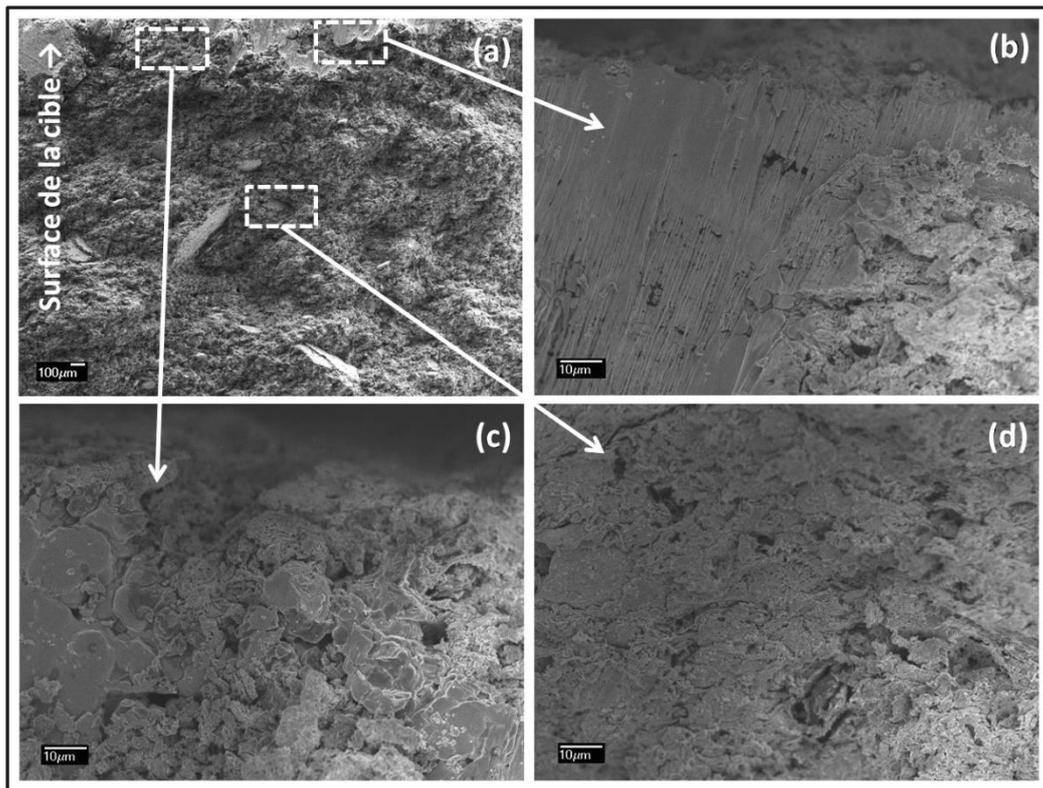


Figure III - 14 : Images MEB de la tranche (au niveau d'une fissure) d'une cible  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie solide et pulvérisée plusieurs dizaines d'heures. (a) = vue large, (b) = zone avec « stries » proche de la surface, (c) = zone « normale » proche de la surface et (d) = centre de la tranche

Les mêmes observations ont été réalisées sur une cible de composition  $\text{LiTiS}_2$  également préparée par réaction à l'état solide et pulvérisée durant plusieurs dizaines d'heures. La présence de zones possédant une morphologie striée a encore été repérée au niveau d'une fissure et à proximité de la surface (Figure III - 14 b). En revanche, aucun indice permettant d'expliquer leur formation n'a

été identifié mais il est fort probable que celle-ci soit liée à leur localisation dans ces espaces confinés (fissures apparues durant la pulvérisation). En effet, pour les espèces éjectées de ces cavités par bombardement, la probabilité de condensation à l'intérieur du même espace est élevée. En surface au contraire, les espèces sont éjectées au loin. A terme, ce mécanisme pourrait expliquer la transformation morphologique de ces zones. De plus, l'observation des « stries » uniquement au voisinage de la surface semble indiquer que le bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$  reste localisé dans la partie supérieure des fissures (ombrage des parois, réduction de l'angle solide vers le cœur).

## 2. Elaboration des couches minces par pulvérisation cathodique

Les couches minces étudiées ont été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. Comme nous l'avons déjà évoqué, la pulvérisation cathodique consiste à éjecter des particules d'une cible, sous l'impact d'atomes ionisés. Les particules éjectées de la surface de la cible se condensent pour une partie d'entre elles sur un substrat placé en vis-à-vis de cette dernière et sur lequel croît la couche mince (Figure III - 15). Les ions qui bombardent la cible proviennent du gaz de décharge utilisé, en l'occurrence de l'argon, pour former le plasma luminescent. L'emploi d'une cathode magnétron améliore la vitesse de dépôt.

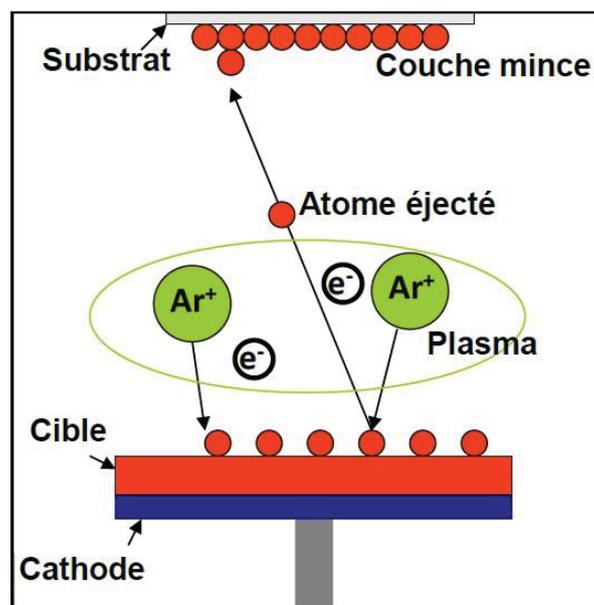


Figure III - 15 : Illustration du principe de la pulvérisation cathodique

### 2.1. Description de l'enceinte de dépôt

La machine de pulvérisation utilisée est une enceinte Plassys connectée à une boîte à gants en raison de la forte hygroscopicité des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ . Une représentation schématique détaillée de l'enceinte de dépôt est proposée (Figure III - 16). Le réacteur comporte deux cathodes circulaires de 50 mm de diamètre. Il est relié à une pompe primaire et à une pompe secondaire (pompe turbomoléculaire) qui permet d'atteindre un vide limite avant dépôt de  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar au maximum. Un vide insuffisant peut entraîner la présence d'impuretés dans les couches minces et

favoriser la présence de défauts ponctuels. Ainsi, les dépôts ont été réalisés après obtention d'un vide limite d'au moins  $6.10^{-7}$  mbar. Il est par ailleurs possible de désolidariser le bâti de la boîte à gants pour effectuer son nettoyage ou divers réglages. L'installation des cibles se fait en revanche depuis l'intérieur de la boîte sèche. Un disque d'étain est positionné entre les cibles et les cathodes afin d'assurer un bon contact thermique et pour éviter autant que possible l'apparition de fissures lors du serrage de ces dernières (le disque mou d'étain absorbant une partie des contraintes mécaniques et évitant le contact avec le porte-cible en cuivre). De plus, un cache permet de protéger la cible positionnée sur la cathode inutilisée. Le refroidissement des cibles comme celui de la pompe secondaire est assuré par une circulation d'eau, respectivement à l'intérieur des cathodes et à l'extérieur de la turbine. Le positionnement du plateau porte-substrat se fait également depuis l'intérieur de la boîte à gants. Ce dernier est fixé au couvercle du réacteur (Figure III - 17 b) qui possède un système rotatif permettant de sélectionner plusieurs positions. Au total, quatre positions sont disponibles pour disposer les substrats mais en pratique seulement trois sont utilisées, la première étant réservée à la pré-pulvérisation. Tous les paramètres de dépôts tels que la puissance appliquée à la cible, la pression avant ou pendant le dépôt, le choix du gaz de décharge et de son débit sont contrôlés par une armoire située à côté du réacteur (Figure III - 17 a).

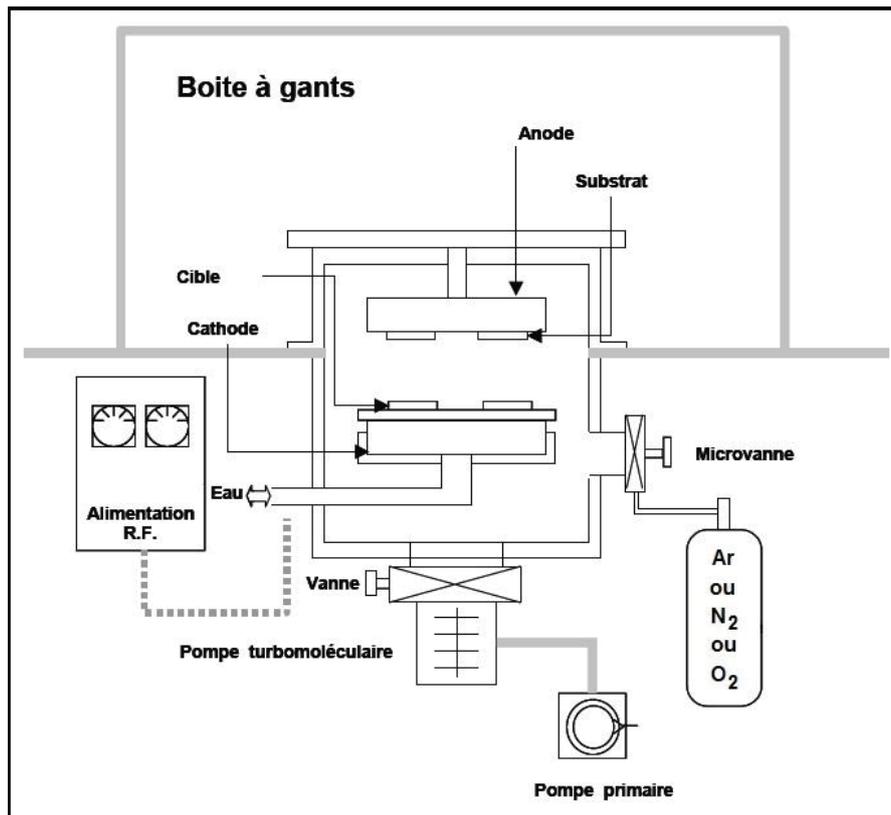


Figure III - 16 : Représentation schématique de l'enceinte de dépôt connectée à une boîte à gants

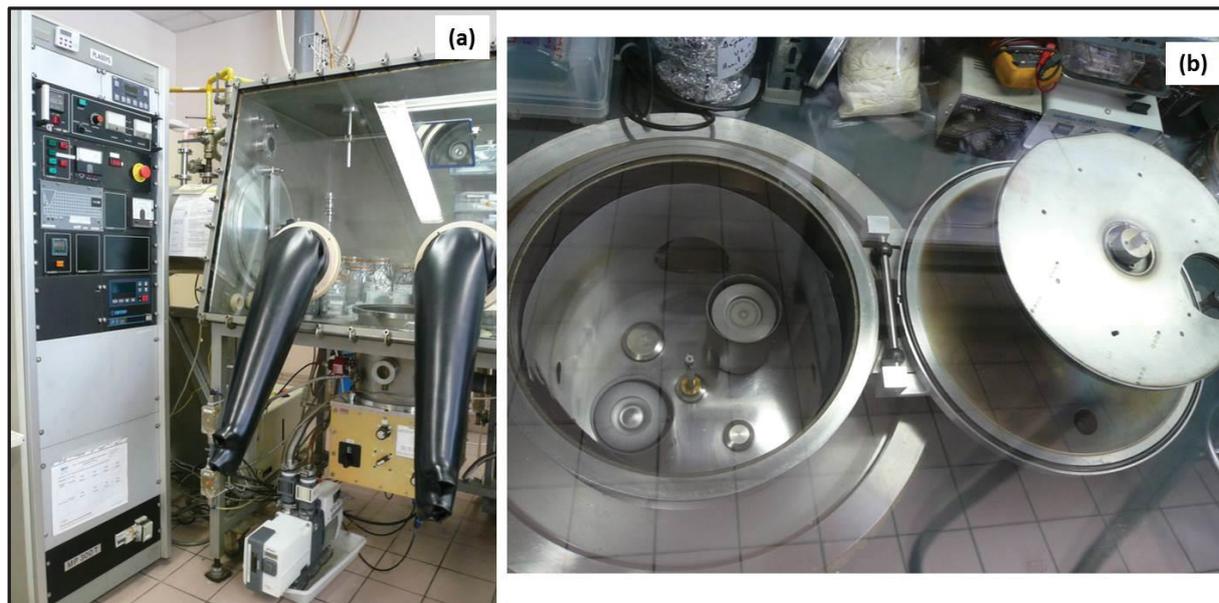


Figure III - 17 : Photographies de l'extérieur (a) et de l'intérieur (b) de l'enceinte de dépôt Plassys connectée à une boîte à gants

## 2.2. Conditions de dépôt

Pour pouvoir comparer les caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques des couches minces élaborées à partir de chacun des trois types de cibles, des conditions de dépôt standards ont été définies. De plus, pour certaines cibles, nous avons étudié l'influence de paramètres comme la pression totale de dépôt ou le débit du gaz plasmagène en faisant varier uniquement l'une ou l'autre de ces valeurs dans la mesure du possible. Toutes les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau III - 6.

Les conditions standards de dépôt ont été choisies dans le but d'obtenir des couches minces d'oxysulfure de titane qui soient les plus lithiées possibles. Pour cela, nous nous sommes principalement appuyés sur des considérations théoriques et dans une moindre mesure sur une étude menée au laboratoire lors de la réalisation de couches de  $\text{TiO}_x\text{S}_z$  par pulvérisation d'une cible de  $\text{TiS}_2$  [5]. En premier lieu, nous avons voulu limiter la teneur en oxygène des dépôts en utilisant d'une part de l'argon pur comme gaz de décharge et d'autre part en réalisant de façon systématique un dépôt préalable de titane métallique. Ce dernier, réalisé sur un cache, a pour but de piéger l'oxygène et l'humidité résiduels de l'enceinte en formant un film d'oxyde de titane. En effet, même si le vide limite atteint après pompage est excellent ( $6 \cdot 10^{-7}$  mbar au minimum), il subsiste toujours un peu d'oxygène (ou d'eau). Pour ce faire, une cible de titane est installée sur la deuxième cathode de la machine de pulvérisation. En deuxième lieu, nous nous sommes intéressés aux différents rendements de pulvérisation des atomes constitutifs des cibles. Celui du soufre est largement supérieur à celui du titane, lui-même supérieur à celui du lithium si l'on considère des cibles pures de chaque élément [6]. Il convient alors de préciser que dans le cas de matériaux composés, le rendement de chacun est affecté par les liaisons chimiques. De plus, dans le cas de cibles constituées d'un mélange de matériaux composés (comme les cibles préparées par réaction à l'état solide), l'énergie de liaison de chaque élément diffère d'un matériau à l'autre, influençant son rendement de

pulvérisation (e.g. les rendements de pulvérisation respectifs du lithium et du soufre dans  $\text{LiTiS}_2$  et  $\text{Li}_2\text{S}$  sont différents). En théorie, si les énergies de liaison des éléments sont similaires dans les différents matériaux composant le mélange, les éléments composant les matériaux de faible masse auront un rendement plus élevé que normalement. Au contraire, si les masses des matériaux sont similaires, les éléments faiblement liés auront des rendements plus élevés [4]. En pratique, les interactions qui peuvent se produire dans le cas de matériaux composés, et qui plus est en cas de mélanges de ces derniers, sont mal comprises. A partir de ces considérations, il est ainsi difficile d'anticiper les phénomènes en fonction de chaque type de cible. Nous avons donc simplement choisi d'appliquer une faible puissance aux cibles et de travailler à basse pression totale afin d'accroître autant que possible le libre parcours moyen du lithium. En troisième lieu, la distance cible-substrat a été fixée à une valeur suffisante pour obtenir une bonne homogénéité chimique. Enfin, une pré-pulvérisation d'au moins une heure est systématiquement effectuée avant chaque dépôt de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  pour nettoyer la surface de la cible et atteindre un régime de pulvérisation stable. Une fois les couches minces préparées, elles sont stockées en boîte à gants sous atmosphère d'argon dans des bocal étanches, dans l'attente des futures caractérisations.

Etude	Cible	Puissance appliquée ( $\text{W.cm}^{-2}$ )	Débit d'argon ( $\text{ml.min}^{-1}$ )	Pression totale (Pa)	Distance cible-substrat (mm)	Température substrats ( $^{\circ}\text{C}$ )
Conditions standards	$\text{LiTiS}_2$ préparée par voie liquide	1,27	20	0,5	100	TA
	$\text{LiTiS}_2$ préparée par voie solide					
	« $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ » préparée par voie solide					
Influence de la pression totale	$\text{LiTiS}_2$ préparée par voie liquide ou « $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ » préparée par voie solide	1,27	20	0,8	100	TA
				0,7		
				0,6		
				0,5		
				0,4		
				0,3		
Influence du débit d'argon	« $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ » préparée par voie solide	1,27	30	0,5	100	TA
			25			
			20			
			15			
			10			
			5			

Tableau III - 6 : Résumé des différentes conditions de dépôt utilisées (TA = Température ambiante)

### 2.3. Les différents substrats

La nature des substrats sur lesquels ont été réalisés les dépôts et l'épaisseur des couches sont fonction du type de caractérisation envisagée (Tableau III - 7). Avant chaque dépôt, la surface des

substrats est nettoyée avec une solution de decon® (agent de nettoyage tensioactif/décontaminant de laboratoire légèrement alcalin (KOH) dilué dans l'eau), puis à l'acétone et/ou l'éthanol. Avant d'être introduits dans la boîte à gants puis dans l'enceinte de pulvérisation, ils sont une dernière fois dépoussiérés à l'aide d'une bombe d'air sec.

Nature du substrat (épaisseur de la couche mince)	Technique de caractérisation	Information obtenue
Verre (> 100 nm)	Profilométrie mécanique	Epaisseur
Carbone vitreux (≈ 100 nm)	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	Composition chimique (rapports S/Ti et O/Ti)
Silicium + couches barrières SiO <sub>2</sub> et Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ou disque d'inox 316L (≈ 500 nm ou 1 μm)	Spectroscopie Auger (AES) couplée à une érosion ionique	Analyse semi-quantitative de la composition chimique et de son homogénéité sur l'épaisseur du dépôt
Verre (≈ 1 μm)	Spectrométrie d'émission optique couplée à une torche plasma (ICP-OES)	Composition chimique (rapport Li/Ti)
Disque d'inox (316L) (≈ 500 nm ou 1 μm)	Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) avec/sans décapage	Composition chimique semi-quantitative en surface (5 nm) ou en profondeur et degré d'oxydation et environnement local des éléments avant/après cyclage électrochimique
Verre ou silicium (110) (≈ 1 μm)	Diffraction de rayons X (DRX)	Structure cristalline
Silicium + couches barrières SiO <sub>2</sub> et Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ou disque d'inox 316L (≈ 1 μm)	Microscopie électronique à balayage (MEB)	Morphologie
Disque d'inox (316L) de 14 mm de diamètre et de 25 μm d'épaisseur ou wafer 4" de silicium ou quartz avec collecteur de courant (≈ 500 nm ou 1 μm)	Electrochimie (cyclages galvanostatiques, voltamétriques, spectroscopie d'impédance complexe,...)	Comportement/Performances électrochimiques

Tableau III - 7 : Substrats utilisés en fonction de la technique de caractérisation envisagée. L'épaisseur de la couche mince que nous avons privilégiée pour chacune de ces techniques de caractérisation est mentionnée entre parenthèses

## 2.4. Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt est calculée à partir de la mesure de l'épaisseur de la couche et de la durée de pulvérisation. Avant l'élaboration des couches minces, un témoin d'épaisseur (morceau de lame de verre en partie recouvert par une bande d'adhésif de type Kapton®) est placé au centre de la zone de dépôt, au milieu des autres substrats. Après dépôt, la bande d'adhésif est retirée et l'épaisseur déposée est alors déterminée par différence de hauteur (mesure de la marche) avec un profilomètre mécanique AlphaStep® de marque Tencor. Nous avons calculé la vitesse de dépôt de façon systématique et nous avons déterminé des vitesses moyennes avec des incertitudes statistiques dont le niveau de confiance est de 95 %. Il faut noter que nous avons exclu les cas où des incertitudes supplémentaires viennent s'ajouter sur la durée du dépôt (e.g. lors d'une coupure du plasma durant la pulvérisation) ou sur la mesure d'épaisseur (e.g. analyse perturbée par la forte réactivité des couches à l'air). Les résultats montrent que la vitesse de dépôt est fonction de la cible utilisée, de sa durée d'utilisation et des conditions de dépôt.

Le Tableau III - 8 montre que la vitesse de dépôt moyenne après stabilisation dans les conditions standards de pulvérisation (une vingtaine d'heures de dépôt) augmente avec la masse volumique et la teneur en soufre des cibles. En effet, pour des cibles dont la composition est proche (LiTiS<sub>2</sub> préparé par voie liquide et voie solide), la vitesse de dépôt de la cible la plus dense est supérieure alors que pour des cibles dont la masse volumique est similaire (cibles préparées par voie solide), la vitesse de dépôt de celle qui est la plus riche en soufre est la plus élevée. L'effet de la densité de la cible a déjà été mis en évidence lors du dépôt de MoS<sub>x</sub> [7]. En ce qui concerne l'effet de la teneur en soufre, il s'explique par le fort rendement de pulvérisation de cet élément.

Nature de la cible	Masse volumique moyenne (g.cm <sup>-3</sup> )	Vitesse de dépôt moyenne (nm.min <sup>-1</sup> )
LiTiS <sub>2</sub> voie liquide	1,88 ± 0,02	5,4 ± 0,3
LiTiS <sub>2</sub> voie solide	1,60 ± 0,01	4,8 ± 0,2
« Li <sub>2</sub> TiS <sub>3</sub> » voie solide	1,63 ± 0,01	6,2 ± 0,3

Tableau III - 8 : Vitesse de dépôt moyenne pour chaque cible après stabilisation dans des conditions standards de pulvérisation

Par ailleurs, deux tendances communes à toutes les cibles ont été notées. Premièrement, la vitesse de dépôt augmente toujours avec la durée d'utilisation de ces dernières jusqu'à atteindre une valeur stable après une vingtaine d'heures de pulvérisation. Par exemple, pour une cible de LiTiS<sub>2</sub> préparée par voie liquide, la vitesse du premier dépôt se situe autour de 3,5 nm.min<sup>-1</sup> pour atteindre 5,4 nm.min<sup>-1</sup> en moyenne après stabilisation. Cette observation pourrait être reliée à une légère évolution de la composition de surface des cibles au cours des premières heures de pulvérisation et notamment à un léger enrichissement en soufre. Rappelons que les analyses post-dépôt des cibles ont montré une tendance à s'enrichir en lithium avec la formation de Li<sub>2</sub>S. La diffusion du soufre sous l'effet d'une élévation de la température n'est donc pas à exclure. Deuxièmement, la vitesse de dépôt dépend des conditions expérimentales utilisées. A titre d'exemple, lorsque la pression totale

varie de 0,8 Pa à 0,2 Pa lors de dépôts à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  voie liquide (après une durée d'utilisation suffisante pour que ce paramètre ne rentre plus en ligne de compte), la vitesse de dépôt augmente de 4,5 à 6,0  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ . La littérature montre que l'évolution de la vitesse de dépôt avec la pression totale dépend du matériau lithié à déposer et des conditions expérimentales. Alors que pour une cible de Li-Ge-O la vitesse de dépôt augmente avec la pression totale [8], c'est l'inverse pour  $\text{LiNiVO}_4$  [9],  $\text{LiNiO}_2$  [10] ou  $\text{LiCoO}_2$  [11, 12]. Pour des couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  non lithiés, M.H. Lindic a noté une évolution contraire à la nôtre avec une vitesse de dépôt variant d'environ 3  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  à 2,7  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  entre 1 Pa et 0,2 Pa (tous les autres paramètres de dépôt étant équivalents) [5].

Enfin, notons que les conditions standards de pulvérisation utilisées (Tableau III - 6) ne sont pas optimisées pour avoir une vitesse de dépôt la plus élevée possible. En effet, cette dernière est bien évidemment fonction de la puissance appliquée qui modifie l'énergie incidente des ions  $\text{Ar}^+$  [4]. Même si nous n'avons pas réalisé d'étude approfondie en faisant varier ce paramètre, nous avons tout de même constaté à plusieurs reprises que la vitesse de dépôt augmente effectivement avec la puissance. Toujours pour une cible de  $\text{LiTiS}_2$  voie liquide, elle passe de 5 à 6  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  lorsqu'on augmente la puissance de 25 à 35 W sans changer les autres paramètres.

### 3. Caractérisations physico-chimiques des couches minces

De nombreuses analyses physico-chimiques ont été réalisées sur les dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  à partir d'un large éventail de techniques de caractérisation. Nous avons choisi de présenter, pour chaque méthode d'analyse, un comparatif des résultats obtenus sur les trois types de dépôts préparés à partir des trois types de cibles dans des conditions de pulvérisation standards et stables. Selon les cas, la singularité ou la similarité des caractéristiques des dépôts est mise en avant. L'influence de divers paramètres de dépôt est également détaillée.

#### 3.1. Analyse chimique

La composition chimique des dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  ne peut être analysée de façon précise par l'intermédiaire d'une technique de caractérisation unique. Nous avons donc eu recours à deux méthodes, d'une part pour la détermination de la teneur en lithium des couches (ICP-OES) et d'autre part pour celles de l'oxygène et du soufre (RBS). Chaque élément est dosé selon la technique appropriée et le résultat est exprimé sous la forme de rapports molaires en se référant toujours au titane. En rassemblant les différents résultats, il est ainsi possible de déterminer la composition chimique globale des films minces. De plus, nous avons également étudié l'homogénéité de composition selon l'épaisseur des couches par spectroscopie Auger qui est une technique semi-quantitative.

##### 3.1.1. Détermination de la teneur en lithium

La teneur en lithium des dépôts est primordiale puisqu'elle est directement corrélée à la capacité des microbatteries Li-ion dans lesquelles ces couches sont utilisées comme électrode

positive. En outre, elle est limitante pour ces systèmes puisqu'il s'agit de leur unique source en ions lithium.

Comme pour les matériaux massifs, nous avons déterminé la composition en lithium des couches minces par spectrométrie d'émission optique couplée à une torche à plasma (ICP-OES). Pour cela, les dépôts sont dissous dans une solution de  $H_2SO_4$  concentré à chaud. Les résultats des dosages des différents dépôts sont résumés dans le Tableau III - 9. Ils sont en bon accord avec la teneur en lithium des cibles à partir desquelles les couches ont été préparées. Les conditions de dépôts standards précédemment définies permettent donc d'obtenir des dépôts de  $TiO_yS_z$  lithiés avec une composition en lithium proche de celle des cibles (avant dépôt).

Cible utilisée pour élaborer les couches	Rapport Li/Ti de la cible (avant dépôt)	Rapport Li/Ti des couches minces
$LiTiS_2$ préparée par voie liquide	$1,08 \pm 0,02$	$1,18 \pm 0,02$
$LiTiS_2$ préparée par voie solide	$0,86 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,02$
« $Li_2TiS_3$ » préparée par voie solide	$1,87 \pm 0,04$	$1,97 \pm 0,04$

Tableau III - 9 : Résultats des analyses ICP-OES réalisées sur des dépôts élaborés à partir des trois types de cibles dans des conditions standards et stables de pulvérisation

### 3.1.2. Détermination de la teneur en oxygène et en soufre

La technique utilisée pour déterminer la teneur en oxygène et en soufre des dépôts est la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Son principe est basé sur la mesure de l'énergie des particules rétrodiffusées lorsqu'un matériau est bombardé par un faisceau d'ions de haute énergie (de 1 à 5 MeV). En plus de la composition chimique de la couche mince, la méthode permet aussi de déterminer son épaisseur.

Les analyses RBS ont été réalisées au CENBG de Gradignan sur la plateforme AIFIRA qui dispose de quatre lignes de faisceau. Nous avons travaillé sur la ligne macrofaisceau, avec une taille de faisceau d'environ 1 mm de diamètre. Il est constitué d'ions  $^4He^+$  de 2 MeV d'énergie générés par un accélérateur Van de Graaf. Le courant de faisceau est compris entre 30 et 40 nA, ce qui permet une durée d'analyse raisonnable (typiquement 10-15 min) et garantit la non-détérioration de l'échantillon. Les dépôts sont placés dans une chambre d'analyse après un court passage à l'air (inférieur à 10 secondes). Cette dernière est mise sous vide puis la cage de Faraday est ouverte pour permettre le passage du faisceau et l'exposition de l'échantillon. Le détecteur de  $25\text{ mm}^2$  est placé à 100 mm de l'échantillon à analyser et à  $30^\circ$  par rapport au faisceau incident. Toutes ces analyses ont été effectuées avec un faisceau incident perpendiculaire à la surface des couches. Avant chaque série d'expériences, une calibration est réalisée avec un étalon constitué d'une couche mince d'or (environ 100 nm) déposée sur silicium. Le spectre étalon permet d'établir la correspondance entre le canal et l'énergie des particules rétrodiffusées à partir des facteurs cinématiques de l'or et du silicium. La simulation des spectres RBS a été réalisée grâce au logiciel SIMNRA [13]. La Figure III - 18 montre un exemple de spectre obtenu pour une couche mince de  $Li_xTiO_yS_z$  déposée sur un substrat en carbone vitreux. Les analyses des couches minces ont systématiquement révélé la présence d'une

faible teneur en chlore (de l'ordre de 1 à 3 %), cet élément étant présent dans le  $\text{TiS}_2$  commercial (préparé à partir de  $\text{TiCl}_4$ ) utilisé pour préparer les cibles. Dans ce qui suit, les compositions seront données sans tenir compte du chlore.

L'incertitude sur le rapport atomique S/Ti déduit de la simulation des spectres de rétrodiffusion est de l'ordre de 2 %. En revanche, pour le rapport O/Ti, elle s'élève à 10-15 %. Cette plus grande incertitude est liée au fait que la section efficace de l'oxygène est plus faible que celle du titane et du soufre. Il en résulte un pic mal défini sur le spectre. La spectroscopie RBS n'est pas la technique la plus adaptée pour déterminer précisément la teneur en oxygène. Pour plus de précisions, il est préférable d'utiliser l'analyse nucléaire (NRA : Nuclear Reaction Analysis), ce qui n'a pas été possible avec le temps de faisceau dont nous disposons.

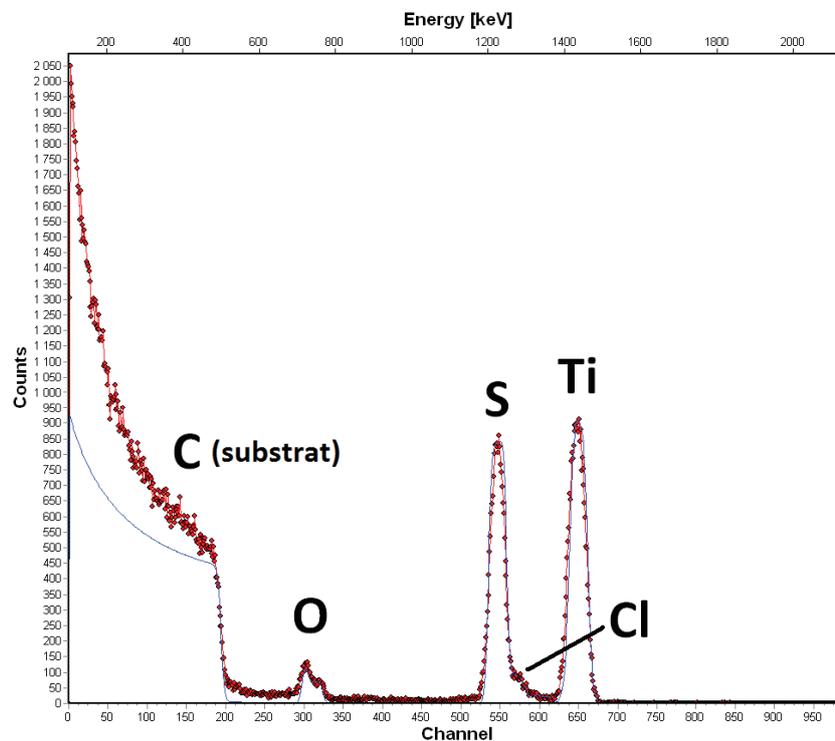


Figure III - 18 : Exemple de spectre RBS obtenu avec une couche mince de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ . Les points expérimentaux sont tracés en rouge est le spectre simulé à partir du logiciel SIMNRA [13] est tracé en bleu.

Le Tableau III - 10 regroupe les résultats des analyses RBS réalisées sur des dépôts préparés à partir des trois types de cibles dans des conditions standards de pulvérisation. En ce qui concerne la teneur en oxygène des couches, les rapports O/Ti déterminés sont proches quelle que soit la cible utilisée. Toutefois, une évolution logique est remarquée. Les films minces les plus riches en oxygène sont ceux élaborés à partir de cibles préparées par réaction à l'état solide. Or, nous avons noté la présence dans ces cibles d'une phase oxygénée  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  lors des analyses avant dépôt (Figure III - 5). De plus la proportion de ce composé spinelle qui se forme lors des traitements thermiques (probablement à cause d'un défaut d'étanchéité du montage) est plus élevée dans la cible «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » qui subit deux recuits. Par ailleurs, d'une façon générale, l'oxygénation des dépôts est due à l'avidité du titane pour cet élément (contamination vraisemblablement amplifiée par la porosité notable des cibles), ainsi qu'à la présence résiduelle d'oxygène ou d'eau dans l'enceinte de pulvérisation. Comme

nous l'avons noté dans le premier chapitre, il est particulièrement difficile d'obtenir des couches de  $TiS_2$  pures par PVD. Il en est de même pour les dépôts lithiés. Cependant, nous pouvons noter que la proportion d'oxygène dans nos dépôts de  $Li_xTiO_yS_z$  reste modérée. Par exemple, M.H. Lindic a reporté des rapports O/Ti variant entre 0,6 et 0,9 pour des pressions totales de dépôts respectivement égales à 1 Pa et 0,2 Pa sur des couches de  $TiO_yS_z$  élaborées à partir de cibles de  $TiS_2$  par la même technique de pulvérisation [5]. De plus Meunier et al. décrivent des compositions de  $TiO_yS_z$  pouvant aller jusqu'à  $y = 2$  dans leur brevet d'invention relatif à ce type de films [14]. Dans notre cas, il semble donc que, compte tenu de la pression totale fixée à 0,5 Pa, le dépôt préalable de titane sur un cache qui vise à piéger l'oxygène résiduel soit relativement efficace.

Pour ce qui est du rapport S/Ti, des différences notables ont été enregistrées. Les conditions de pulvérisation utilisées étant identiques, le rapport S/Ti est donc directement relié à la composition chimique des cibles. Les couches préparées à partir d'une cible de composition  $LiTiS_2$  préparée par réaction à l'état solide sont moins riches en soufre que celles issues d'une cible qui n'a pas subi de traitement thermique (voie liquide), ce qui s'explique par le départ de soufre lors du recuit. Par ailleurs, l'utilisation d'une cible de composition initiale «  $Li_2TiS_3$  » conduit logiquement à des films minces encore plus riches en soufre et ce, même si la cible est déficitaire en soufre suite au recuit (le rapport S/Ti de ce type de cible n'excède pas 2,77 comme déterminé dans la partie 1.1.2.2).

Cible utilisée pour élaborer les couches	Composition déterminée par RBS	
	Rapport O/Ti	Rapport S/Ti
$LiTiS_2$ préparée par voie liquide	$0,5 \pm 0,1$	$2,07 \pm 0,04$
$LiTiS_2$ préparée par voie solide	$0,6 \pm 0,1$	$1,80 \pm 0,04$
« $Li_2TiS_3$ » préparée par voie solide	$0,7 \pm 0,1$	$2,30 \pm 0,05$

Tableau III - 10 : Résultats des analyses RBS réalisées sur des dépôts élaborés à partir des trois types de cibles

### 3.1.3. Etude de l'homogénéité de composition des dépôts en épaisseur

Cette étude a été réalisée par spectrométrie Auger (AES) au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA) de l'Université de Bordeaux 1 sur un appareil VG microlab 310 F. Un décapage lent avec un faisceau d'ions argon a permis d'obtenir le profil de composition chimique des couches minces en fonction de leur épaisseur. La sensibilité de détection des éléments en AES augmente avec leur numéro atomique en partant d'une estimation à environ  $\pm 10\%$  (pourcentage atomique) pour le lithium [15]. De plus, lors de l'analyse simultanée d'un nombre important d'éléments différents comme c'est le cas pour nos échantillons, certains pics Auger peuvent se chevaucher. Il est néanmoins possible, en analysant l'intégralité du spectre, de déconvoluer les pics caractéristiques de chaque élément pour déterminer les pourcentages atomiques.

La Figure III - 19 représente les profils Auger des trois types de couches minces déposées sur des substrats en silicium (avec couches barrières  $SiO_2/Si_3N_4$ ) ou en inox. Nous observons une relative homogénéité de composition en profondeur quel que soit le dépôt. Pour certains, la teneur en lithium est légèrement plus faible en surface (premiers 100-200 nm) mais ceci peut ne pas être

significatif. En effet, ce dernier est susceptible de migrer vers l'intérieur du dépôt sous un effet de charge [16] ou un échauffement local. Par ailleurs, grâce à cette technique, nous avons pu calculer la composition moyenne des films. Celles-ci sont reportées dans le Tableau III - 11 et comparées aux compositions déterminées par ICP-OES et RBS. Les résultats intrinsèques obtenus par AES présentent quelques différences qui peuvent s'expliquer par le fait qu'il s'agit d'une technique semi-quantitative contrairement aux deux méthodes précédemment utilisées. Néanmoins, les évolutions des rapports Li/Ti, O/Ti et S/Ti entre les différents types de dépôts sont en bon accord avec les résultats obtenus par ICP-OES et RBS. Enfin, la présence d'une faible quantité de chlore (quelques %) observée lors des analyses RBS (partie 3.1.2) est confirmée sur les profils Auger.

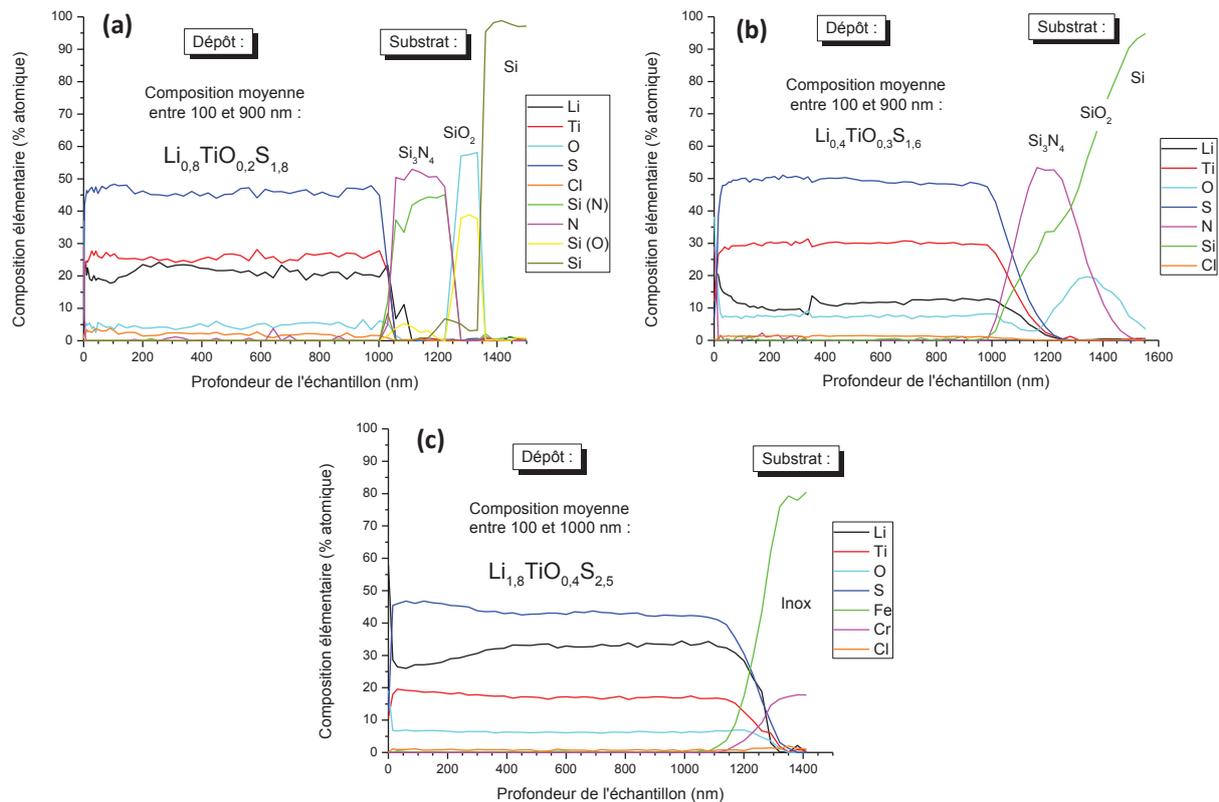


Figure III - 19 : Evolution de la composition élémentaire en fonction de la profondeur de couches minces élaborées à partir des trois types de cibles :  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide (a),  $\text{LiTiS}_2$  (b) et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » (c) préparées par voie solide

Cible utilisée pour élaborer les couches	Composition chimique	
	Déterminée par AES (moyenne sur l'épaisseur)	Déterminée par ICP-OES et RBS
$\text{LiTiS}_2$ préparée par voie liquide	$\text{Li}_{0,8}\text{TiO}_{0,2}\text{S}_{1,8}$	$\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$
$\text{LiTiS}_2$ préparée par voie solide	$\text{Li}_{0,4}\text{TiO}_{0,3}\text{S}_{1,6}$	$\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,8}$
« $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ » préparée par voie solide	$\text{Li}_{1,8}\text{TiO}_{0,4}\text{S}_{2,5}$	$\text{Li}_{2,0}\text{TiO}_{0,7}\text{S}_{2,3}$

Tableau III - 11 : Comparaison des compositions chimiques des différents dépôts déterminées par AES d'une part et par ICP-OES et RBS d'autre part

### 3.1.4. Evolution de la composition des dépôts avec la durée d'utilisation des cibles

Dès les premières analyses réalisées sur les dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ , il est clairement apparu que la composition des films évolue avec la durée de pulvérisation des cibles dans les conditions standards. Nous avons donc voulu quantifier au mieux ce phénomène intervenant au cours de la première vingtaine d'heures de dépôt et quelle que soit la cible utilisée. La Figure III - 20 représente l'évolution de la teneur en lithium (dosé par ICP-OES) de dépôts élaborés à partir des trois types de cibles. Ces résultats montrent une augmentation progressive et non négligeable des rapports Li/Ti des couches avec la durée d'utilisation des cibles. Après une vingtaine d'heures de pulvérisation les valeurs se stabilisent, ce que nous avons par ailleurs confirmé par le biais des caractérisations électrochimiques des films (cf. Chapitre IV).

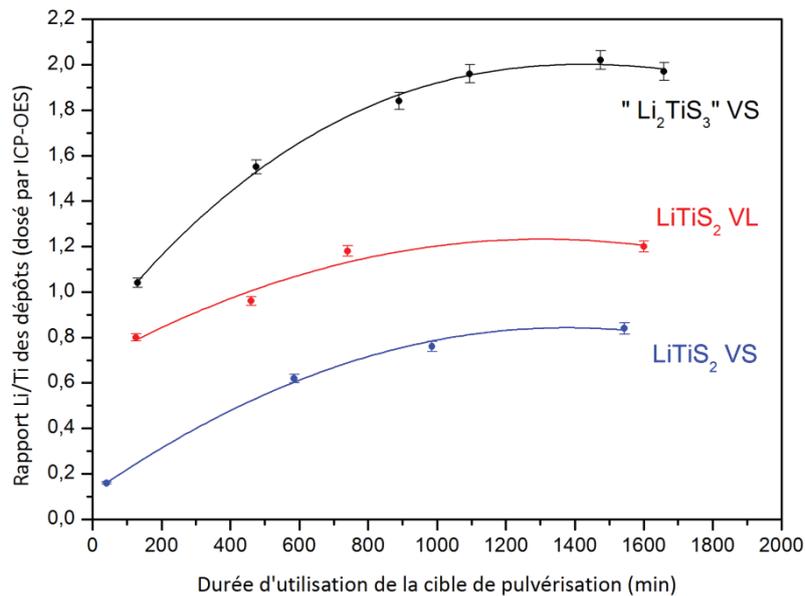


Figure III - 20 : Evolution de la teneur en lithium de dépôts élaborés à partir de cibles  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide (VL) ou  $\text{LiTiS}_2$  et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparées par voie solide (VS) en fonction de leur durée d'utilisation

Le Tableau III - 12 montre l'évolution de la teneur en soufre des différents dépôts en fonction de la durée d'utilisation des cibles. Une augmentation significative du rapport S/Ti des couches minces est également observée après plusieurs dizaines d'heures de pulvérisation. L'enrichissement en soufre des films a également été mis en évidence de façon qualitative par des analyses dispersives en énergie par spectrométrie de rayons X (EDX) et par microsonde de Castaing. D'autres analyses par spectrométrie Auger ont également confirmé cette tendance, la composition des couches minces étant homogène en profondeur quelle que soit la durée d'utilisation de la cible.

Cible utilisée pour élaborer les couches	Rapport S/Ti des couches minces :	
	Après quelques heures de pulvérisation	Après plusieurs dizaines d'heures de pulvérisation
LiTiS <sub>2</sub> préparée par voie liquide	1,53 ± 0,03	2,07 ± 0,04
LiTiS <sub>2</sub> préparée par voie solide	1,30 ± 0,03	1,80 ± 0,04
« Li <sub>2</sub> TiS <sub>3</sub> » préparée par voie solide	2,20 ± 0,04	2,30 ± 0,05

**Tableau III - 12 : Evolution de la teneur en soufre déterminée par RBS de dépôts élaborés à partir des trois types de cibles utilisées seulement quelques heures ou bien plusieurs dizaines d'heures**

Enfin, en ce qui concerne le rapport O/Ti des couches, ce dernier évolue peu (compte tenue de l'incertitude sur les valeurs) mais il semble quand même légèrement diminuer lorsque la durée d'utilisation de la cible augmente (Tableau III - 13). Cette tendance est en accord avec l'amélioration continue des vides limites atteints avant dépôt (pour des temps de pompage identique) qui semble indiquer l'élimination progressive de certaines sources d'oxygène (i.e. la présence d'oxygène et/ou d'eau résiduels à l'intérieur de l'enceinte de pulvérisation et de la cible).

Cible utilisée pour élaborer les couches	Rapport O/Ti des couches minces :	
	Après quelques heures de pulvérisation	Après plusieurs dizaines d'heures de pulvérisation
LiTiS <sub>2</sub> préparée par voie liquide	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1
LiTiS <sub>2</sub> préparée par voie solide	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1
« Li <sub>2</sub> TiS <sub>3</sub> » préparée par voie solide	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1

**Tableau III - 13 : Evolution de la teneur en oxygène déterminée par RBS de dépôts élaborés à partir des trois types de cibles utilisées seulement quelques heures ou bien plusieurs dizaines d'heures**

L'évolution de la composition chimique des couches minces au cours des premières heures de pulvérisation peut dans un premier temps être reliée à la nature même des cibles. Celles préparées par réaction à l'état solide sont en effet constituées d'un mélange de matériaux (LiTiS<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S, Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> avec ou sans Ti). Pour ces cibles, il n'est pas surprenant d'observer ce type d'évolution avant d'atteindre un régime de pulvérisation et une composition stable des dépôts car les interactions entre les différents composants sont souvent complexes. Il a été montré dans la littérature, qu'un phénomène semblable était observé pour des cibles Au-Ni et Au-Co pressées à chaud. Ainsi, la composition du dépôt est devenue identique à celle de la cible uniquement après la pulvérisation d'une épaisseur de cible d'environ 20 µm [4]. Un comportement analogue est observé pour les cibles préparées par voie liquide alors qu'elles sont uniquement constituées de LiTiS<sub>2</sub>. Il convient alors de relier dans un deuxième temps cette évolution de composition aux analyses après dépôt des cibles (formation ou augmentation de la proportion de Li<sub>2</sub>S en surface des cibles). Si, à la fois les cibles et les couches minces s'enrichissent simultanément en lithium et en soufre, cela ne peut provenir d'un phénomène de pulvérisation préférentiel de ces derniers. Au contraire, ces résultats plaident clairement en faveur de l'hypothèse de diffusion du lithium et du soufre vers la

surface des cibles durant les dépôts ce qui pourrait être facilité par l'élévation de température induite par la pulvérisation. Certains résultats de la littérature font mention d'une évolution inverse à savoir que la teneur en lithium de dépôts réalisés à partir de cibles lithiées comme  $\text{LiCoO}_2$  [17, 18] ou  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [19] tend à diminuer avec la durée d'utilisation des cibles. Ce phénomène est notamment expliqué, dans le cas de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , par une ségrégation en surface de la cible, le lithium migrant hors de la zone d'érosion (induite par le magnétron) pour former  $\text{Li}_2\text{O}$ . Dans notre cas, une migration semblable du lithium mais du cœur de la cible vers la surface pourrait intervenir au fur et à mesure des dépôts pour former  $\text{Li}_2\text{S}$ . Enfin, notons que la faible densité des cibles pourrait également jouer un rôle dans l'explication de ce phénomène.

### 3.1.5. Influence des paramètres de dépôt sur la teneur en lithium des couches

Nous avons cherché à étudier l'influence de certains paramètres de dépôt sur la composition des couches et plus particulièrement sur leur teneur en lithium.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la pression totale sur le rapport Li/Ti en utilisant une cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide ou une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparée par réaction à l'état solide (toutes les deux déjà longuement pulvérisées dans les conditions standards). Des couches ont été élaborées en faisant varier la pression totale entre 0,8 Pa et 0,2 Pa et leur teneur en lithium a été dosée par ICP-OES. La Figure III - 21 montre que le rapport Li/Ti des couches augmente lorsque la pression totale diminue. Toutefois, comme le montre les courbes, il ne s'agit pas d'une variation linéaire puisque entre 0,8 Pa et 0,5 Pa l'augmentation est de 14 % alors qu'elle est d'environ 35 % entre 0,5 Pa et 0,2 Pa. Cette évolution est en accord avec l'augmentation du libre parcours moyen du lithium lorsque le nombre d'espèces présentes au sein du plasma est plus faible (i.e. la pression totale de dépôt). La littérature fait mention de la même évolution lors de dépôt à partir de cibles de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$  [20] et  $\text{LiCoO}_2$  [21] où les rapports Li/Mn ou Li/Co augmentent lorsque la pression totale diminue.

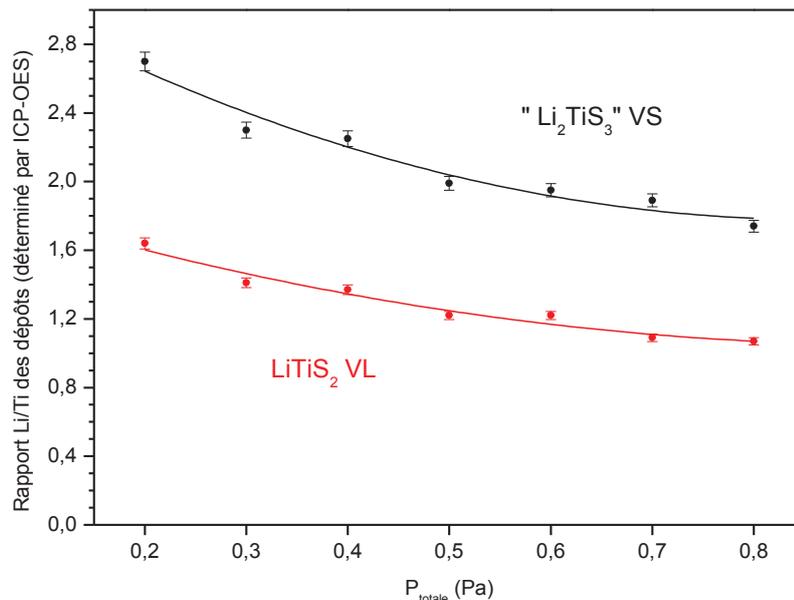


Figure III - 21 : Evolution de la teneur en lithium de couches minces déposées à différentes valeurs de pression totale et à partir de cibles de  $\text{LiTiS}_2$  préparé par voie liquide (VL) ou «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparé par voie solide (VS)

Dans un deuxième temps, l'influence du débit du gaz de décharge (argon) sur le rapport Li/Ti a été étudiée. Pour cela, nous avons élaboré des dépôts à partir d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparée par réaction à l'état solide (déjà longuement pulvérisée soit environ 50 h dans les conditions standards) en faisant varier le débit d'argon de  $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les dosages par ICP-OES n'ont pas montré d'évolution particulière de la teneur en lithium dans ces dépôts avec le débit d'argon, un rapport Li/Ti autour de 2 étant systématiquement obtenu. Ce résultat est plutôt cohérent avec le fait que nous travaillons en mode de pulvérisation non réactif et que le gaz plasmagène utilisé est uniquement constitué d'argon. En effet, la valeur de ce paramètre agit plutôt dans le cas d'une pulvérisation réactive pour laquelle la surface de la cible est plus ou moins modifiée en fonction du flux de gaz réactif.

### 3.2. Masse volumique des dépôts

La masse volumique des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  est une caractéristique importante à prendre en compte au regard de leur application en tant qu'électrode positive pour microbatterie lithium-ion. En effet, ce paramètre relie directement la capacité massique intrinsèque des dépôts à leur capacité volumique qui est la référence dans le domaine des microbatteries. Pour une couche mince d'épaisseur et de capacité données, sa capacité volumique est donc d'autant plus grande que sa masse volumique est élevée.

Lors de notre étude, la masse volumique a été calculée par la détermination de la masse de films d'épaisseurs connues déposés sur des substrats de surface donnée. Ces derniers sont des disques en acier inoxydable (AISI 316L) de 14 mm de diamètre utilisés ultérieurement pour les caractérisations électrochimiques. Trois pesées précises de chacun de ces substrats sont effectuées en boîte à gants avant et après dépôt au moyen d'une balance de précision MX5 de marque Mettler Toledo (précision  $1 \mu\text{g}$ ). L'incertitude sur les pesées est inférieure à 1 %, alors que celle relative à la mesure de l'épaisseur des couches est plus importante (environ 10 %). Néanmoins, grâce au calcul systématique de la masse volumique sur un nombre important de couches minces (une quinzaine pour chaque type de dépôt), nous avons pu calculer des valeurs moyennes dont les incertitudes statistiques (avec un niveau de confiance de 95 %) sont inférieures aux incertitudes de mesure. Par conséquent, les masses volumiques moyennes calculées sont représentatives. Elles sont par ailleurs reliées à la composition des dépôts, ou en d'autres termes, à la cible utilisée et à la pression totale de dépôt (Tableau III - 14).

Cible (masse volumique en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Composition des dépôts	Masse volumique moyenne des dépôts ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$\text{LiTiS}_2$ voie liquide (1,81)	$\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$	$2,7 \pm 0,1$
$\text{LiTiS}_2$ voie solide (1,60)	$\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,8}$	$2,8 \pm 0,2$
« $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ » voie solide (1,65)	$\text{Li}_{2,0}\text{TiO}_{0,7}\text{S}_{2,3}$	$2,5 \pm 0,1$

Tableau III - 14 : Masse volumique moyenne de couches minces obtenues par pulvérisation de différentes cibles (dans les conditions standards)

Plus les couches sont riches en soufre, plus leur masse volumique est faible, ou à l'inverse plus elles sont riches en titane, plus leur masse volumique est élevée. Ainsi, les films minces élaborés à partir de la cible «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparée par voie solide sont les moins denses. Notons tout de même que quelle que soit la cible utilisée, la densité des différentes couches est relativement proche et bien plus élevée que celle des cibles. En outre, elles se rapprochent de la masse volumique théorique du matériau  $\text{LiTiS}_2$  à l'état massif qui est de  $3,08 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Par ailleurs, la pression totale de dépôt a également une influence sur la masse volumique des couches minces. Par exemple, pour des cibles de  $\text{LiTiS}_2$  et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » respectivement préparées par voie liquide et par voie solide, la masse volumique des couches obtenues à  $0,2 \text{ Pa}$  n'est plus respectivement que de l'ordre de  $2,4 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ . Cette variation est aussi reliée à la composition chimique des films. Nous avons précédemment montré que la pression totale de dépôt influe directement sur leur teneur en lithium, de la même façon, ce paramètre conditionne dans une moindre mesure leur teneur en soufre. Cette influence de la pression totale sur le rapport S/Ti des couches n'a pas pu être directement quantifié par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford, mais a été déduit de l'augmentation de la capacité en première décharge (en électrolyte liquide et configuration Li-métal, détaillé dans le chapitre IV) de dépôts réalisés à plus faible pression ( $0,2 \text{ Pa}$ ). Ainsi, l'enrichissement des films en soufre à basse pression est corrélé à une diminution de leur masse volumique.

### 3.3. Analyse structurale

Des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  d'environ un micron d'épaisseur déposées dans les conditions standards sur des substrats en verre ont été analysées par diffraction de rayons X. Pour cela, les échantillons sont placés dans une cellule adaptée aux matériaux hygroscopiques. Un morceau de lithium métallique est ajouté à l'intérieur du dispositif afin de prévenir un éventuel défaut d'étanchéité. La hauteur du substrat est ajustée à l'aide de pâte à modeler afin que la surface de la couche soit positionnée dans le plan de référence (N.B. la pâte à modeler diffracte).

Les diffractogrammes de rayons X enregistrés sur les différentes couches minces sont regroupés sur la Figure III - 22. Ils sont caractéristiques de couches très mal cristallisées. Seul un large pic localisé à environ  $35^\circ$  en  $2\theta$  est observé pour les films minces élaborés à partir des cibles  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » obtenue par réaction à l'état solide. Ce pic mal défini n'a pas pu être attribué à l'aide de la base JCPDS. En revanche, il faut noter qu'il a déjà été observé par M.H. Lindic dans des couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  non lithiées et a été attribué à l'existence de nanodomains cristallisés de  $\text{TiS}_2$  dans lesquels les feuillettes sont perpendiculaires au substrat (paramètre  $c$  parallèle au substrat) [5]. L'auteur a également pu mettre en évidence que ce pic n'est visible que pour les films dont la teneur en oxygène est la plus faible (O/Ti égal à 0,4 et 0,6). Ainsi, l'incorporation involontaire d'oxygène lors de la croissance des dépôts semble favoriser leur désorganisation structurale comme cela a également été observé pour des films minces de  $\text{WO}_y\text{S}_z$  [22].

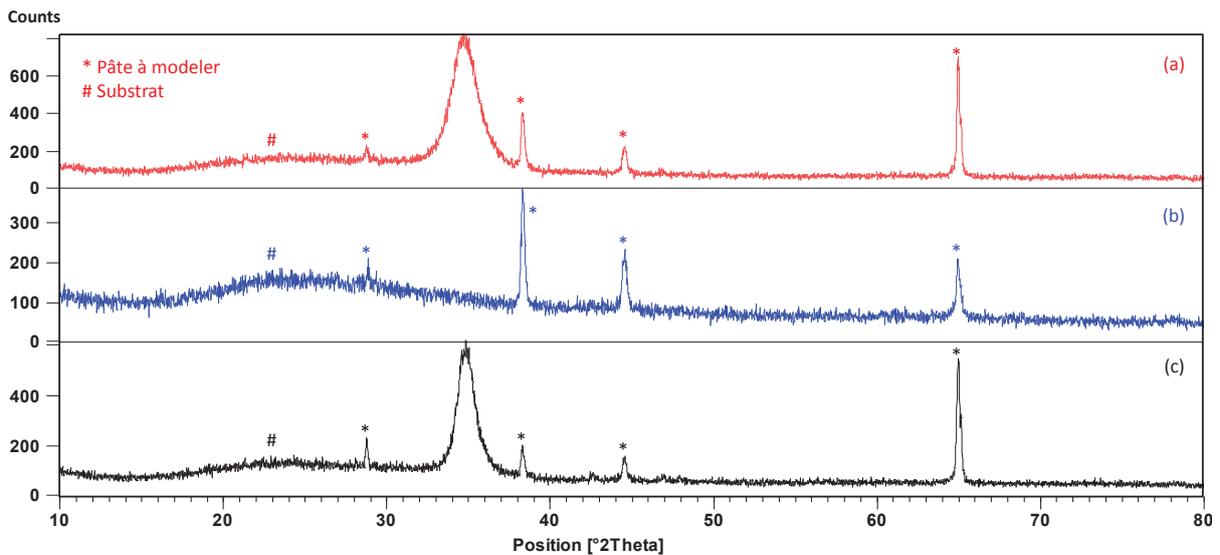


Figure III - 22 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X enregistrés sur les couches minces déposées sur verre par pulvérisation dans les conditions standards d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide (a) ou de  $\text{LiTiS}_2$  (b) et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparées par voie solide (c). ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ )

### 3.4. Environnement local des éléments

Cette étude a été réalisée par spectrométrie photoélectronique X (XPS) en collaboration avec Hervé Martinez de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) de Pau. Les analyses ont été menées sur un spectromètre Thermo K-alpha utilisant la raie  $\text{K}\alpha$  de l'aluminium (1486,7 eV) pour irradier les échantillons placés dans une chambre d'analyse sous ultraviolette. Les couches minces sont analysées après un décapage mécanique de leur surface qui est effectué au préalable à l'aide d'un scalpel en boîte à gants.

Les analyses XPS des couches ont permis d'accéder à l'environnement local des éléments. Pour cela, nous nous sommes principalement intéressés aux pics de cœur Ti 2p et S 2p dont les spectres XPS enregistrés sur deux dépôts élaborés à partir d'une cible de nature différente sont présentés sur la Figure III - 23.

Pour le titane, trois types d'environnements ont été identifiés :

- un doublet vers les basses énergies de liaison (456,5 - 462,5 eV) attribué aux ions  $\text{Ti}^{4+}$  dans un environnement soufré comme dans  $\text{TiS}_2$  massif
- un doublet aux plus hautes énergies de liaison (458,5 - 464,7 eV) attribué aux ions  $\text{Ti}^{4+}$  dans un environnement oxygéné comme dans  $\text{TiO}_2$
- et un doublet présent à des énergies de liaison intermédiaire aux deux précédents (457,4 - 463,6 eV) attribué aux ions  $\text{Ti}^{4+}$  dans un environnement oxysulfuré

Pour tous les dépôts, l'environnement du titane est majoritairement représenté par la composante intermédiaire de type oxysulfure. De plus, il est important de noter que quel que soit son environnement, le titane se trouve à un degré d'oxydation (IV). Ces résultats montrent que, contrairement au matériau massif lithié pour lequel le titane est partiellement réduit du fait de la

présence de lithium (par transfert de charge), ce n'est plus le cas pour les couches minces. Cette différence provient certainement de l'incorporation involontaire d'oxygène lors de la pulvérisation permettant au titane de retrouver son degré d'oxydation (IV) le plus stable selon la réaction d'oxydo-réduction :  $2 \text{Ti}^{3+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-}$ .

En ce qui concerne le pic de cœur S 2p, il a été désommé en deux composantes :

- un doublet vers les basses énergies de liaison (161,0 - 162,1 eV) associé aux ions  $\text{S}^{2-}$  comme dans  $\text{TiS}_2$  massif
- et un doublet aux plus hautes énergies de liaison (162,3 - 163,5 eV) attribué aux ions soufre appartenant aux paires disulfures  $\text{S}_2^{2-}$  comme dans  $\text{TiS}_3$  massif

Toutefois, la présence des paires disulfures reste largement minoritaire voire nulle par rapport à l'autre composante en fonction du type de dépôt. La présence de paires disulfures dans certaines couches minces pourrait également être liée à leur teneur en oxygène. En effet, la présence d'oxygène durant le dépôt peut aussi entraîner la formation de paires disulfures selon la réaction formelle d'oxydo-réduction :  $2 \text{S}^{2-} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{S}_2^{2-} + \text{O}^{2-}$  comme M.H. Lindic l'a également noté pour des couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  non lithiées [5].

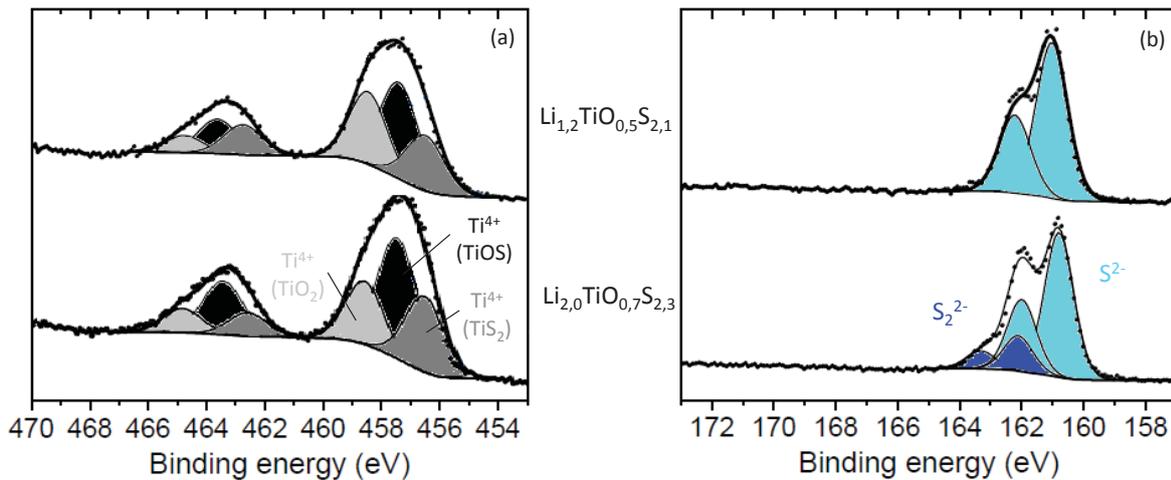


Figure III - 23 : Spectres XPS des pics de cœur Ti 2p (a) et S 2p (b) des dépôts  $\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$  et  $\text{Li}_{2,0}\text{TiO}_{0,7}\text{S}_{2,3}$  respectivement préparés par pulvérisation d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisée par voie liquide et d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparée par voie solide

En conclusion et sur la base des résultats obtenus sur différentes compositions de dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ , nous pouvons formuler une hypothèse quant à l'effet de l'incorporation involontaire d'oxygène dans les couches minces. En premier lieu, elle semble conduire à l'oxydation du titane et peut éventuellement se poursuivre par la formation de paires disulfures dans le cas où la présence du lithium ne limite pas ce phénomène. Ainsi, dans le cas d'un dépôt dont la composition est proche de  $\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$ , l'addition d'oxygène entraîne l'oxydation complète du titane mais n'est pas suffisante pour entraîner la formation de paires disulfures. En revanche, pour une couche dont la composition est  $\text{Li}_{2,0}\text{TiO}_{0,7}\text{S}_{2,3}$ , d'une part le titane est complètement oxydé et d'autre part, la proportion d'oxygène permet le maintien de la présence de soufre oxydé sous forme de paires disulfures, dont la teneur dépend également de la quantité de lithium incorporée (dans le matériau

$\text{Li}_2\text{TiS}_3$  idéalement visé, les paires disulfures sont a priori absentes et le titane est au degré d'oxydation +4). Ainsi, plus le dépôt est riche en soufre et en oxygène, plus il est susceptible d'insérer une quantité élevée de lithium sans réduction significative du titane. Enfin si, pour un même rapport Li/Ti, nous avons pu limiter de façon plus importante la contamination par l'oxygène, le titane n'aurait eu d'autre choix que de rester partiellement réduit dans les couches minces.

### 3.5. Etude de la morphologie

La surface et la section des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  ont été observées par microscopie électronique à balayage. Tous les dépôts présentent le même type de morphologie quelle que soit la cible utilisée. En surface, les couches sont extrêmement lisses (Figure III - 24). L'observation de leur section (Figure III - 25) ne laisse apparaître aucune structuration particulière mais plutôt un aspect dense en accord avec les valeurs des masses volumiques mesurées (Tableau III - 14).

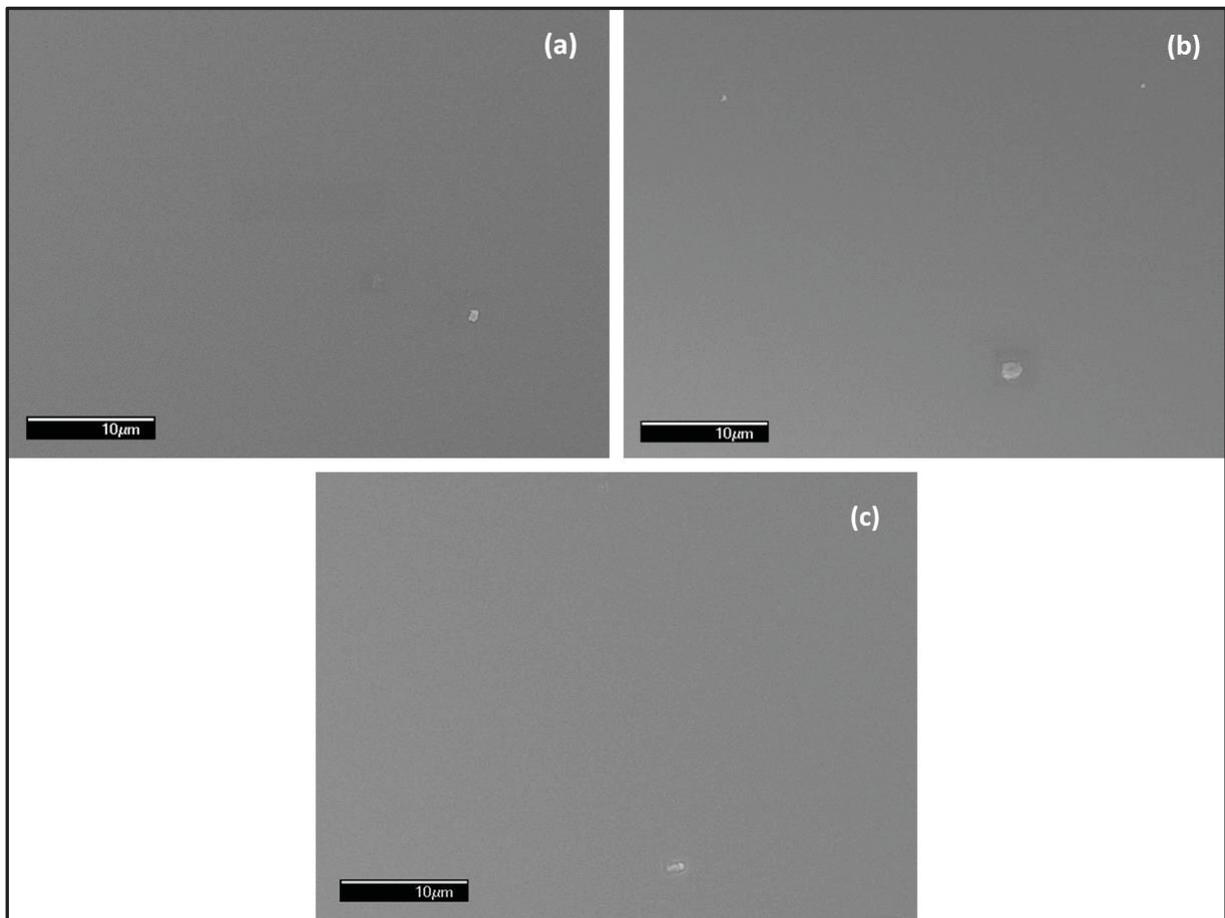


Figure III - 24 : Images MEB de la surface de couches minces déposées sur substrat Si (5  $\mu\text{m}$ )/ $\text{SiO}_2$  (80 nm)/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  (160 nm) par pulvérisation dans les conditions standards d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide (a) ou de  $\text{LiTiS}_2$  (b) et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparées par voie solide (c)

Cette morphologie dense est à corréliser avec l'utilisation d'une faible pression totale de dépôt (0,5 Pa dans les conditions standards). En effet, plus le nombre d'espèces au sein du plasma diminue, plus l'énergie cinétique des atomes éjectés de la cible augmente car ils subissent moins de collisions (leur libre parcours moyen est élevé). Ceci favorise la croissance de couches denses possédant une

surface lisse. En outre, M. H. Lindic a relevé que pour une pression de 1 Pa les couches minces de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  adoptent une morphologie de type colonnaire alors que pour une pression plus faible (0,2 Pa) des dépôts denses sont obtenus, comme dans le cas de notre étude [5, 23].

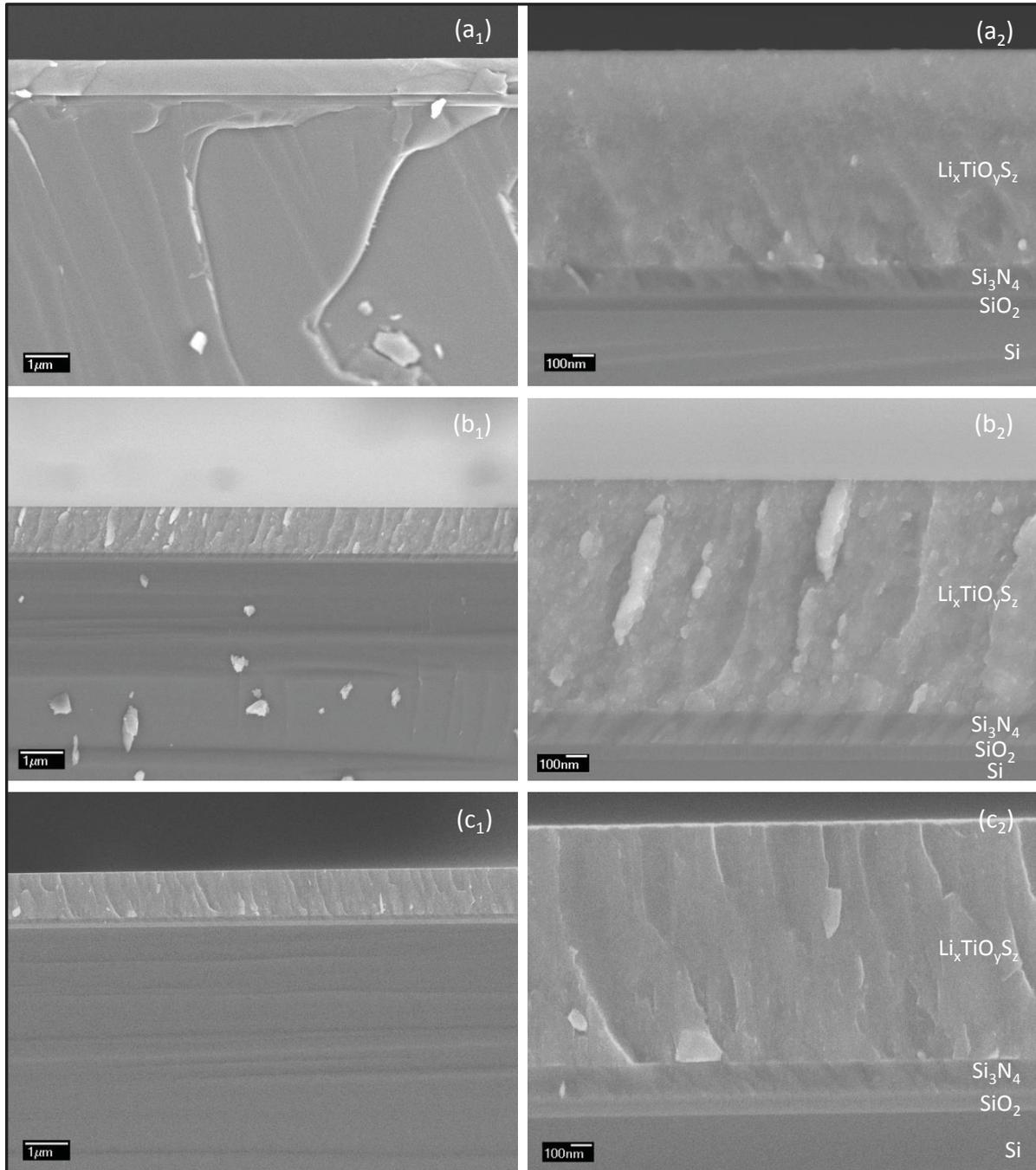


Figure III - 25 : Images MEB de la section de couches minces déposées sur substrat Si (5 µm)/ $\text{SiO}_2$  (80 nm)/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  (160 nm) par pulvérisation dans les conditions standards d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide (a<sub>1</sub> et a<sub>2</sub>) ou de  $\text{LiTiS}_2$  (b<sub>1</sub> et b<sub>2</sub>) et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparées par voie solide (c<sub>1</sub> et c<sub>2</sub>)

### 3.6. Influence d'un traitement thermique sur la morphologie

Les couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  doivent être compatibles avec le solder-reflow une fois intégrées en microbatteries Li-ion. Avant de tester cette compatibilité dans un empilement

tout-solide, nous avons au préalable étudié l'effet d'un traitement thermique sur la morphologie des dépôts. Nous avons donc effectué des recuits à 300°C pendant deux heures sous atmosphère d'argon d'un dépôt de  $\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$  (élaboré à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide) et de son homologue  $\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,8}$  (élaboré à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie solide). Pour cela les films minces d'environ un micron d'épaisseur déposés sur un substrat en acier inoxydable ont été placés dans le montage utilisé pour réaliser les traitements thermiques des cibles préparées par réaction à l'état solide. Une faible augmentation de la masse des dépôts a été constatée après le recuit, de l'ordre de 1 à 2 %. Les couches ainsi traitées ont ensuite été observées au microscope électronique à balayage et analysées par EDX.

Les clichés MEB de la surface des dépôts traités thermiquement (Figure III - 26 a, b et d) montrent l'apparition de particules de petite taille (20 à 40 nm ou 40 à 80 nm selon le type de couche). De plus, nous avons remarqué que ces dernières disparaissent sous le faisceau d'électrons du microscope. Les analyses par EDX de la surface des films n'ont pas mis en évidence un changement majeur de leur composition. Dès lors, la composition des particules pourrait donc correspondre à  $\text{Li}_2\text{S}$  ou  $\text{LiOH}$ .

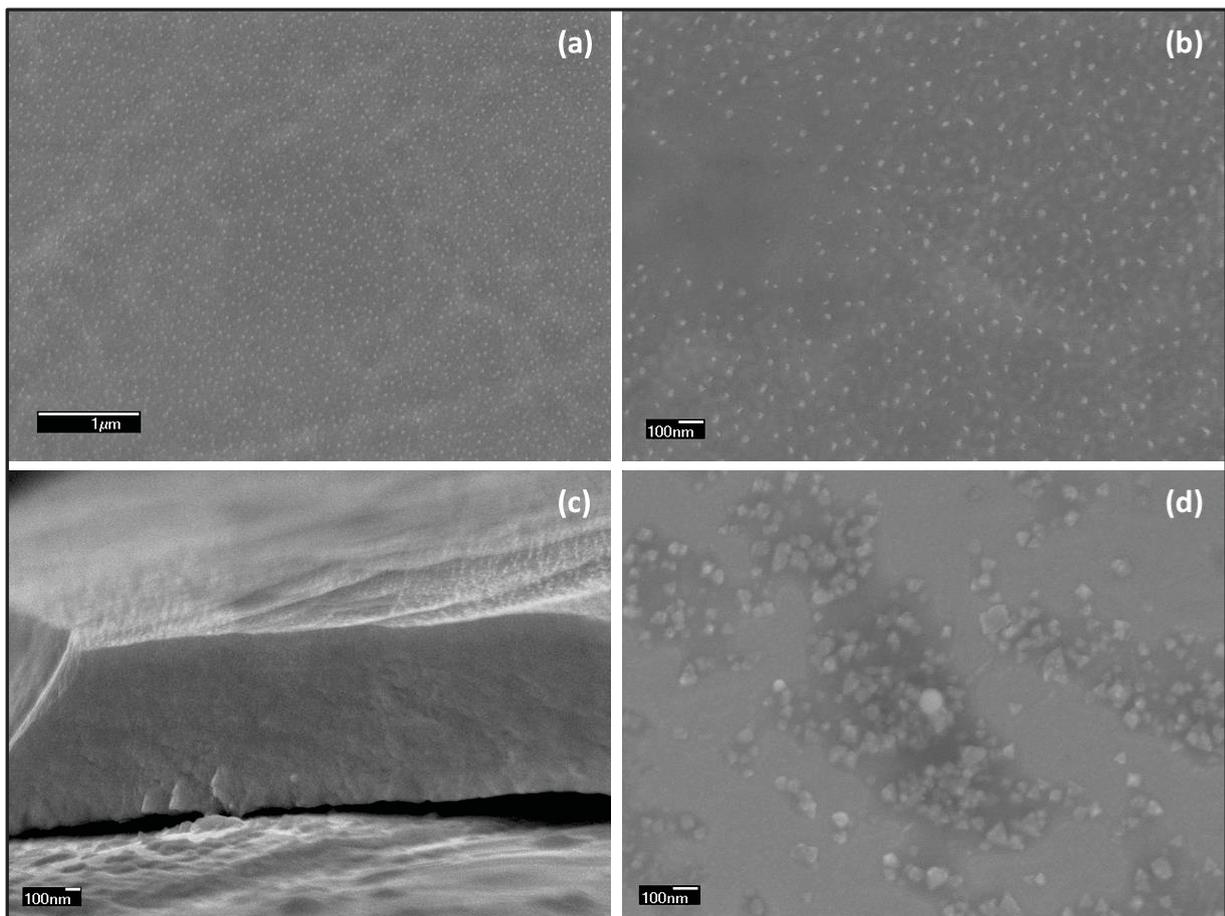


Figure III - 26 : Images MEB de couches minces  $\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$  (surface : a et b, section : c) et de son homologue  $\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,8}$  toutes les deux déposées sur acier inox et traitées thermiquement à 300°C sous argon pendant 2h

L'observation de la tranche des couches recuites (Figure III - 26 c) confirme d'une part, la présence des particules en surface et d'autre part, ne montre pas de différence avec son homologue

non traité thermiquement (Figure III - 25 a<sub>2</sub>), en l'occurrence, la couche mince est toujours aussi dense.

Finalement, les résultats de cette étude ne permettent pas de conclure définitivement sur la stabilité thermique des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ . La formation des particules en surface des dépôts n'étant pas liée de façon certaine à leur réactivité en température mais peut-être à une faible contamination de l'atmosphère de recuit. Une étude morphologique d'un empilement complet (avant et après solder-reflow) sera présentée dans le chapitre IV.

### 3.7. Bilan des caractéristiques physico-chimiques des couches minces

Toutes les propriétés des dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  ont été regroupées dans le Tableau III - 15. Finalement, dans les conditions standards de dépôt, seule la composition chimique des couches minces dépend de la nature de la cible utilisée, les films étant par ailleurs toujours mal cristallisés, denses et sans morphologie particulière. De plus, quelle que soit la cible utilisée nous avons remarqué une évolution de la composition (Li/Ti, S/Ti et O/Ti dans une moindre mesure) avec leur durée d'utilisation. Une vingtaine d'heures de dépôt est nécessaire pour obtenir des couches dont la composition est stable et dont les teneurs en lithium et en soufre sont maximales. En accord avec le caractère faiblement cristallisé des dépôts, nous remarquons que leurs compositions chimiques ne respectent pas vraiment les stœchiométries connues pour les sulfures de titane lithiés à l'état massif ( $\text{Li}_x\text{TiX}_2$  ou  $\text{Li}_x\text{TiX}_3$  avec  $X = \text{O} + \text{S}$ ). De la même façon, M.H. Lindic a également soulevé ce point pour des couches non lithiées de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  [5].

Nature de la cible	Conditions de dépôt	Composition chimique	Structure	Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Morphologie
LiTiS <sub>2</sub> préparée par voie liquide	Standards	$\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$	Mal cristallisé	2,7	Dense et sans structuration
	Variation de la pression totale	Li/Ti corrélé ( $\approx 1,6$ à $0,2$ Pa)	N/A	Corrélée (2,4 à $0,2$ Pa)	N/A
LiTiS <sub>2</sub> préparée par voie solide	Standards	$\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,8}$	Mal cristallisé	2,8	Dense et sans structuration
« Li <sub>2</sub> TiS <sub>3</sub> » préparée par voie solide	Standards	$\text{Li}_{2,0}\text{TiO}_{0,7}\text{S}_{2,3}$	Mal cristallisé	2,5	Dense et sans structuration
	Variation de la pression totale	Li/Ti corrélé ( $\approx 2,6$ à $0,2$ Pa)	N/A	Corrélée (2,2 à $0,2$ Pa)	N/A
	Variation du débit d'argon	Pas d'influence	N/A	Pas d'influence	N/A

Tableau III - 15 : Résumé des caractéristiques physico-chimiques des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  en fonction de la cible et des conditions de dépôt utilisées (N/A = non déterminé)

Par ailleurs, nous avons également déterminé que la pression totale de dépôt a un effet sur la composition des couches et plus particulièrement sur leur teneur en lithium. A l'inverse, le débit d'argon n'a aucune influence sur cette caractéristique.

Enfin, si on examine l'ensemble des propriétés des films minces en gardant à l'esprit leur domaine d'application (i.e. électrode positive pour microbatterie Li-ion), plusieurs points positifs sont distingués. Premièrement, la teneur en lithium relativement élevée de chaque type de couche (excepté celles élaborées à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie solide) sera déterminante vis-à-vis de leur capacité intrinsèque. Deuxièmement, leurs masses volumiques globalement élevées contribueront à obtenir une capacité volumique importante. Troisièmement, leur caractère mal cristallisé et leur morphologie dense sont avantageux par rapport aux processus d'insertion/désinsertion du lithium qui entraîne une variation de volume d'autant plus homogène que la couche ne présente pas de structuration particulière. Ce dernier point est favorable à l'obtention d'une bonne cyclabilité des dépôts.

#### **4. Etude de la reproductibilité du procédé de synthèse des couches minces**

Ce travail de thèse a pour objectif de répondre au besoin d'un industriel (STMicroelectronics) qui est susceptible de le reproduire à l'échelle industrielle, nous nous sommes donc intéressés à la reproductibilité du procédé de synthèse. Chaque étape du procédé de synthèse des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  a été reproduit de façon identique ou en apportant de légères améliorations lorsque nécessaire. Depuis la réalisation des cibles jusqu'au dépôt des couches minces en passant par leurs caractérisations physico-chimiques et électrochimiques, la reproductibilité d'élaboration de chacun des trois types de films décrits dans ce chapitre a été étudiée.

Tout d'abord, de nouvelles cibles de pulvérisation ont été préparées et caractérisées. Sur ce point, aussi bien leur densité que leur teneur en lithium respectives en fonction du type de cible sont reproductibles. Pour les cibles préparées par réaction à l'état solide, les phases identifiées par diffraction des rayons X sont identiques mais les proportions de chacune peuvent légèrement varier d'une cible à l'autre en fonction de la durée de l'étape de traitement thermique (20 heures ou 40 heures). En revanche, la réalisation d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  par voie liquide est particulièrement reproductible avec la formation unique de la phase  $1\text{T-Li}_x\text{TiS}_2$  dont le taux de lithiation est toujours maximal.

A partir de ces nouvelles cibles de pulvérisation, des couches minces ont été élaborées dans les conditions standards de dépôt. L'étude de leurs propriétés physico-chimiques n'a pas montré de différences majeures par rapport à celles précédemment présentées. En outre, le caractère mal cristallisé, la morphologie sans structuration particulière et la densité des couches sont parfaitement reproductibles ainsi que leur homogénéité de composition en profondeur. En revanche, de légères variations de la composition des dépôts ont été notées d'une campagne sur l'autre mais les différences de teneurs en lithium et en soufre propres à chaque type de couches minces (i.e. en lien avec le type de cible utilisée) ont été confirmées. Par exemple, les compositions chimiques

déterminées par ICP-OES et RBS de films minces préparées à partir de nouvelles cibles de  $\text{LiTiS}_2$  sont très proches de celles déterminées précédemment ( $\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,8}$  au lieu de  $\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$  pour la voie liquide et  $\text{Li}_{0,8}\text{TiO}_{0,4}\text{S}_{1,6}$  au lieu de  $\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,8}$  pour la voie solide). Ces faibles écarts peuvent être attribués d'une part aux petites différences de compositions des cibles (surtout pour celles préparées par réaction à l'état solide) et d'autre part à l'influence de la durée d'utilisation des cibles.

De surcroit, cette bonne reproductibilité de synthèse des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  a été validée par des caractérisations électrochimiques en électrolyte liquide qui sont présentées dans le prochain chapitre.

### Conclusion

Des couches minces d'oxysulfures de titane lithiés ont été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à partir de trois types de cibles. Ces dernières sont mises en forme par pressage à froid et plusieurs étapes supplémentaires sont nécessaires ou non en fonction du procédé de synthèse (voie liquide ou solide) et de la composition ( $\text{LiTiS}_2$  ou «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  »). Des cibles moyennement denses (masse volumique comprise entre  $1,60 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $1,88 \text{ g.cm}^{-3}$ ) sont ainsi préparées. Avant leur pulvérisation, elles présentent des caractéristiques physico-chimiques conformes aux matériaux obtenus lors des essais de synthèse détaillés dans le chapitre II.

Dans les conditions standards de dépôts qui ont été choisies, la composition chimique des films minces  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  élaborés dépend directement de celle de la cible utilisée. Ainsi, les dépôts les plus riches en lithium et en soufre sont logiquement obtenus à partir de la cible de composition «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  ». En revanche, quelle que soit la nature de la cible de pulvérisation, les conditions de dépôts définies permettent d'obtenir des couches peu cristallisées, denses et sans structuration particulière.

De plus, il existe une l'influence de la durée d'utilisation des cibles sur la composition chimique des dépôts. Pour toutes les cibles, une vingtaine d'heures de pulvérisation est nécessaire pour obtenir des couches de composition stable, dont la teneur en lithium et en soufre est maximale. Ce comportement a été attribué d'une part, à la nature des cibles qui sont pour certaines constituées d'un mélange de matériaux et d'autre part, à une probable diffusion du lithium et du soufre vers la surface des cibles durant leur pulvérisation (ce qui a été étayé par des analyses post-dépôt de la surface des cibles).

Par ailleurs, l'influence d'un paramètre de dépôt tel que la pression totale a également été mis en exergue. Il permet de modifier la composition chimique des couches minces en les enrichissant notamment en lithium lorsqu'elles sont déposées à faible pression. En revanche, le débit du gaz de décharge (argon) n'a pas d'influence sur cette caractéristique.

Enfin, la reproductibilité du procédé de synthèse des couches minces d'oxysulfures de titane lithiés a été confirmée par l'élaboration et la caractérisation, pour chaque type de cible, de nouveaux films minces à partir de nouvelles cibles.

## Références

- [1] K. M. Colbow, J. R. Dahn, and R. R. Haering, "The 3R phase of  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ ," *Journal of Power Sources*, vol. 26, pp. 301–307, 1989.
- [2] L. Pawlowski, *Dépôts physiques : techniques, microstructures et propriétés*, P. polytechniques et universitaires romandes, Ed., 2003.
- [3] M. S. Whittingham, "The role of ternary phases in cathode reactions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 123, no. 3, pp. 315–320, 1976.
- [4] A. Richardt and A.-M. Durand, *Les interactions ions énergétiques-solides: applications aux dépôts, aux modifications de surfaces, et aux gravures de couches minces*, IN FINE, Ed. Paris, 1997.
- [5] M. H. Lindic, "Etude des mécanismes d'insertion du lithium dans les couches minces amorphes d'oxysulfures de titane pour une utilisation dans les microbatteries au lithium," Thèse, Université Bordeaux I, 2003.
- [6] National Physical Laboratory website. [Online]. Available: <http://www.npl.co.uk/science-technology/surface-and-nanoanalysis/services/sputter-yield-values>
- [7] J. Wang, W. Lauwerens, E. Wieers, L. Stals, J. He, and J. Celis, "Effect of power mode, target type and liquid nitrogen trap on the structure and tribological properties of  $\text{MoS}_x$  coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 153, no. 2-3, pp. 166–172, 2002.
- [8] F. Roux, G. Bauda, G. Blondiaux, J. Besse, E. Caudron, and M. Jacquet, "Contribution of nuclear analytical techniques in optimization of Li-Ge-O thin films," *Solid State Ionics*, vol. 104, pp. 177–181, 1997.
- [9] M. Reddy, C. Wannek, B. Pecquenard, P. Vinatier, and A. Levasseur, " $\text{LiNiVO}_4$  - promising thin films for use as anode material in microbatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 101–105, 2003, selected papers presented at the 11th International Meeting on Lithium Batteries.
- [10] F. Michalak, K. von Rottkay, T. Richardson, J. Slack, and M. Rubin, "Electrochromic lithium nickel oxide thin films by rf-sputtering from a  $\text{LiNiO}_2$  target," *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 3085–3092, 1999.
- [11] C.-L. Liao, Y.-H. Lee, and K.-Z. Fung, "The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered  $\text{LiCoO}_2$  thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 436, pp. 303–308, 2007.
- [12] C. Ziebert, B. Ketterer, M. Rinke, C. Adelhelm, S. Ulrich, K.-H. Z. Gahr, and S. I. and T. Schimmel, "Constitution, microstructure, and battery performance of magnetron sputtered Li-Co-O thin film cathodes for lithium-ion batteries as a function of the working gas pressure," *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, pp. 1589–1594, 2010.
- [13] SIMNRA website. [Online]. Available: <http://home.rzg.mpg.de/~mam/>

- [14] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, "Composite element comprising a titanium chalcogen or oxychalcogen layer, suitable in particular for use as a positive electrode in a thin-layer fuel cell," WO Patent 005387 A1, May, 1990.
- [15] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, D. M. Mattox, Ed. Noyes Publications, 1998.
- [16] J. Cazaux, "Spectroscopie auger: Principes et performances en sonde fixe," *Techniques de l'Ingénieur*, 2007.
- [17] J. Whitacre, W. West, and B. Ratnakumar, "The influence of target history and deposition geometry on rf magnetron sputtered LiCoO<sub>2</sub> thin films," *Journal of Power Sources*, vol. 103, pp. 134–139, 2001.
- [18] C. Nimisha, M. Ganapathi, N. Munichandraiah, and G. M. Rao, "Studies on the target conditioning for deposition of LiCoO<sub>2</sub> films," *Vacuum*, vol. 83, pp. 1001–1006, 2009.
- [19] N. Dudney, J. Bates, R. Zuhr, and C. Luck, "Sputtering of lithium compounds for preparation of electrolyte thin films," *Solid State Ionics*, vol. 53-56, pp. 655–661, 1992.
- [20] J. Fischer, C. Adelhelm, T. Bergfeldt, K. Chang, C. Ziebert, H. Leiste, M. Stüber, S. Ulrich, D. Music, B. Hallstedt, and H. Seifert, "Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries in the material system Li–Mn–O by r.f. magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 528, pp. 217–223, 2013.
- [21] S. Tintignac, "Etude structurale et électrochimique de films de LiCoO<sub>2</sub> préparés par pulvérisation cathodique : application aux microaccumulateurs tout solide," Thèse, Université Paris-est, 2008.
- [22] I. Martin-Litas, "Etude de couches minces d'oxysulfures de tungstène utilisables comme matériau d'électrode positive dans des microaccumulateurs au lithium," Thèse, Université Bordeaux I, 2000.
- [23] M. H. Lindic, H. Martinez, A. Benayad, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, and D. Gonbeau, "XPS investigations of TiO<sub>y</sub>S<sub>z</sub> amorphous thin films used as positive electrode in lithium microbatteries," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 17-18, pp. 1529–1537, 2005.



# Chapitre IV : Etude du comportement électrochimique des couches minces de $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ et des mécanismes d'oxydo-réduction se produisant lors de l'insertion/désinsertion du lithium

---

## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>131</b>
<b>1. Conditions des caractérisations électrochimiques .....</b>	<b>131</b>
1.1. Les différentes configurations .....	131
1.1.1. Pile bouton avec un électrolyte liquide en configuration Li-métal .....	131
1.1.2. Microbatterie tout solide en configuration Li-métal ou Li-ion.....	132
1.2. Les différentes techniques de caractérisation .....	135
<b>2. Comportement électrochimique des dépôts en électrolyte liquide vs. Li métal .....</b>	<b>137</b>
2.1. Etude des processus d'oxydo-réduction .....	137
2.1.1. Voltammétrie cyclique .....	138
2.1.2. Analyses <i>ex situ</i> par XPS des dépôts au premier cycle .....	139
2.2. Etude du comportement en cyclage .....	141
2.2.1. Influence de la composition chimique des dépôts.....	141
2.2.1.1. Effet de la cible utilisée pour préparer les dépôts .....	141
2.2.1.2. Effet de la durée d'utilisation des cibles.....	144
2.2.1.3. Effet des paramètres de dépôt.....	146
2.2.2. Influence de l'épaisseur des dépôts .....	149
2.2.3. Influence d'un traitement thermique .....	150
2.2.4. Reproductibilité des performances électrochimiques .....	151
<b>3. Comportement électrochimique des dépôts de <math>\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z</math> en configuration tout solide .....</b>	<b>152</b>

3.1.	Comportement en configuration Li-métal .....	152
3.1.1.	Voltammétrie cyclique .....	152
3.1.2.	Allure des profils galvanostatiques, capacité et tenue en cyclage.....	153
3.1.3.	Impédance des microbatteries.....	157
3.1.4.	Morphologie de l'empilement après cyclage .....	162
3.2.	Comportement en configuration Li-ion.....	164
3.2.1.	Influence de l'équilibrage de la capacité des deux électrodes.....	164
3.2.2.	Comportement en configuration équilibrée .....	167
3.2.3.	Influence du solder-reflow .....	169
3.2.3.1.	Morphologie de l'empilement après solder-reflow .....	169
3.2.3.2.	Caractérisation électrochimique après solder-reflow .....	170
<b>4.</b>	<b>Vers une industrialisation du procédé de réalisation de couches minces de <math>\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z</math>.....</b>	<b>172</b>
4.1.	Réalisation industrielle de cibles de $\text{LiTiS}_2$ par voie solide et préparation de couches minces par PVD .....	173
4.2.	Caractérisation électrochimique des dépôts.....	173
4.2.1.	Cyclage en électrolyte liquide .....	173
4.2.2.	Cyclage en empilement tout solide .....	174
	<b>Conclusion.....</b>	<b>178</b>
	<b>Références .....</b>	<b>179</b>

## Introduction

Ce quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude du comportement électrochimique des différentes couches minces d'oxysulfure de titane lithié dont les caractéristiques physico-chimiques ont été présentées dans le chapitre précédent. Dans une première partie, les conditions des différentes caractérisations électrochimiques réalisées sont détaillées, en distinguant les deux types de configuration (en électrolyte liquide ou solide). Ensuite, le comportement électrochimique des dépôts est présenté en fonction de chaque configuration de cellule électrochimique dans deux parties distinctes. La première s'intéresse aux études en électrolyte liquide qui nous ont permis d'une part, d'étudier les mécanismes d'oxydo-réduction se produisant lors de l'insertion/désinsertion du lithium dans les dépôts et d'autre part, d'évaluer les performances des différents types de couches ainsi que l'influence de certains paramètres de dépôt sur ces dernières. A partir des caractérisations électrochimiques effectuées en électrolyte liquide, certaines conditions de dépôt ont été sélectionnées pour réaliser des microbatteries tout solide ; l'étude du comportement électrochimique de ces dernières est l'objet de la troisième partie. Enfin, nous exposons dans la dernière partie de ce chapitre les performances de dépôts élaborés à partir d'une cible préparée industriellement, ceci constituant une première étape de validation pour l'industrialisation du procédé de synthèse de couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  mis au point au cours de cette thèse.

## 1. Conditions des caractérisations électrochimiques

### 1.1. Les différentes configurations

Le comportement électrochimique des couches minces d'oxysulfure de titane lithié a été déterminé dans trois configurations différentes, en partant d'un système simple à réaliser pour finir par un empilement identique à celui visé pour l'application. Afin d'étudier de façon simple et rapide le comportement des films minces, nous avons tout d'abord réalisé des cellules électrochimiques de type pile bouton utilisant un électrolyte liquide, une électrode négative de lithium métallique et un dépôt de  $\text{TiOS}$  lithié sur substrat inox à l'électrode positive. Puis, des empilements tout solide ont été réalisés et caractérisés en commençant par des microbatteries en configuration lithium-métal pour conserver le lithium comme référence et étudier l'influence du cyclage en électrolyte solide. Enfin, nous avons caractérisé des microbatteries tout-solide Li-ion intégrant les dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  et une électrode négative de silicium, dans une configuration proche du dispositif final visé.

#### 1.1.1. Pile bouton avec un électrolyte liquide en configuration Li-métal

Tous les dépôts élaborés à partir des trois types de cibles ont été caractérisés par cette méthode. Pour cela des piles boutons de type CR2032 ont été montées avec à l'électrode positive une couche mince de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  (500 nm ou 1  $\mu\text{m}$ ) déposée sur un disque d'acier inoxydable (AISI 316L -  $\varnothing = 14$  mm) et à l'électrode négative, un disque de lithium ( $\varnothing = 15$  mm, grade batterie, Chemetall). L'électrolyte utilisé (Novolyte) est constitué d'un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$ , 1M) dissout dans un mélange de solvants organiques EC/DMC (1:1 en proportions volumiques). Il est garanti pour des teneurs minimales en  $\text{H}_2\text{O}$  et HF. Deux séparateurs de 16 mm de diamètre permettent d'isoler

électriquement les électrodes l'une de l'autre. Le premier est non-tissé en polypropylène (Viledon® FS 2123, Freudenberg) et sert de réserve pour l'électrolyte. Le second est microporeux et également en polypropylène (Celgard®2400), il a la propriété d'endiguer la pénétration de dendrites de lithium. Comme illustré sur la Figure IV - 1, les piles boutons comprennent également une cale, un ressort et un joint polypropylène permettant d'assurer une bonne étanchéité. Le montage des piles boutons s'effectue en boîte à gants à l'aide d'une presse manuelle.

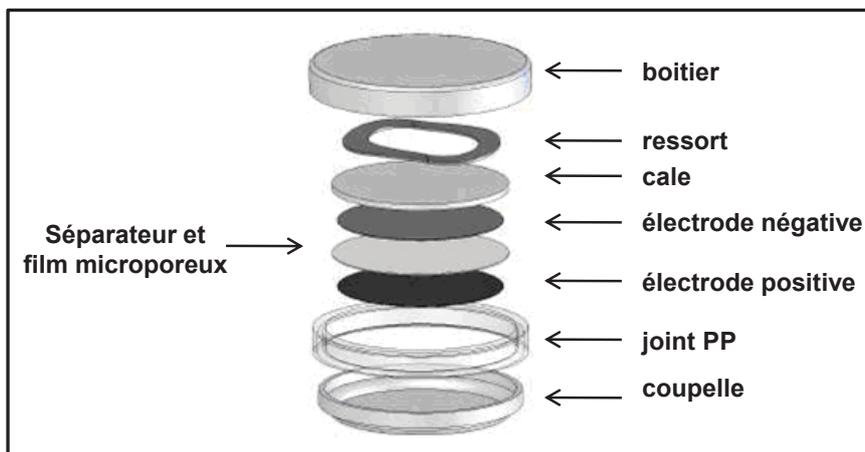


Figure IV - 1 : Schéma en vue éclatée des divers éléments constituant une pile bouton CR2032

### 1.1.2. Microbatterie tout solide en configuration Li-métal ou Li-ion

Les microbatteries ont été réalisées sur des wafers de quartz ou de silicium d'un diamètre de 4 pouces (approximativement 10 cm). Les wafers de silicium sont préalablement recouverts d'une couche de  $\text{SiO}_2$  de 80 nm assurant l'isolation électronique et d'une couche barrière de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 160 nm qui évite la diffusion du lithium dans le wafer de silicium. Dans cette configuration, des microbatteries de  $25 \text{ mm}^2$  et  $7 \text{ mm}^2$  de surface ont ainsi pu être préparées. Le motif du collecteur de courant de l'électrode positive qui se trouve à la base de l'empilement et sur lequel sont déposées les autres couches est représenté sur la Figure IV - 2. Le procédé d'élaboration des microbatteries comprend plusieurs étapes qui consistent à déposer chaque couche à travers un masque rigide plaqué à la surface des wafers pendant les dépôts pour définir son motif (« shadow masking »). La mise en place des masques mécaniques spécifiques à chaque couche est réalisée manuellement grâce à la présence de clés de positionnement sur la périphérie des wafers. La suite chronologique des étapes nécessaires à la finalisation d'un wafer sur lequel le collecteur de courant de l'électrode positive (couche de tungstène de 250 nm) a été préalablement déposé est illustrée sur la Figure IV - 3. Les caractéristiques des différentes couches déposées constituant l'empilement des microbatteries en configuration Li-métal ou Li-ion sont détaillées dans le Tableau IV - 1. Il faut noter que seul le dépôt d'électrode positive est réalisé au laboratoire (ICMCB), les autres étant effectués au CEA-LITEN à Grenoble après transfert des wafers d'une boîte à gants à l'autre dans des brides étanches en acier inoxydable. L'encapsulation des microbatteries est dans la majorité des cas composée d'un film de polymère et d'une plaque de verre. En revanche, pour les microbatteries devant être soumises au solder-reflow, il s'agit d'une encapsulation de type « couches minces » incluant des matériaux organiques et inorganiques dont l'épaisseur totale est d'environ  $6 \mu\text{m}$ .

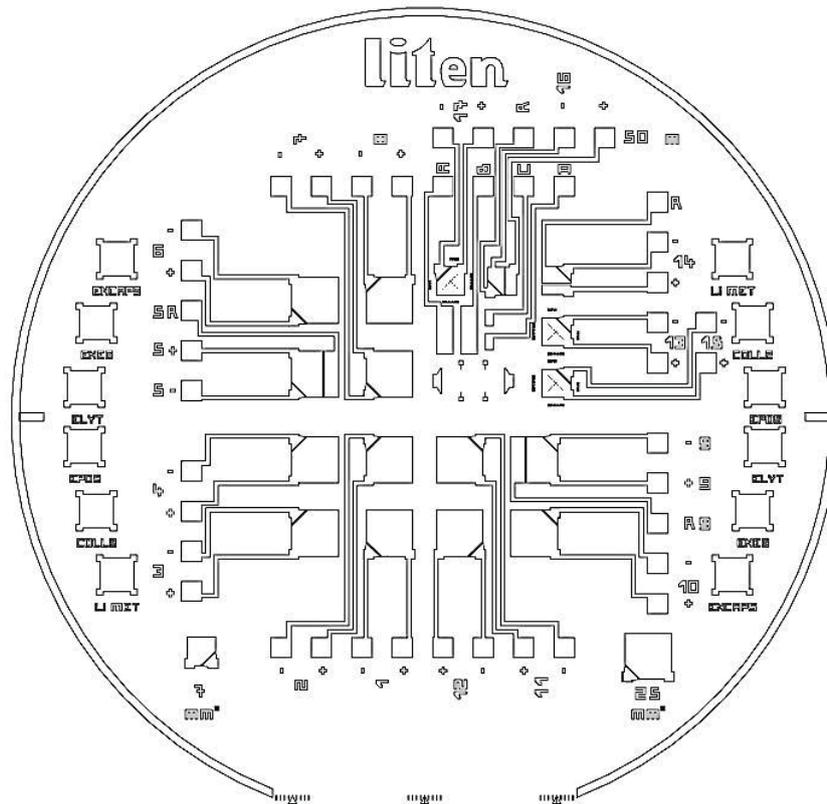


Figure IV - 2 : Représentation schématique du motif des microbatteries réalisées sur chaque wafer (niveau collecteur de courant de l'électrode positive) (CEA-LITEN)

Type de couche	Matériau déposé	Technique de dépôt	Paramètres de dépôt	Epaisseur visée
Electrode positive	$\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$	Pulvérisation cathodique (RF) d'une cible de $\text{LiTiS}_2$ ou « $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ »	Conditions standards définies dans le chapitre III	1 $\mu\text{m}$
Electrolyte	LiPON	Pulvérisation cathodique (RF) d'une cible de $\text{Li}_3\text{PO}_4$	80 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de $\text{N}_2$ 2 Pa 350 W	1,4 $\mu\text{m}$
Electrode négative	Li (config. Li-métal)	Evaporation thermique du lithium métallique	Vitesse de dépôt autour de $10 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$	3 $\mu\text{m}$
	Si (config. Li-ion)	Pulvérisation cathodique (DC) d'une cible de Si	20 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ d'Ar 0,5 Pa 100 W	Selon équilibrage ( $\approx 100 \text{ nm}$ )
Collecteur de courant	Ti (config. Li-ion)	Pulvérisation cathodique (RF) d'une cible de Ti	60 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ d'Ar 0,5 Pa 450 W	250 nm

Tableau IV - 1 : Caractéristiques des différentes couches constituant l'empilement des microbatteries en configuration Li-métal ou Li-ion (hors encapsulation)

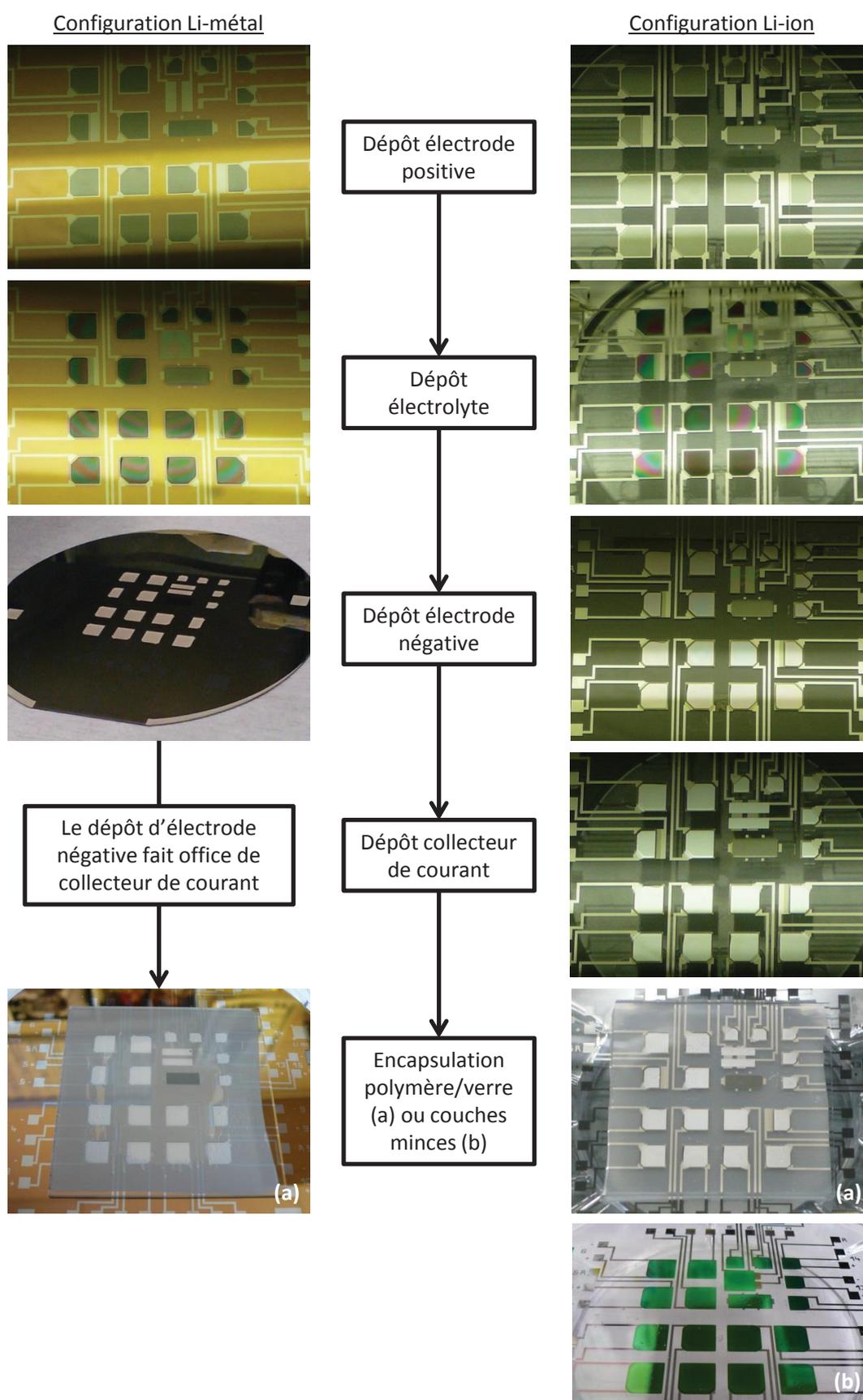


Figure IV - 3 : Illustration des différentes étapes nécessaires à la réalisation des microbatteries en configuration Li-métal sur un wafer de silicium (à gauche) ou en configuration Li-ion sur un wafer de quartz (à droite)

Sur les wafers finalisés, la conductivité ionique de l'électrolyte a été mesurée par spectroscopie d'impédance avec un Solartron 1260. Ces analyses sont effectuées à température ambiante (20°C) sur la cellule dédiée qui est réalisée sur chaque wafer et dont l'empilement est le suivant : collecteur de courant (250 nm)/LiPON (1,4  $\mu\text{m}$ )/Ti (250 nm). Un exemple de mesure est représenté sur la Figure IV - 4. La conductivité ionique du LiPON est calculée par la relation [IV-1] où A est la surface des électrodes de mesure, d est l'épaisseur de la couche d'électrolyte et R1 sa résistance déterminée sur le diagramme de Nyquist après simulation des spectres expérimentaux (à l'aide du logiciel Zview) modélisés par le circuit équivalent représenté sur la Figure IV - 4.

$$\sigma = \frac{d}{R1 \times A} \quad [\text{IV-1}]$$

En considérant les quatre points de mesure, la conductivité moyenne du LiPON est de  $2.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . Cette valeur est représentative de la conductivité généralement obtenue sur chaque wafer et est en bon accord avec les résultats de la littérature pour ce type d'électrolyte [1].

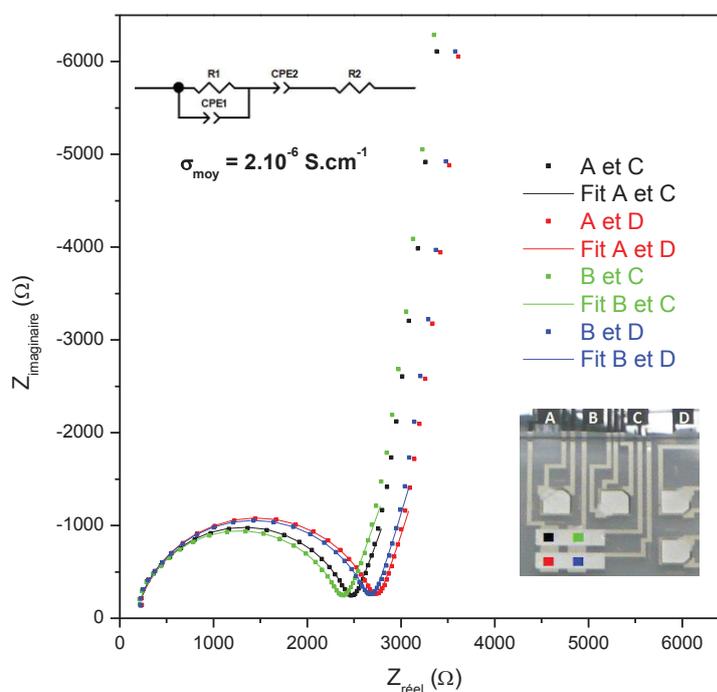


Figure IV - 4 : Exemple de spectres d'impédance (représentés selon le diagramme de Nyquist) enregistrés sur la cellule de mesure de la conductivité de l'électrolyte d'un wafer finalisé

## 1.2. Les différentes techniques de caractérisation

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'étudier les processus d'oxydo-réduction et/ou d'évaluer les performances électrochimiques des dépôts. Les mesures ont été réalisées sur un galvanostat-potentiostat VMP3 Bio-Logic, les piles bouton et les microbatteries étant placées en enceinte thermostatée à 25°C. Les analyses des microbatteries sont effectuées à l'aide de bancs de cyclage munis de pointes de mesure assurant les contacts électriques et qui permettent la caractérisation de plusieurs microbatteries en même temps sur chaque wafer.

Les cyclages voltamétriques (ou voltammétries cycliques) consistent à imposer une variation linéaire de potentiel en fonction du temps et à enregistrer les variations de courant induites. Chaque pic de courant est caractéristique d'un processus d'oxydo-réduction. Au niveau de l'électrode positive, il peut s'agir d'une réaction d'insertion du lithium ou d'une réaction de désinsertion du lithium (respectivement pic cathodique en décharge ou pic anodique en charge pour l'électrode positive). Lors de cette étude nous avons utilisé une vitesse de balayage relativement lente de  $15 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $54 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$ ) généralement entre 3 V et 0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  en effectuant trois ou quatre cycles jusqu'à obtenir des voltammogrammes qui n'évoluent plus.

Lors des cyclages galvanostatiques, un courant constant est appliqué lors de la charge et lors de la décharge tandis que le potentiel est enregistré au cours du temps. Dans notre cas, les cyclages galvanostatiques ont, sauf mention contraire, été réalisés en mode « multi-régimes » selon un programme spécifique qui consiste à augmenter progressivement la densité de courant appliquée. Cette dernière est incrémentée à quatre reprises en effectuant à chaque fois trois cycles à densité constante pour les trois premiers incréments puis une centaine pour le dernier. Pour les couches cyclées en piles bouton, les densités de courant choisies correspondent aux régimes de courant C/50, C/5, C et 2C. Pour les microbatteries tout solide, les densités de courant correspondent aux précédents régimes appliqués à des couches d'un micron d'épaisseur soit respectivement 2, 16, 70 et  $130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Tous les cyclages galvanostatiques réalisés commencent par une charge afin d'accéder au taux de lithiation initial du dépôt d'oxysulfure de titane. Les bornes de potentiel entre lesquelles les couches minces ont été cyclées dépendent de la nature de l'électrode négative utilisée. En configuration Li-métal, les cyclages sont effectués entre 3,2 V et 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  soit un domaine légèrement étendu par rapport à celui prévu par notre cahier des charges décrit dans le premier chapitre i.e. [2,6-1,7 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ]. Cela permet d'évaluer au mieux les performances de chaque type de dépôt, et confirme par ailleurs que la majorité de la capacité est bien comprise dans la gamme envisagée. En configuration Li-ion, les microbatteries sont cyclées entre 3,2 V et 0,5 V afin de faire travailler les électrodes sur la totalité de la capacité accessible. Une relaxation de 5 min est imposée à la fin de chaque charge et décharge.

Différentes données ont été extraites des cyclages galvanostatiques. Tout d'abord, les capacités massiques (en  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) et volumiques (en  $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) en 1<sup>ère</sup> charge et 1<sup>ère</sup> décharge ont été systématiquement calculées à partir de la capacité mesurée (Q en Ah) et des relations [IV-3] et [IV-4] où m, A et e sont respectivement la masse, la surface et l'épaisseur du dépôt d'électrode positive.

$$Q = \int_0^t I \cdot dt \quad \text{[IV-2]}$$

$$Q_{\text{massique}} = \frac{Q}{m} \quad \text{[IV-3]}$$

$$Q_{\text{volumique}} = \frac{Q}{A \times e} \quad \text{[IV-4]}$$

Il faut noter que les incertitudes sur les capacités massiques sont bien plus faibles (autour de 2 %) que celles portant sur les capacités volumiques (autour de 10 % et qui provient principalement de l'incertitude sur l'épaisseur des dépôts). Dans le cas des microbatteries, seules les capacités

volumiques peuvent être déterminées car il est impossible de mesurer individuellement la masse des dépôts d'électrode positive. Par ailleurs, l'évolution de la capacité en décharge des dépôts (ou cyclabilité) a été déterminée à la plus forte densité de courant sur un nombre de cycles au moins égal à 90 (précisé si différent). En assimilant cette dernière à une droite d'équation  $Q = ax + Q_{\text{initiale}}$  avec  $Q$  la capacité,  $x$  le nombre de cycles et  $a$  la perte de capacité par cycle, alors son évolution est caractérisée par  $Q_e$  (en  $\% \cdot \text{cycle}^{-1}$ ) calculée selon la relation [IV-5]. De même, dans ce qui suit, le rendement faradique, aussi appelé efficacité coulombique ( $\eta$ ) par anglicisme, a été calculé à partir de la relation [IV-6].

$$Q_e = \frac{a}{Q_{\text{initiale}}} \times 100 \quad \text{[IV-5]}$$

$$\eta = \frac{Q_{\text{charge}}}{Q_{\text{décharge}}} \times 100 \quad \text{[IV-6]}$$

Enfin, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été couplée aux mesures galvanostatiques pour suivre l'évolution de l'impédance des microbatteries (en fin de charge ou de décharge) au cours de leur cyclage. De plus, nous avons également étudié l'impédance des microbatteries à différents états de charge ou de décharge au cours des analyses de GITT (technique de titrage intermittente potentiostatique). Dans les deux cas, des spectres ont été enregistrés entre 1 MHz et 10 mHz avec 10 points par décade, 5 mesures par fréquence et avec une amplitude de tension de 10 mV après une période de relaxation d'au moins une heure consécutive à l'imposition de courant préalable.

## 2. Comportement électrochimique des dépôts en électrolyte liquide vs. Li métal

Les études menées en électrolyte liquide vs. Li métal nous ont servi d'une part, à étudier les processus d'oxydo-réduction se produisant lors du cyclage des dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  et d'autre part, à évaluer leurs performances en fonction de leur composition chimique (influence de divers paramètres : nature de la cible utilisée, durée d'utilisation de cette dernière et conditions de dépôt) et de leur épaisseur. Dans cette configuration, la reproductibilité des performances électrochimiques des dépôts préparés à partir de différentes cibles a également été étudiée ainsi que l'effet d'un traitement thermique préalable des couches minces.

### 2.1. Etude des processus d'oxydo-réduction

Les processus d'oxydo-réduction mis en jeu lors du cyclage des dépôts d'oxysulfure de titane lithié ont tout d'abord été étudiés par voltammétrie cyclique avant d'être plus précisément analysés par spectroscopie XPS *ex situ* sur des électrodes cyclées. Les couches minces analysées ont été préparées à partir des trois types de cibles après une utilisation de plusieurs dizaines d'heures dans les conditions standards. Les compositions chimiques de ces cibles sont celles présentées dans le chapitre précédent.

### 2.1.1. Voltammétrie cyclique

De nombreux pics associés à différents processus d'oxydo-réduction sont visibles sur les voltammogrammes des dépôts d'oxysulfure de titane lithié (Figure IV - 5). Ceux-ci sont réversibles sur les 4 cycles effectués jusqu'à 0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (la mise en court-circuit de dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  n'entraîne donc pas de détérioration majeure). Le premier cycle est néanmoins toujours légèrement différent des cycles suivants (polarisation plus élevée des différentes étapes de réduction et d'oxydation), ces derniers étant quant à eux parfaitement superposables. De plus, quel que soit le matériau de cible utilisé pour préparer les couches, la position des différents pics est proche (Tableau IV - 2), ce qui permet d'en déduire que les phénomènes redox observés sont probablement similaires. Notons toutefois un léger décalage du pic cathodique situé entre [2,3-2,1 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ] vers les plus bas potentiels lorsque les dépôts sont plus riches en soufre.

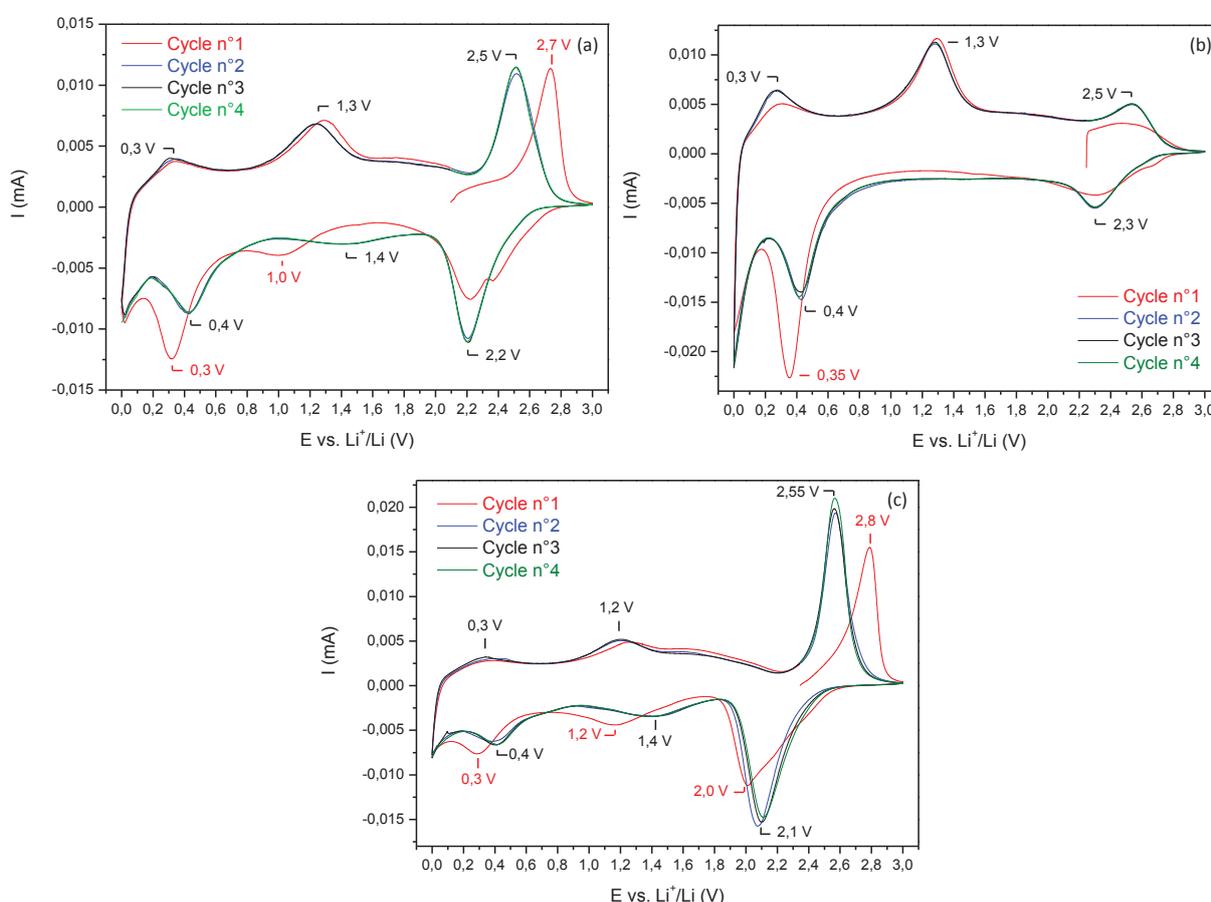


Figure IV - 5 : Voltammétries cycliques de dépôts ( $\approx 500$  nm) élaborés à partir des différentes cibles de pulvérisation :  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide (a),  $\text{LiTiS}_2$  (b) et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » (c) préparées par voie solide

Les intensités des pics, normalisées par rapport aux masses des électrodes, varient cependant nettement selon les dépôts et donc leur composition chimique (Figure IV - 6). Compte tenu des évolutions et des données de la littérature pour des couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ , nous pouvons attribuer les pics. A haut potentiel (au-dessus de 2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), ils correspondent à des processus rédox impliquant le soufre. Cette attribution est confortée par le fait que plus les dépôts sont riches en cet élément, plus l'intensité de ces pics augmente. En premier lieu, ces processus rédox sont susceptibles de mettre en jeu des polysulfures :  $\text{S}_n^{2-} + 2(n-1) e^- \leftrightarrow n \text{S}^{2-}$ , comme cela a été mis en évidence dans les

$\text{TiO}_y\text{S}_z$  par M.H. Lindic qui a déterminé que la zone d'électroactivité associée aux paires disulfures ( $n=2$ ) était la suivante [2,2-2,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ] [2]. Ils peuvent éventuellement se poursuivre jusqu'à une réaction rédox impliquant du  $\text{S}^0$ , comme c'est le cas dans les accumulateurs lithium-soufre au voisinage de [2,4-2,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ] [3]. Les phénomènes d'oxydo-réduction observés à plus bas potentiel (en dessous de 2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) impliquent le titane. En effet, en diminuant le potentiel jusqu'à 0 V, le titane est progressivement réduit comme l'indique M.H. Lindic qui a observé par spectroscopie XPS un pic dont l'énergie est proche de celle obtenue pour  $\text{Ti}^0$  et ceci pour des couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  cyclées jusqu'à 0,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Dans notre cas, cette attribution est également en accord avec le fait que plus les dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  sont riches en cet élément, plus les pics correspondants sont intenses (Figure IV - 6).

Cible pulvérisée	Composition des dépôts	Position des pics d'oxydo-réduction vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$ (V)		
		Electroactivité du soufre		Electroactivité du titane
LiTiS <sub>2</sub> préparée par voie liquide	$\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$	2,5 - 2,2	1,3 - 0,4	0,3 - 0,0
LiTiS <sub>2</sub> préparée par voie solide	$\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,8}$	2,5 - 2,3	1,3 - 0,4	0,3 - 0,0
« Li <sub>2</sub> TiS <sub>3</sub> » préparée par voie solide	$\text{Li}_{2,0}\text{TiO}_{0,7}\text{S}_{2,3}$	2,55 - 2,1	1,2 - 0,4	0,3 - 0,0

Tableau IV - 2 : Positions des pics d'oxydo-réduction obtenues par voltammétrie cyclique (3<sup>ème</sup> cycle) en fonction du type de dépôt

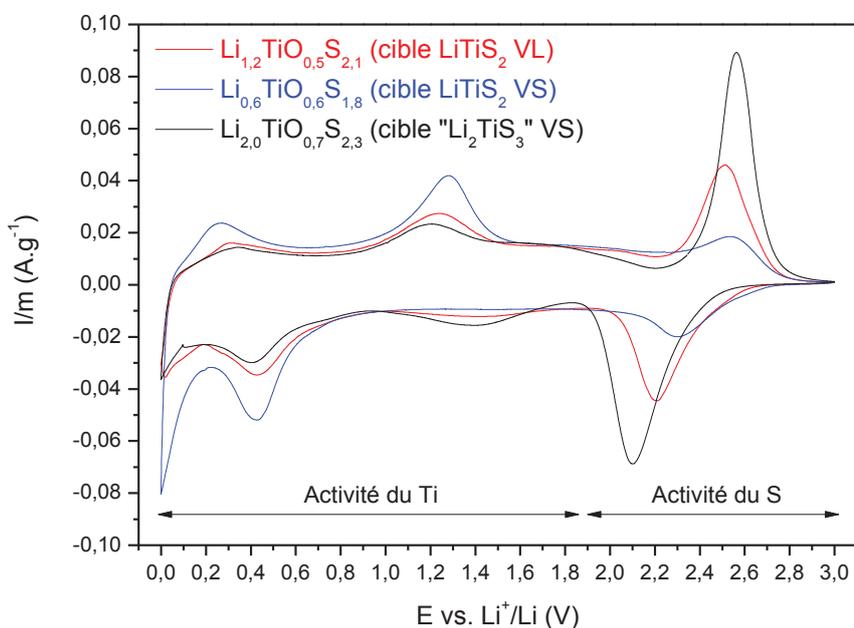


Figure IV - 6 : Comparaison des voltammétries cycliques (3<sup>èmes</sup> cycles) des trois types de dépôt ( $\approx 500$  nm) préparés à partir des différentes cibles de pulvérisation (VL = voie liquide et VS = voie solide)

### 2.1.2. Analyses *ex situ* par XPS des dépôts au premier cycle

Les couches minces d'oxysulfure de titane lithié ont été analysées *ex situ* après cyclage en pile bouton par spectrométrie photoélectronique X (XPS). Ce travail a été réalisé en collaboration avec Hervé Martinez de l'IPREM de Pau.

Les cyclages réalisés correspondent à une seule charge jusqu'à 3,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ou à une charge suivie d'une décharge jusqu'à 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à faible densité de courant (C/50). Ensuite, la pile bouton est démontée en boîte à gants et l'électrode est rincée dans trois bains de solvant (DMC) afin d'éliminer le sel dissout dans l'électrolyte liquide.

Des analyses XPS ont été réalisées avant et après décapage mécanique des électrodes. Néanmoins, les premières ont seulement permis de mettre en évidence la formation d'une couche d'interphase (Solid Electrolyte Interphase ou SEI) à l'interface entre l'électrolyte liquide et la surface de l'électrode. Pour tous les dépôts, elle est majoritairement composée de  $\text{LiF}$  et s'épaissit au cours de la décharge, sauf pour les films réalisés à partir de la cible de composition «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » pour lesquels cette interphase semble très fine et ne pas évoluer au cours du cyclage. Cette particularité peut être reliée à une dissolution de la matière active en surface (comme nous le détaillerons par la suite) qui ne permet pas l'accumulation des produits de la SEI.

Rappelons que la spectroscopie XPS est une technique d'analyse de surface qui permet de sonder une épaisseur de l'ordre de 5 nm. Le décapage mécanique des électrodes (réalisé au moyen d'un scalpel en boîte à gants) a ainsi permis l'analyse des couches minces plus en profondeur. Les résultats obtenus ont permis de confirmer le rôle des paires disulfures dans les processus d'oxydo-réduction intervenant dans la fenêtre de potentiel utilisée. La Figure IV - 7 représente l'évolution du pic de cœur S 2p pour les trois types de dépôts, après une charge à 3,2 V ou une charge suivie d'une décharge jusqu'à 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . En accord avec les résultats obtenus sur des couches de  $\text{TiO}_y\text{S}_z$  par M.H. Lindic [2], les paires disulfures se forment au cours de la charge et sont réduites lors de la décharge des couches de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ . De plus, leur formation/réduction est proportionnelle à la teneur initiale en soufre des couches minces ce qui est en accord avec les résultats obtenus par voltammétrie cyclique. Les conditions de décharge (borne basse de tension, densité de courant) ne permettent cependant pas de parvenir à la réduction de la totalité des paires disulfures.

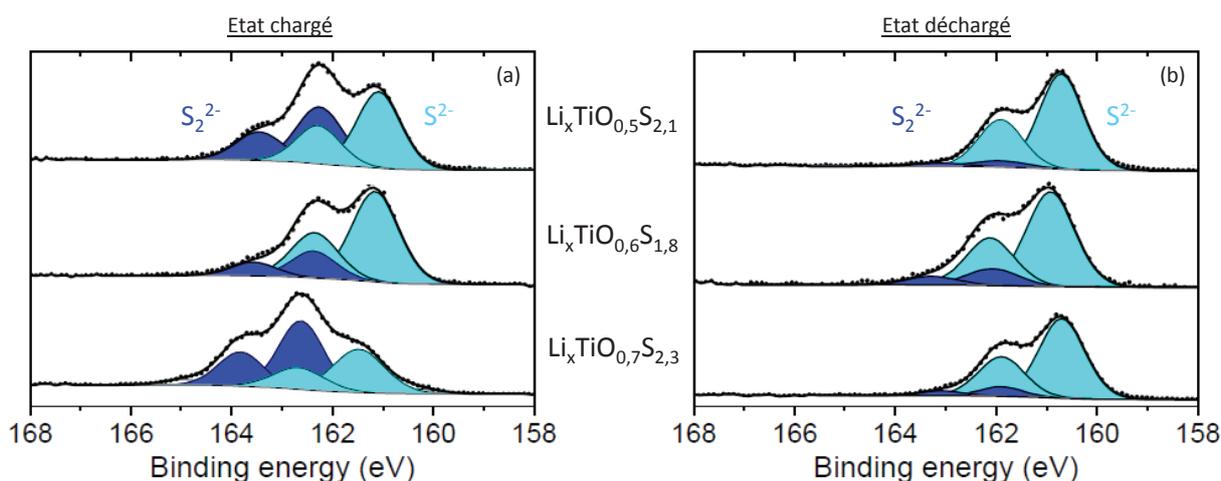


Figure IV - 7 : Spectres XPS du pic de cœur S 2p enregistrés après décapage mécanique de la surface des trois types de dépôts chargés à 3,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (a) puis déchargés à 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (b)

En ce qui concerne le titane, les spectres XPS ne montrent pas d'implication significative dans les mécanismes d'oxydo-réduction au-dessus de 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  puisque son degré d'oxydation en fin de

décharge à 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  n'a pas évolué. En revanche son environnement se modifie, avec l'augmentation de la part prise par un environnement oxygéné ( $\text{TiO}_2$ ) au dépend d'un environnement soufré ( $\text{TiS}_2$ ).

## 2.2. Etude du comportement en cyclage

Les cyclages galvanostatiques réalisés en pile bouton avec un électrolyte liquide vs. Li métal nous ont permis de confirmer l'influence de divers paramètres sur la composition chimique des dépôts. De plus, l'influence de l'épaisseur des couches minces et d'un traitement thermique post-dépôt sur leurs performances électrochimiques a également été étudiée. Enfin, nous nous sommes intéressés à la reproductibilité du comportement de dépôts réalisés à partir de nouvelles cibles.

### 2.2.1. Influence de la composition chimique des dépôts

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la composition chimique des dépôts varie selon la nature de la cible de pulvérisation, sa durée d'utilisation et peut également être fonction de certains paramètres de dépôt comme la pression totale du gaz de décharge. Comme nous allons le voir dans ce qui suit, la composition chimique a une forte influence sur les performances électrochimiques des couches minces.

#### 2.2.1.1. Effet de la cible utilisée pour préparer les dépôts

En fonction de la cible utilisée (composition, compacité) pour préparer les dépôts, la capacité en première charge et décharge, l'allure des courbes de cyclage galvanostatique (potentiels de fonctionnement et polarisation), la densité de courant maximale applicable et la cyclabilité des dépôts évoluent. Nous avons choisi, pour des raisons de clarté, de présenter les performances optimales de chaque type de dépôt en prenant un exemple caractéristique et représentatif de chacun. Bien entendu, ces résultats ont été obtenus de façon reproductible.

La Figure IV - 8 compare le premier cycle à faible densité de courant (C/50) des différents dépôts. Tout d'abord, il apparaît clairement une évolution logique des capacités en première charge et première décharge des couches avec leurs compositions chimiques respectives. Ainsi, plus les couches sont riches en lithium, plus leur capacité en première charge est élevée. De plus, la teneur en soufre des films est reliée à leur capacité en première décharge confirmant ainsi que, sur cette gamme de potentiel, les processus d'oxydo-réduction sont majoritairement associés à l'activité du soufre (en fonction des dépôts, entre 70 et 82 % de la capacité totale en décharge se situe au-dessus de 2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Ainsi, à faible densité de courant, les couches minces préparées à partir de la cible «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » (préparée par voie solide) possèdent les plus fortes capacités massiques et volumiques. Les différences de capacité volumique pour les trois types de dépôts sont toutefois moins marquées en raison des écarts de densité entre les différents films. Pour rappel, la masse volumique des dépôts est inversement proportionnelle à leur teneur en soufre et les couches élaborées à partir de la cible  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie solide sont les plus denses.

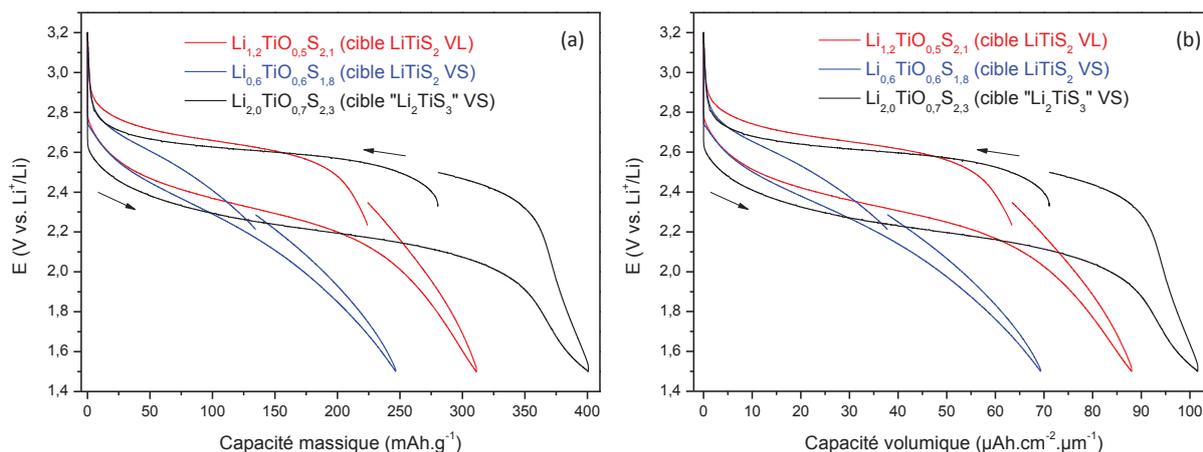


Figure IV - 8 : Comparaison du 1<sup>er</sup> cycle galvanostatique à C/50 des trois types de dépôt ( $\approx 500$  nm) préparés à partir des différentes cibles de pulvérisation (VL = voie liquide et VS = voie solide)

La Figure IV - 9 représente les allures des courbes de cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » des différents types de dépôt et l'évolution de la capacité volumique associée. Le Tableau IV - 3 résume les caractéristiques électrochimiques des différents dépôts. Plus les couches sont riches en lithium et en soufre, plus la majeure partie de la capacité est obtenue au-dessus de 2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ceci est en accord avec les courbes de voltammétrie cyclique et les analyses par spectroscopie XPS *ex situ* montrant l'activité prépondérante du soufre dans cette gamme de tension. Le potentiel de fonctionnement des couches préparées à partir d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » est plutôt stable au cours des charges et décharges successives à faible densité de courant (C/50 et C/5) et la courbe galvanostatique est caractérisée par un pseudo-plateau en charge et en décharge. Néanmoins, pour ces couches, la polarisation augmente rapidement avec le régime de courant, et limite ainsi de façon significative la capacité accessible. Ainsi, pour un régime de 2C, la capacité volumique de ce type de dépôt devient inférieure à celle des dépôts préparés à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide. La densité de courant maximale applicable à ce type de dépôt est donc plus limitée. L'évolution de la polarisation en fonction de la densité de courant, et sa relative constance en fonction de l'état de charge, tend à indiquer que celle-ci est de nature ohmique et donc liée à la conductivité ionique/électronique du film mince. L'apparition d'un saut de potentiel en fin de décharge, d'autant plus précoce que la densité de courant ou la teneur en soufre dans le film sont plus élevées, semble liée à la précipitation en surface de polysulfures à chaînes courtes provenant de la réduction d'espèces soufrées dissoutes (par similitude avec le comportement de cellules Li-S en électrolyte liquide, et du fait de l'absence de ce phénomène en configuration tout solide). Pour ce qui est de la cyclabilité des différents dépôts, une évolution inverse est observée, elle est meilleure pour les films dont la teneur en soufre est la plus faible. Néanmoins, nous avons constaté une dissolution progressive des dépôts les plus riches en soufre dans l'électrolyte liquide au cours du cyclage, ce qui conduit à une perte de capacité (Figure IV - 10). Les études en électrolyte solide seront plus adaptées pour rendre compte des différences de cyclabilité des films.

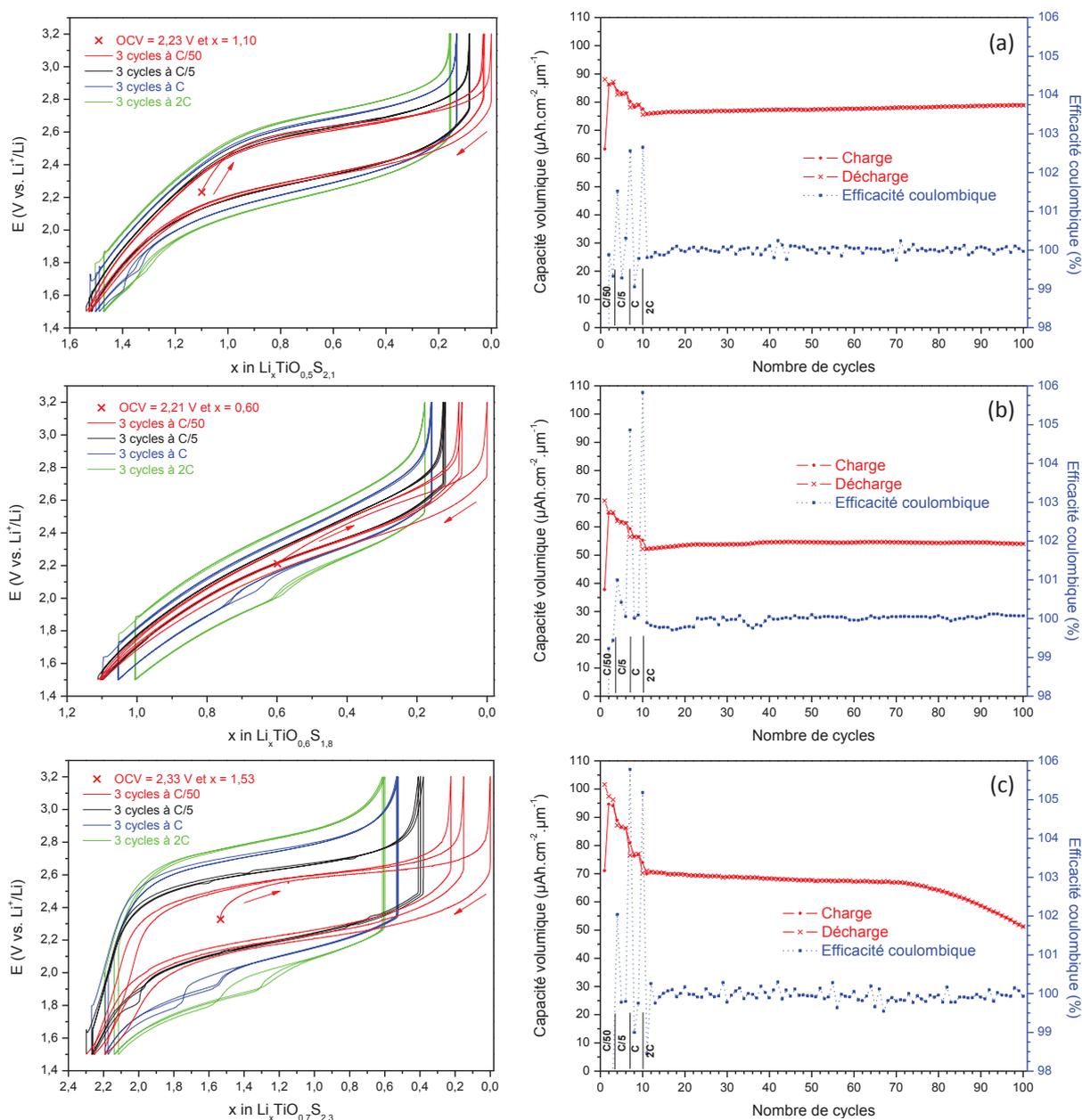


Figure IV - 9 : Courbes de cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » et évolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles pour des dépôts ( $\approx 500$  nm) préparés à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL (a), ou de  $\text{LiTiS}_2$  (b) ou «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » (c) VS

Cible pulvérisée	OCV (V)	$Q_{\text{massique}}$ ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) au 1 <sup>er</sup> cycle à C/50		$Q_{\text{volumique}}$ ( $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) au 1 <sup>er</sup> cycle à C/50		Evolution capacité (% $\cdot\text{cycle}^{-1}$ ) à 2C sur 90 cycles
		Charge	Décharge	Charge	Décharge	
$\text{LiTiS}_2$ VL	2,23	$224 \pm 4$	$311 \pm 3$	$63 \pm 6$	$88 \pm 9$	+ 0,04
$\text{LiTiS}_2$ VS	2,21	$134 \pm 3$	$247 \pm 2$	$38 \pm 4$	$69 \pm 7$	+ 0,03
« $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ » VS	2,33	$280 \pm 6$	$401 \pm 4$	$71 \pm 7$	$102 \pm 10$	- 0,20

Tableau IV - 3 : Performances électrochimiques des dépôts ( $\approx 500$  nm) en fonction de la cible pulvérisée. Résultats obtenus par cyclage galvanostatique en électrolyte liquide entre 1,5 V et 3,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$

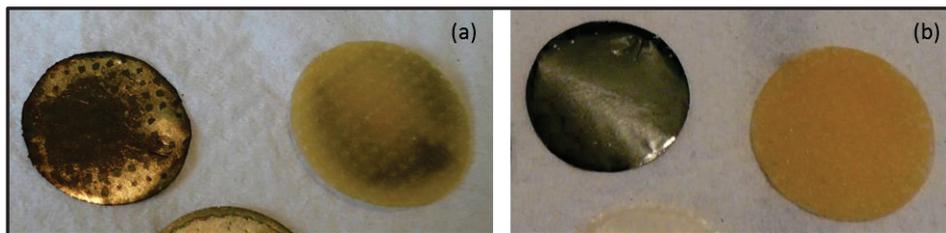
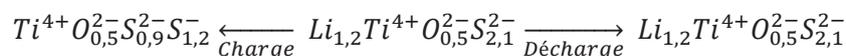
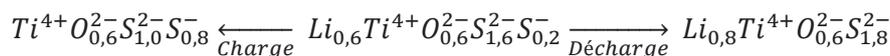


Figure IV - 10 : Photographies après cyclage de dépôts préparés à partir des cibles «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » (a) et  $\text{LiTiS}_2$  (b) VS. Sur chaque photo, l'électrode positive est à gauche et le séparateur Viledon® imbibé d'électrolyte liquide est à droite. Les dépôts (de couleur grise) riches en soufre se décollent du substrat en inox durant le cyclage

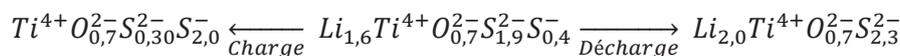
A partir de la composition initiale de chacune des couches, de la teneur en lithium extraite en première charge et en supposant le degré d'oxydation du titane égal à +4, il est possible d'estimer la part des différents types d'espèces sulfurées (sulfure  $\text{S}^{2-}$  ou paire disulfures  $\text{S}^-$ ) dans la couche de départ et leur contribution à la capacité échangée :



Il reste des sulfures en fin de charge et aucune paire disulfures à l'état initial (en accord avec les analyses XPS). La capacité théorique est donc de 1,2 Li/mol, alors qu'en pratique on atteint 1,5 Li/mol.



Il reste des sulfures en fin de charge et un peu de paires disulfures à l'état initial. La capacité théorique est de 0,8 Li/mol, alors qu'en pratique on atteint 1,0 Li/mol.



Il reste peu de sulfures en fin de charge et un peu de paires disulfures à l'état initial (en accord avec les analyses XPS). La capacité théorique est de 2,0 Li/mol, alors qu'en pratique on atteint 2,2 Li/mol.

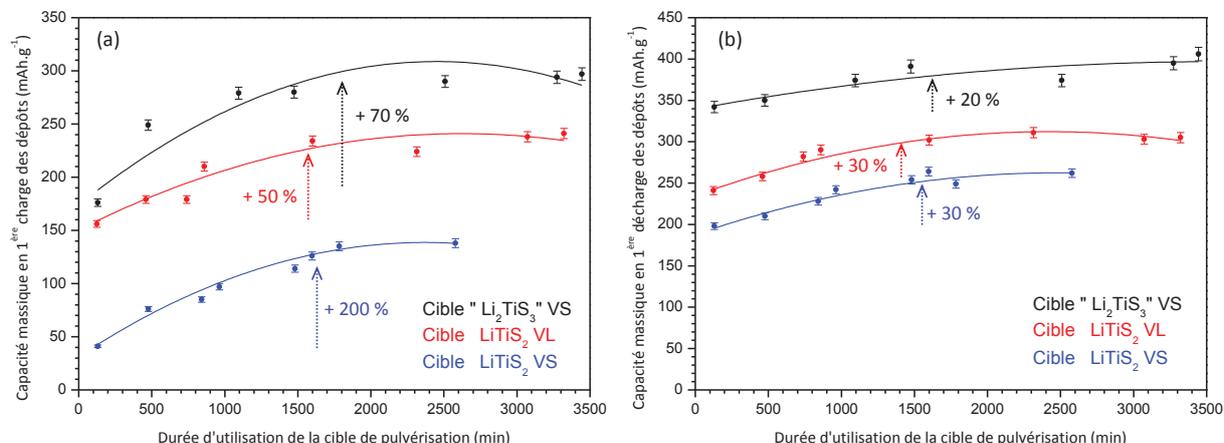
La différence entre la capacité théorique et la capacité pratique (0,2 à 0,3 Li/mol) peut être attribuée à une légère réduction du titane en fin de décharge (de 0,2 à 0,3 e<sup>-</sup>) ce qui n'est pas visible par XPS.

### 2.2.1.2. Effet de la durée d'utilisation des cibles

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la composition des dépôts évolue au cours de la première vingtaine d'heures de pulvérisation, quelle que soit la cible utilisée. La réalisation de nombreuses électrodes (dépôt de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  sur des disques en inox) au cours des campagnes de dépôt a permis d'étudier l'influence de la durée d'utilisation de la cible sur les performances électrochimiques des couches minces.

La Figure IV - 11 représente l'évolution des capacités massiques (pour lesquelles l'incertitude est la plus faible) obtenues lors de la 1<sup>ère</sup> charge et de la 1<sup>ère</sup> décharge de dépôts préparés à partir des différentes cibles. En 1<sup>ère</sup> charge, une augmentation franche de la capacité massique des dépôts est remarquée durant la première vingtaine d'heures d'utilisation des cibles (de 50 % à 200 % de la

capacité selon la cible). Pour ce qui est des valeurs de capacités massiques en 1<sup>ère</sup> décharge, une élévation est également observée mais de plus faible ampleur (de 20 % à 30 % de la capacité selon la cible).



**Figure IV - 11 : Evolution des capacités massiques en 1<sup>ère</sup> charge (a) et 1<sup>ère</sup> décharge (b) de dépôts élaborés à partir des différentes cibles (VL = voie liquide et VS = voie solide) en fonction de la durée d'utilisation de ces dernières**

Sachant que la capacité en 1<sup>ère</sup> charge correspond à la quantité de lithium extraite du dépôt, son accroissement est en bon accord avec l'augmentation de la teneur en lithium déterminée par l'analyse chimique des couches minces (cf. chapitre III, Figure III - 20).

En ce qui concerne la capacité en 1<sup>ère</sup> décharge, elle est associée à la teneur en soufre de la couche mince (cf. chapitre III, Tableau III - 12). L'observation des courbes de cyclage galvanostatique en fonction de la durée d'utilisation de la cible a montré une modification progressive de leur allure. Ceci est particulièrement visible pour les dépôts préparés à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide (Figure IV - 12). Un film mince réalisé après seulement quelques heures de pulvérisation présente une courbe de cyclage en décharge avec un potentiel qui évolue de façon quasi constante et dont la proportion de capacité en décharge entre 3,2 V et 2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est de 64 % par rapport à la capacité totale entre 3,2 V et 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Au contraire, après une durée de pulvérisation conséquente (25 h), la majorité de la capacité en décharge du dépôt (82 % par rapport à la capacité totale) se situe au-dessus de 2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  dans la zone d'électro-activité du soufre. Ceci confirme donc que les gains de capacité en décharge sont directement reliés à la teneur en soufre des couches.

Par ailleurs, remarquons que les écarts de performances entre les dépôts préparés à partir des différentes cibles sont toujours respectés pour une même durée d'utilisation de ces dernières.

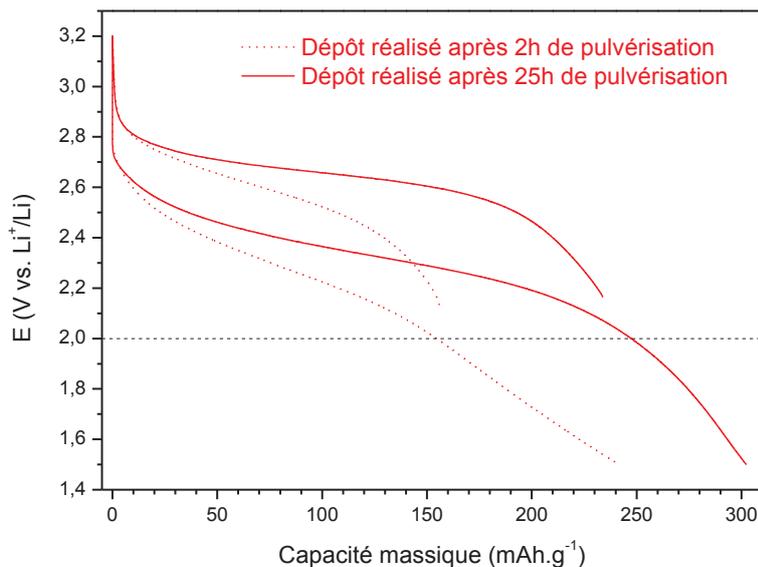


Figure IV - 12 : Comparaison de l'allure du 1<sup>er</sup> cycle à C/50 en cyclage galvanostatique de dépôts préparés à partir d'une même cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie liquide et pulvérisée plus ou moins longtemps

### 2.2.1.3. Effet des paramètres de dépôt

Des couches minces préparées à différentes pressions totales ou différents débits du gaz de décharge ont été caractérisées par des cyclages galvanostatiques et les résultats ont été comparés aux analyses physico-chimiques précédemment exposées dans le chapitre III. Pour chaque paramètre étudié, les dépôts analysés ont été préparés après stabilisation du régime de pulvérisation (i.e. après un temps de pulvérisation suffisant pour que la durée d'utilisation des cibles n'ait plus d'effet significatif).

Dans un premier temps, l'effet de la pression totale de dépôt (entre 0,8 Pa et 0,2 Pa) a été étudié sur deux séries de couches minces préparées à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide pour la première et à partir d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » synthétisé par voie solide pour la seconde. La Figure IV - 13 représente les courbes de cyclage galvanostatique relatives aux 1<sup>ers</sup> cycles à faible densité de courant des deux séries de dépôts. Ces caractérisations confirment les résultats des analyses physico-chimiques car la capacité massique en 1<sup>ère</sup> charge des dépôts (donc leur teneur en lithium) augmente lorsque la pression totale diminue (Figure IV - 14). Ainsi, l'augmentation de capacité en 1<sup>ère</sup> charge pour des dépôts effectués entre 0,8 Pa et 0,2 Pa est de l'ordre de 33 et 40 % selon le type de film. En ce qui concerne les capacités massiques en 1<sup>ère</sup> décharge, l'effet de la pression totale semble plus faible car les écarts sont moindres (13 et 17 % selon les dépôts). Néanmoins, une diminution de cette dernière entraîne également une augmentation de la capacité massique ce qui est cohérent avec une teneur en soufre plus élevée des dépôts. De plus, il existe une relation quasi linéaire entre la pression totale et le rapport de la capacité en 1<sup>ère</sup> charge sur la capacité en 1<sup>ère</sup> décharge (Figure IV - 15). L'évolution de ce rapport est identique pour les deux séries de dépôts et montre l'enrichissement préférentiel en lithium des couches lorsqu'on diminue la pression totale. Il convient alors de noter que la valeur de 0,2 Pa pour laquelle les meilleurs rendements sont obtenus correspond à la pression minimale à laquelle il a été possible d'effectuer des dépôts, le plasma n'étant pas stable pour des valeurs inférieures.

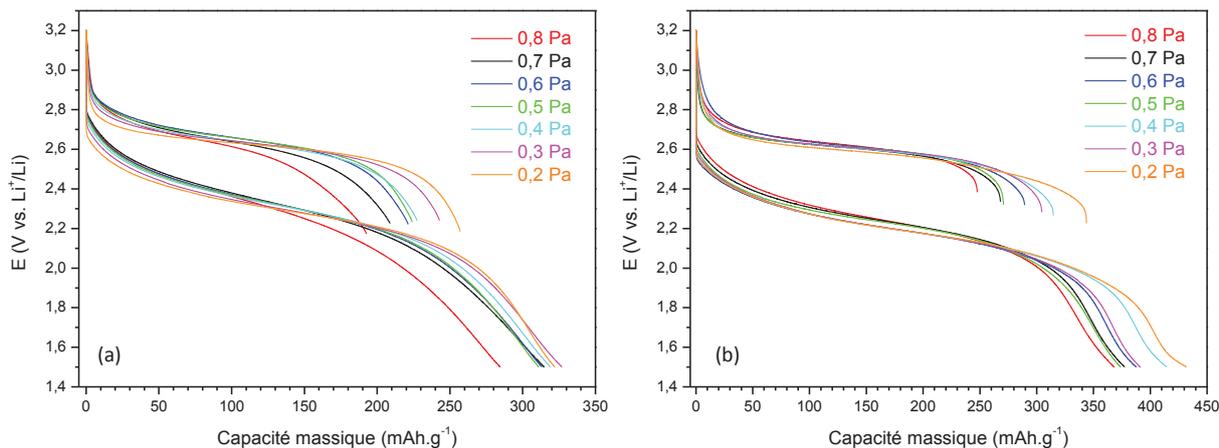


Figure IV - 13 : Courbes de cyclage galvanostatique (1<sup>ère</sup> charge et 1<sup>ère</sup> décharge à  $C/50$ ) de couches minces ( $\approx 500$  nm) préparées à différentes pressions totales. Couches minces élaborées à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide (a) et à partir d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparé par voie solide (b)

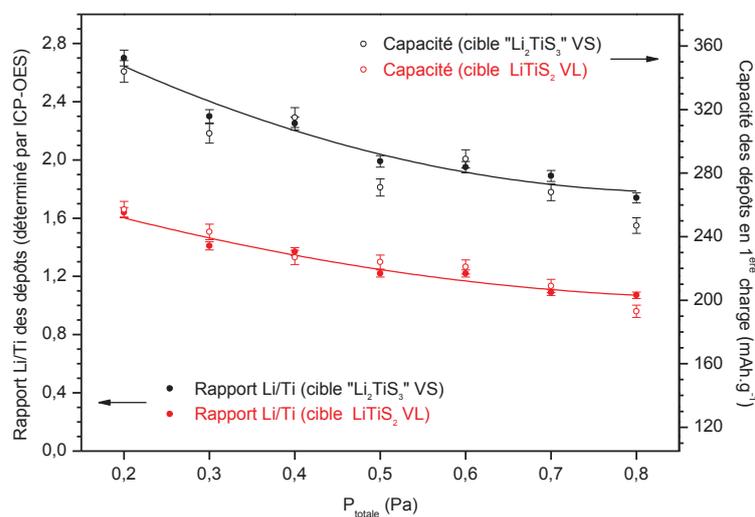


Figure IV - 14 : Comparaison de l'évolution de la capacité massique en 1<sup>ère</sup> charge et de la teneur en lithium de couches minces préparées à différentes pressions totales à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL ou «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS

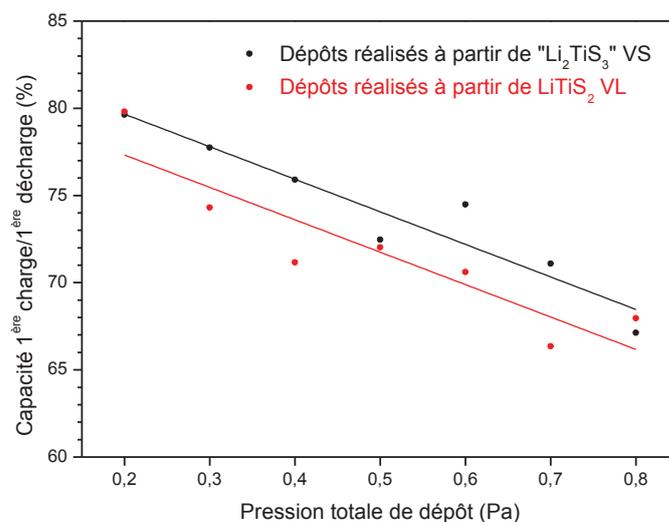


Figure IV - 15 : Evolution du rapport capacité 1<sup>ère</sup> charge/capacité 1<sup>ère</sup> décharge de différentes couches minces en fonction de leur pression totale de dépôt (VL = voie liquide et VS = voie solide)

En termes de capacité volumique, l'effet de la pression totale est beaucoup plus modéré dans la mesure où, comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, ce paramètre agit également sur la densité des couches minces (la masse volumique des couches diminuant avec la pression totale de dépôt). Ainsi, l'augmentation de capacité volumique en 1<sup>ère</sup> charge n'est seulement que de quelques pourcents entre 0,8 Pa et 0,2 Pa alors que celle en 1<sup>ère</sup> décharge est totalement compensée par la baisse de densité des dépôts.

Par ailleurs, la pression totale ne semble pas avoir une influence notable sur la densité maximale de courant applicable, ni sur la cyclabilité des couches minces, du moins pour des dépôts d'environ 500 nm d'épaisseur. A titre d'exemple, la Figure IV - 16 ne montre aucune évolution particulière de la capacité massique des films minces déposés à différentes pressions totales à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide au cours du cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes ». En outre, la cyclabilité de ces couches est excellente quelle que soit la pression totale de dépôt. Pour la couche mince réalisée à 0,2 Pa, la cyclabilité s'effondre après 40 cycles sous l'effet de la dissolution du dépôt dans l'électrolyte liquide, ce dernier étant initialement le plus riche en soufre. Ce comportement particulier pourrait être évité en utilisant un électrolyte solide.

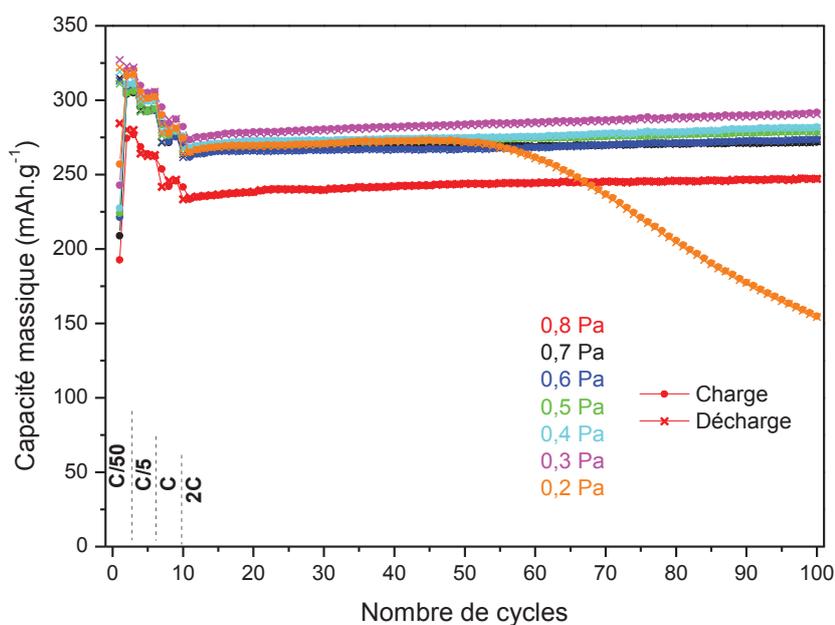


Figure IV - 16 : Comparaison de l'évolution de la capacité massique lors d'un cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » de couches minces ( $\approx 500$  nm) déposées à différentes pressions totales à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide

Dans un deuxième temps, les caractérisations électrochimiques de couches minces réalisées à différentes valeurs de débit d'argon ont confirmé, comme l'avait suggéré les analyses chimiques, que ce paramètre n'a pas d'effet sur la composition des dépôts. Ainsi, les performances obtenues sont proches pour toutes les couches (Figure IV - 17), le rapport de capacité en 1<sup>ère</sup> charge sur la capacité en 1<sup>ère</sup> décharge étant constant en fonction du débit d'argon et équivalent à celui obtenu dans les conditions standards soit autour de 75 %. De même, les cyclages galvanostatiques en mode « multi-régimes » n'ont pas révélé de comportement différent en fonction de ce paramètre.

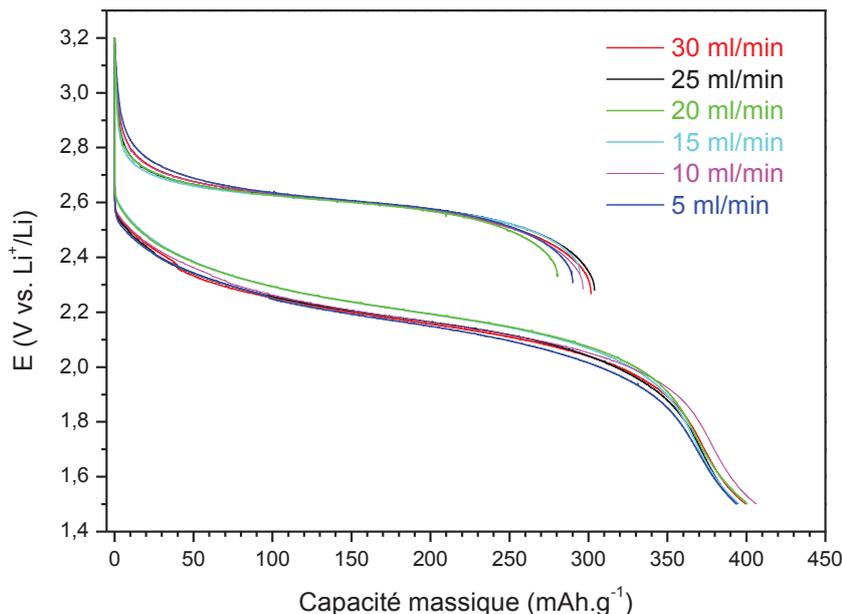


Figure IV - 17 : Courbes de cyclage galvanostatique (1<sup>ère</sup> charge et 1<sup>ère</sup> décharge à C/50) de couches minces ( $\approx 500$  nm) réalisées à différents débits d'argon à partir d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparée par voie solide

### 2.2.2. Influence de l'épaisseur des dépôts

Tous les résultats de caractérisation que nous avons présentés jusque-là concernaient des dépôts d'environ 500 nm d'épaisseur. Néanmoins, les performances électrochimiques de couches minces deux fois plus épaisses et déposées dans les conditions standards ont également été étudiées.

Selon la composition des dépôts (i.e. en fonction de la cible de pulvérisation utilisée), l'épaisseur est plus ou moins influente. En comparant l'allure des courbes de cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » de couches minces de même composition mais d'épaisseur différentes (Figure IV - 9 et Figure IV - 18), la principale différence observée est l'augmentation de la polarisation. Pour des couches minces deux fois plus épaisses, celle-ci est d'autant plus forte que les dépôts sont riches en soufre et bien sûr que la densité de courant est élevée. A titre d'exemple, pour les dépôts préparés à partir d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » synthétisée par voie solide, la polarisation est telle que cela affecte considérablement les capacités accessibles entre les bornes de potentiel choisies. Cette polarisation est liée aux limitations concernant la conductivité ionique et/ou électronique des dépôts. Par ailleurs, à cette augmentation de la polarisation, s'ajoute pour certains dépôts une détérioration de la cyclabilité. Cependant, ce phénomène qui intervient également pour les couches les plus riches en soufre est à corrélérer à une dissolution de ces derniers dans l'électrolyte liquide ce que nous avons confirmé en démontant les piles après cyclage et en observant les électrodes (ce type de comportement est donc uniquement lié à l'utilisation d'un électrolyte liquide). A l'inverse, pour les couches préparées à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisée par voie solide et dont la teneur en soufre est plus faible, la densité maximale de courant applicable est modérément affectée par l'épaisseur des dépôts car l'augmentation de la polarisation est moindre. Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur de ces couches minces a pour principale conséquence d'accroître la capacité surfacique sans altérer outre mesure la capacité accessible lors de l'incrément du courant.

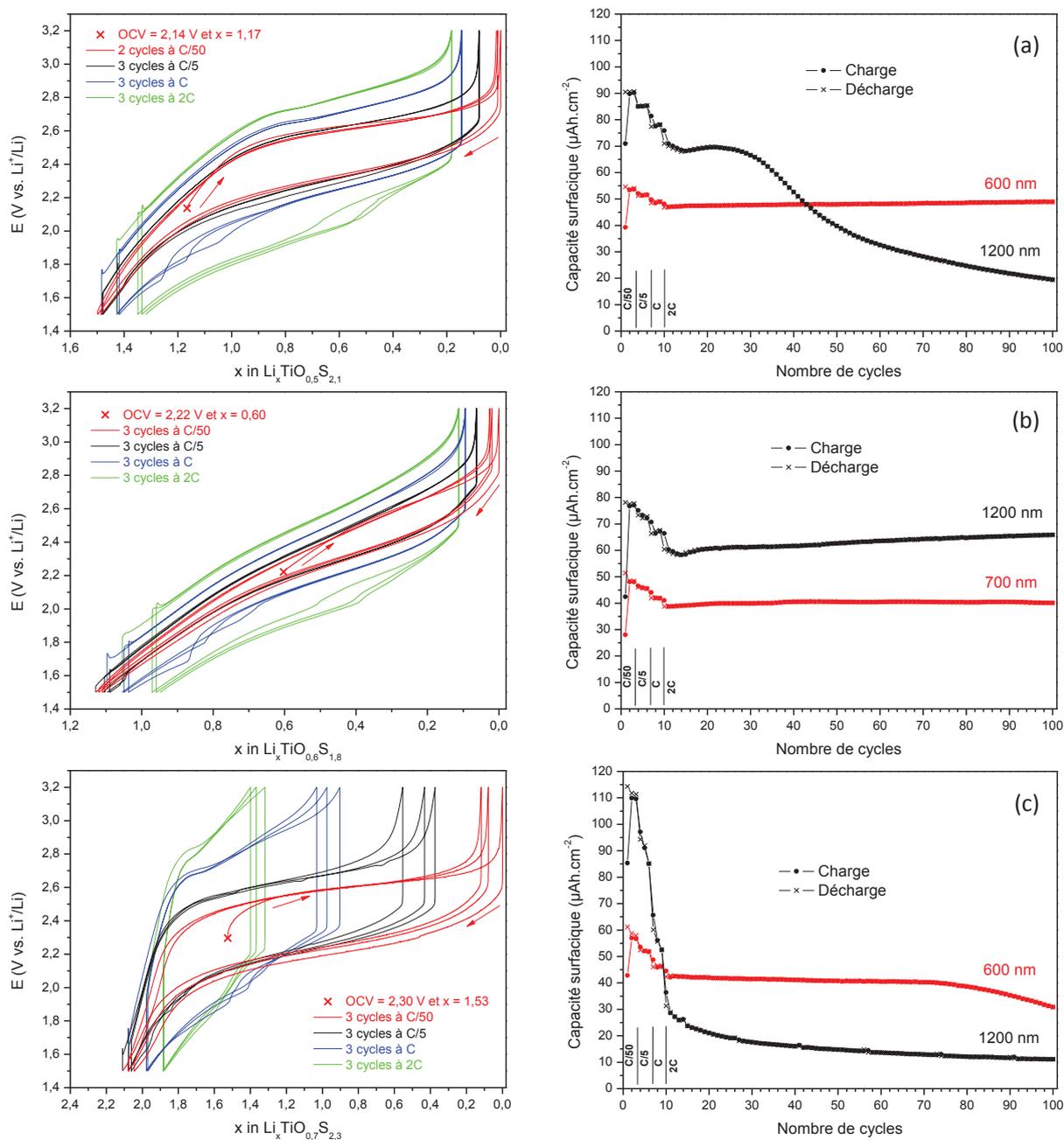


Figure IV - 18 : Courbes de cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » et évolution de la capacité surfacique en fonction du nombre de cycles pour des dépôts (1200 nm) élaborés à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparé par voie liquide (a) ou de  $\text{LiTiS}_2$  (b) ou «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » (c) préparés par voie solide. L'évolution de la capacité surfacique de dépôts deux fois moins épais est tracée pour comparaison

### 2.2.3. Influence d'un traitement thermique

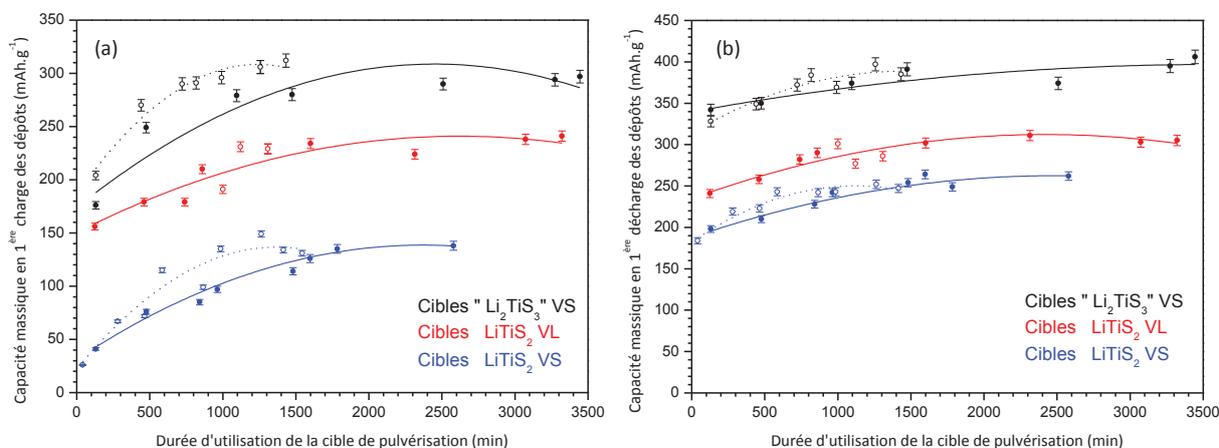
L'étude de la stabilité thermique des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ , initiée dans le précédent chapitre a été complétée par des cyclages électrochimiques en électrolyte liquide des couches recuites. Pour cela, des électrodes d'un micron d'épaisseur ont été traitées à  $300^\circ\text{C}$  pendant deux heures sous atmosphère d'argon dans le montage utilisé pour préparer les cibles par réaction à l'état solide. Nous avons à nouveau noté une légère augmentation de la masse des dépôts de l'ordre de 1 à 2 %.

Les résultats des cyclages galvanostatiques en mode « multi-régimes » effectués sur les couches minces traitées thermiquement indiquent une perte de capacité des dépôts en 1<sup>ère</sup> charge et 1<sup>ère</sup> décharge (de l'ordre de 10 %) mais aucun changement notable du comportement en cyclage par rapport à des dépôts non recuits. L'altération de la capacité accessible pourrait être directement liée à la formation des particules en surface des dépôts lors du recuit ce qui a été observé par microscopie électronique à balayage. Ceci appuierait donc l'hypothèse émise sur la composition de ces dernières qui seraient des particules de  $\text{Li}_2\text{S}$  et/ou de  $\text{LiOH}$ .

Ainsi, en tenant compte des conditions particulières de recuit qui sont susceptibles de conduire à la formation de ces particules, l'influence d'un traitement thermique sur les performances électrochimiques des couches semble limitée. Néanmoins, leur stabilité thermique ne pourra être définitivement validée que par la réalisation et la caractérisation d'empilements tout solide pour lesquels des observations au MEB associées à des caractérisations électrochimiques seront réalisées après passage au solder-reflow.

### 2.2.4. Reproductibilité des performances électrochimiques

Outre la reproductibilité des performances électrochimiques de dépôts préparés à partir d'une même cible (après la vingtaine d'heures nécessaires à la stabilisation du régime de pulvérisation), nous avons également vérifié que ces dernières sont équivalentes pour des couches minces préparées à partir de nouvelles cibles synthétisées selon le même procédé.



**Figure IV - 19 : Reproductibilité de l'évolution des capacités massiques en 1<sup>ère</sup> charge (a) et 1<sup>ère</sup> décharge (b) de dépôts préparés à partir des différentes cibles (VL = voie liquide et VS = voie solide) en fonction de la durée d'utilisation de ces dernières. Les résultats obtenus à partir des nouvelles cibles sont matérialisés par des marqueurs vides et des courbes en pointillés**

Les performances électrochimiques des dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  en électrolyte liquide sont globalement reproductibles, quelle que soit la cible utilisée. De même, l'influence de la durée d'utilisation des cibles a pu être vérifiée pour les cibles synthétisées par réaction à l'état solide (Figure IV - 19). Ainsi, après la durée nécessaire à la stabilisation du régime de pulvérisation dans les conditions standards, les capacités en 1<sup>ère</sup> charge et 1<sup>ère</sup> décharge de dépôts préparés à partir de deux cibles distinctes mais synthétisées selon un procédé identique sont relativement proches. Les faibles écarts constatés sont relatifs aux légères variations de composition des dépôts entre chaque campagne comme nous l'avons expliqué dans la partie du chapitre III traitant de la reproductibilité

du procédé de synthèse des couches minces. Enfin, l'influence de l'épaisseur des couches sur la polarisation corrélée à la teneur en soufre respective des différents dépôts a également été vérifiée.

### 3. Comportement électrochimique des dépôts de $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ en configuration tout solide

Après avoir évalué le comportement électrochimique des dépôts d'oxysulfure de titane lithié en électrolyte liquide, nous nous sommes affranchis de certains problèmes inhérents à l'utilisation de ce dernier en réalisant des empilements tout solide. Il est important de noter que seules les couches minces préparées à partir de cibles de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide et de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » préparé par voie solide ont été caractérisées en utilisant un électrolyte solide, ce choix étant motivé par leur bonne capacité obtenue en électrolyte liquide. Ces cibles ont été longuement pulvérisées avant de réaliser les dépôts afin d'obtenir des couches de composition stable et présentant des performances optimales. Pour commencer, des microbatteries en configuration lithium-métal ont été étudiées, puis nous avons caractérisé des empilements Li-ion, avant d'analyser leur comportement après passage au solder-reflow. Tous les résultats présentés concernent des microbatteries dont la surface active est de  $25 \text{ mm}^2$ .

#### 3.1. Comportement en configuration Li-métal

##### 3.1.1. Voltammétrie cyclique

Les voltammétries cycliques de deux microbatteries en configuration Li-métal dont l'électrode positive a été déposée à partir de deux cibles différentes sont représentées sur la Figure IV - 20. Sur chacune, le 1<sup>er</sup> cycle enregistré en électrolyte liquide est tracé pour référence. Par comparaison avec ceux observés en électrolyte liquide, les pics anodiques et cathodiques obtenus lors du cyclage en électrolyte solide ont un positionnement proche, ce qui indique logiquement que les processus d'oxydo-réduction mis en jeu sont similaires quelle que soit la nature de l'électrolyte utilisé. Toutefois, en configuration tout solide, les pics semblent légèrement plus resserrés ce qui indique vraisemblablement une diminution de la polarisation (ceci ne pourra être confirmé que par les cyclages galvanostatiques) et/ou la disparition d'un phénomène (interfacial) se produisant en électrolyte liquide. Par ailleurs, en configuration tout-solide, les mécanismes d'oxydo-réduction sont également reproductibles sur plusieurs cycles, la position des pics se resserrant progressivement (entre le 1<sup>er</sup> cycle et les suivants) en accord avec les caractérisations en électrolyte liquide. Par ailleurs, aucun phénomène supplémentaire ne révèle de réaction impliquant la possible formation d'une interphase à l'interface  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z/\text{LiPON}$ .

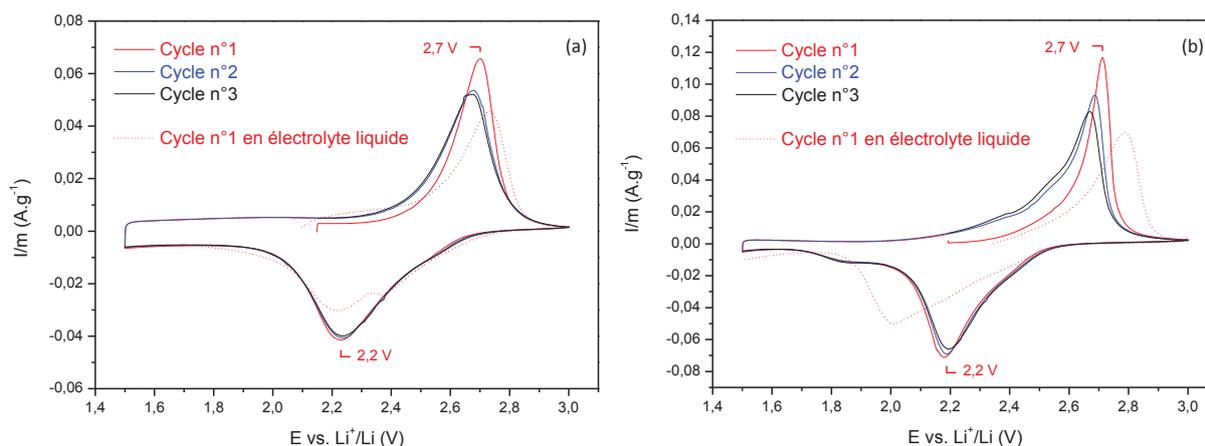


Figure IV - 20 : Voltammétries cycliques de microbatteries Li-métal dont l'électrode positive est un dépôt ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) préparé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL (a) ou d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS (b). Le 1<sup>er</sup> cycle de dépôts identiques mais caractérisés en électrolyte liquide est représenté pour comparaison

En comparant le 1<sup>er</sup> cycle des deux microbatteries comportant des électrodes positives préparées à partir de  $\text{LiTiS}_2$  VL et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS (Figure IV - 21), nous remarquons que les pics sont positionnés à des potentiels identiques mais que leurs intensités (rapportées aux masses respectives des dépôts) sont fonction de la composition initiale des électrodes (i.e. leur teneur en lithium et en soufre). De la même manière qu'en électrolyte liquide, la capacité (proportionnelle à la surface des pics) des films préparés à partir de la cible «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS se révèle la plus élevée.

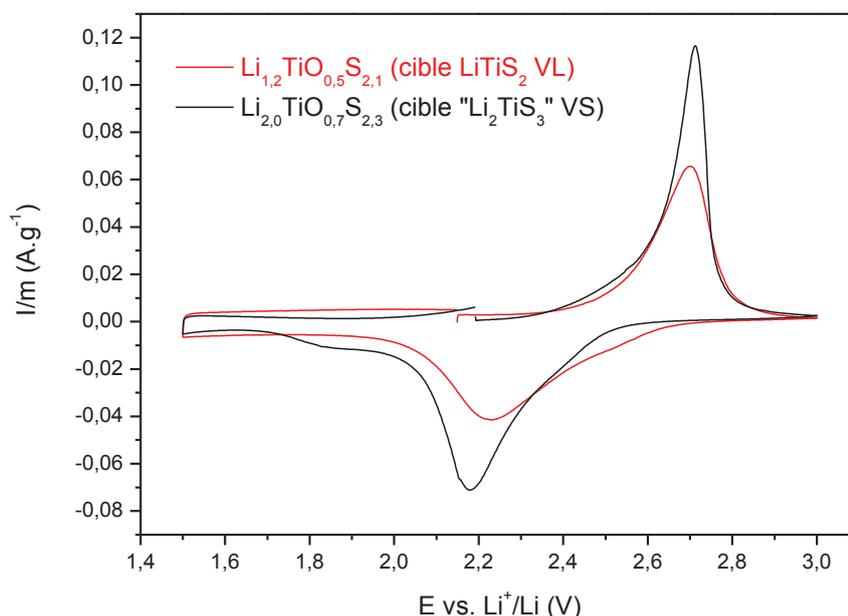
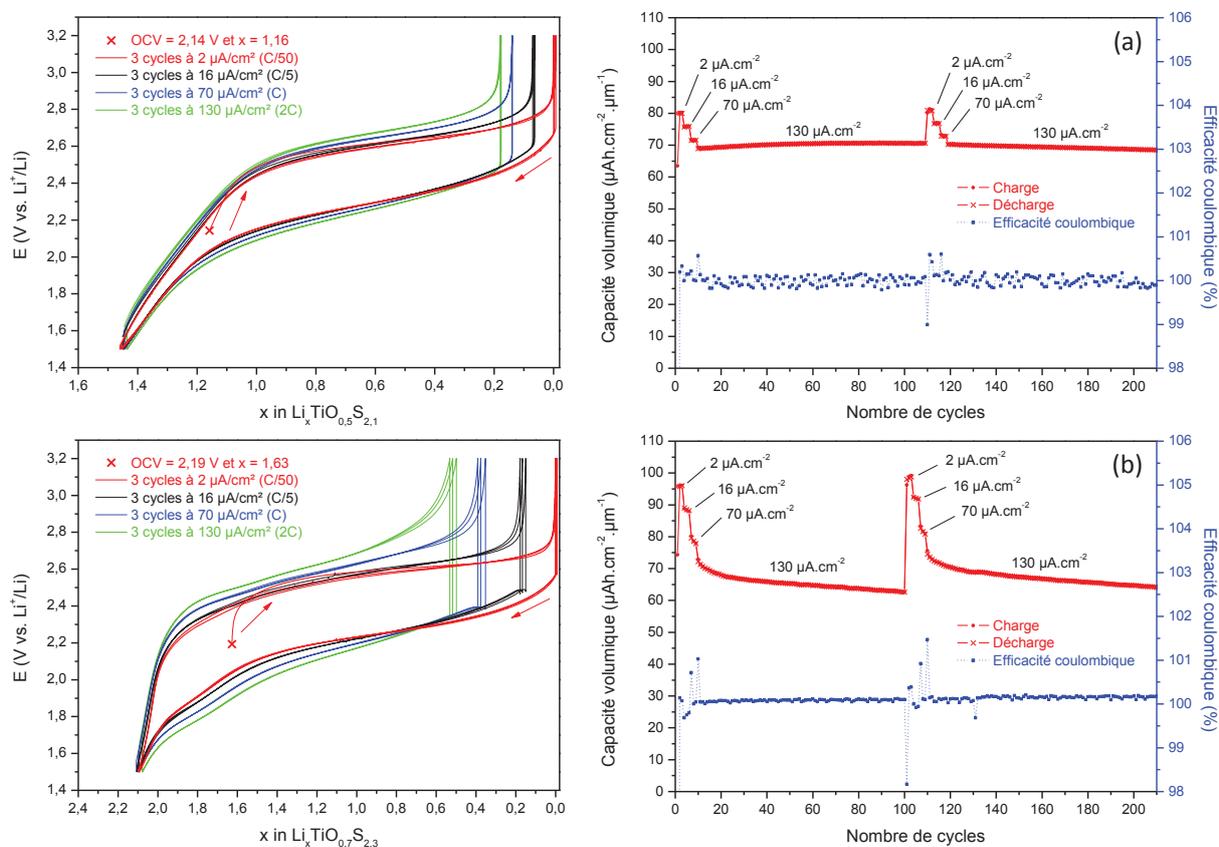


Figure IV - 21 : Comparaison des voltammétries cycliques (1<sup>er</sup> cycle) des deux types de dépôt ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) caractérisés en microbatteries Li-métal (VL = voie liquide et VS = voie solide)

### 3.1.2. Allure des profils galvanostatiques, capacité et tenue en cyclage

Les microbatteries Li-métal ont été caractérisées par des cyclages galvanostatiques en mode « multi-régimes » selon un programme équivalent à celui utilisé pour étudier les couches minces en électrolyte liquide. Des résultats représentatifs de ces analyses sont présentés sur la Figure IV - 22

pour les deux types de dépôt d'électrode positive et peuvent être comparés à ceux enregistrés en électrolyte liquide pour des couches d'épaisseur équivalente (Figure IV - 18).



**Figure IV - 22 : Courbes de cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » et évolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles pour des microbatteries Li-métal dont l'électrode positive est un dépôt ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) préparé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL (a) ou d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS (b)**

La conséquence la plus visible de l'utilisation d'un électrolyte solide sur l'allure des courbes de cyclage est la diminution notable de la polarisation. Celle-ci présente une évolution linéaire avec la densité de courant avec une valeur à courant nul respectivement de 309 mV et 329 mV pour les microbatteries utilisant un dépôt d'électrode positive préparé à partir de  $\text{LiTiS}_2$  VL et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS (Figure IV - 23). De plus, la contribution à cette polarisation de la chute ohmique dans l'électrolyte (LiPON) est négligeable quelle que soit la densité de courant et nous pouvons ainsi en déduire qu'il s'agit d'une hystérésis de potentiel. La représentation de l'évolution de la polarisation à mi-charge en fonction de la densité de courant (Figure IV - 23) nous a permis de déterminer les valeurs de résistances correspondantes qui sont respectivement de 3700  $\Omega$  et 6100  $\Omega$  pour les deux microbatteries (dont la surface est de 25  $\text{mm}^2$ ). Par ailleurs, nous pouvons également remarquer que l'augmentation de la polarisation avec la densité de courant est d'autant plus marquée que l'on se trouve en fin de charge (Figure IV - 22), ce qui induit une baisse de capacité à régime élevé. Toutefois, ce phénomène reste modéré puisque la diminution globale de la polarisation en microbatterie tout solide a pour effet d'améliorer la tenue au courant de ces dernières (i.e. la densité de courant maximale applicable) qui est largement supérieure à celle des piles bouton. Ce constat est particulièrement flagrant pour les dépôts préparés à partir d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS pour lesquels la perte de capacité associée à l'augmentation de la densité de courant de 2 à  $130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  passe de

74 % en électrolyte liquide (Figure IV - 18 c) à 25 % en électrolyte solide (Figure IV - 22 b). Ainsi, pour ce qui est de cette caractéristique, le comportement des microbatteries Li-métal dont l'épaisseur de l'électrode positive est d'environ un micron est même meilleur que celui de couches deux fois moins épaisses cyclées en piles bouton (Figure IV - 9). **Cette amélioration du comportement des dépôts en électrolyte solide peut être associée à la disparition de deux phénomènes se produisant en électrolyte liquide. D'une part, l'empilement tout solide permet de supprimer la couche d'interphase (Solid Electrolyte Interphase : SEI) qui se forme en électrolyte liquide (et sans doute plus précisément la re-précipitation d'espèces soufrées peu conductrices à la surface de l'électrode en cours de réduction) et d'autre part, d'éliminer la possible dissolution et/ou le décolllement des films.**

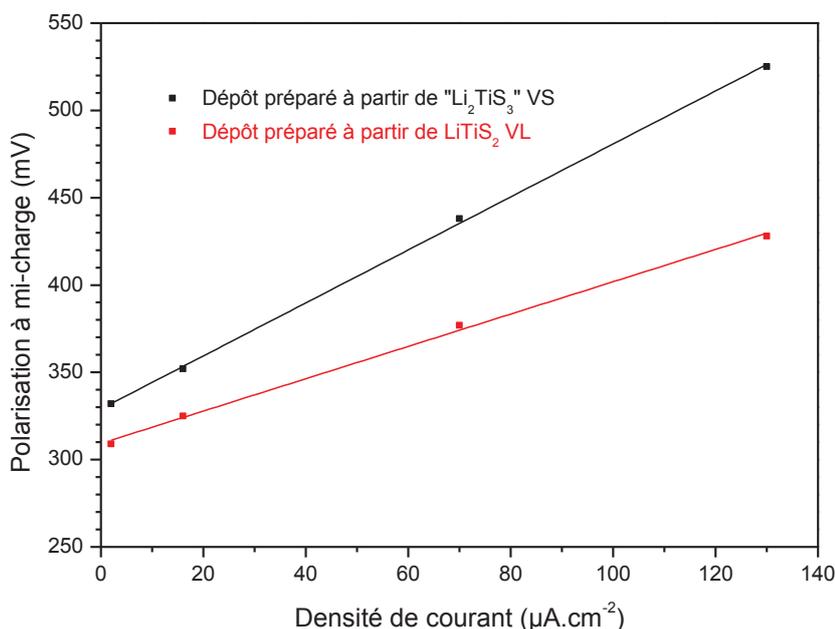


Figure IV - 23 : Evolution de la polarisation à mi-charge en fonction de la densité de courant appliquée à des microbatteries Li-métal dont l'électrode positive a été déposée à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL ou «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS

L'emploi d'un électrolyte solide a comme autre conséquence notable l'obtention d'une excellente cyclabilité pour ces deux types de films, ce qui confirme l'attribution des pertes de capacités en électrolyte liquide à l'effet d'interactions électrode/électrolyte. Les premiers résultats issus de cyclages en mode « multi-régimes » présentés Figure IV - 22 font apparaître une bonne stabilité en cyclage pour le film de type  $\text{LiTiS}_2$  VL, quelle que soit la densité de courant. En revanche, il apparaît clairement que la capacité du film de type «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS diminue sensiblement dès les premiers cycles de chaque séquence ; ceci d'autant plus rapidement que la densité de courant appliquée est élevée. Les deux séquences à  $130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  provoquent ainsi de manière reproductible une baisse de capacité plus rapide durant les 20 premiers cycles qui se stabilise par la suite. Le fait important à remarquer est que la perte de capacité enregistrée entre le premier et le dernier cycle de la première séquence à  $130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  est parfaitement réversible ; celle-ci est en effet intégralement restituée au cours d'un cyclage à plus faible densité de courant. Ce comportement met en lumière une évolution intrinsèque du matériau d'électrode le plus soufré, qu'il n'est pas possible de préciser à ce stade, mais qui est susceptible d'induire soit une modification homogène de

la structure interne du matériau, soit la création d'un gradient de composition au travers du film pouvant aller jusqu'à la formation d'une zone d'interphase étendue.

Par ailleurs, selon la composition du dépôt d'électrode positive, des différences subsistent avec l'emploi d'un électrolyte solide. Tout d'abord les capacités volumiques respectives des dépôts sont, tout comme en électrolyte liquide, dépendantes de la composition de ces derniers et ne varient guère en fonction de la nature de l'électrolyte employé (Tableau IV - 4). Ainsi, les capacités volumiques obtenues lors du premier cycle de microbatteries Li-métal dont l'électrode positive a été réalisée par pulvérisation d'une cible de composition « Li<sub>2</sub>TiS<sub>3</sub> » sont de 15 à 20 % supérieures à celles dont l'électrode positive a été préparée à partir d'une cible de LiTiS<sub>2</sub>, comme cela avait été observé précédemment en électrolyte liquide.

Nature de l'électrolyte	Cible pulvérisée	OCV (V)	Q <sub>volumique</sub> (μAh.cm <sup>-2</sup> .μm <sup>-1</sup> ) au 1 <sup>er</sup> cycle à 2 μA.cm <sup>-2</sup> (C/50) entre 1,5 V et 3,2 V vs. Li <sup>+</sup> /Li		Evolution capacité (%.cycle <sup>-1</sup> ) à 130 μA.cm <sup>-2</sup> (2C) sur 90 cycles
			Charge	Décharge	
Liquide	LiTiS <sub>2</sub> VL	2,14	58 ± 6	74 ± 7	- 0,86
	«Li <sub>2</sub> TiS <sub>3</sub> » VS	2,30	70 ± 7	94 ± 9	- 0,62
Solide	LiTiS <sub>2</sub> VL	2,14	63 ± 6	80 ± 8	+ 0,02
	«Li <sub>2</sub> TiS <sub>3</sub> » VS	2,19	74 ± 7	96 ± 10	- 0,11

**Tableau IV - 4 : Comparaison des performances électrochimiques des dépôts (≈ 1 μm) en fonction de la nature de l'électrolyte utilisé et de la cible pulvérisée. Résultats obtenus par cyclage galvanostatique de piles boutons (électrolyte liquide) et de microbatteries en configuration Li-métal (électrolyte solide)**

Afin de mieux évaluer la cyclabilité des microbatteries, celle-ci a également été étudiée sur plusieurs centaines de cycles en appliquant des densités de courant plus ou moins élevées (130 μA.cm<sup>-2</sup> ou 16 μA.cm<sup>-2</sup>). Ainsi, une microbatterie dont l'électrode positive a été déposée à partir d'une cible de LiTiS<sub>2</sub> VL a pu être cyclée au moins 700 cycles à une densité de courant de 130 μA.cm<sup>-2</sup> (Figure IV - 24 a) et quasiment sans diminution de sa capacité (e.g. après 700 cycles, la baisse de capacité constatée est seulement de 0,7 % par rapport à la capacité initiale). Une autre microbatterie constituée d'une électrode positive préparée à partir de la cible «Li<sub>2</sub>TiS<sub>3</sub>» VS est caractérisée par une cyclabilité plus limitée, la perte étant de 0,06 % par cycle sur 700 cycles (Figure IV - 24 b). Cette valeur est encore acceptable pour atteindre l'objectif de cyclabilité fixé par notre cahier des charges (80 % de la capacité initiale après 300 cycles) puisqu'il ne faut pas dépasser une perte de capacité de 0,07 %.cycle<sup>-1</sup>. Par ailleurs, pour cette composition, la cyclabilité est très dépendante du régime, et est bien meilleure à faible densité de courant (Figure IV - 25 b). Ainsi, la capacité de ce film ne varie que de - 0,03 %.cycle<sup>-1</sup> sur 130 cycles sous une densité de courant de 16 μA.cm<sup>-2</sup>, cette baisse étant quasi intégralement observée lors des 30 premiers cycles (-0,28 %.cycle<sup>-1</sup> sur les 30 premiers cycles puis -0,001 %.cycle<sup>-1</sup> sur le reste du cyclage). Enfin, nous pouvons remarquer que, quelle que soit l'électrode positive, l'excellente cyclabilité des microbatteries est toujours associée à une efficacité coulombique proche de 100 %.

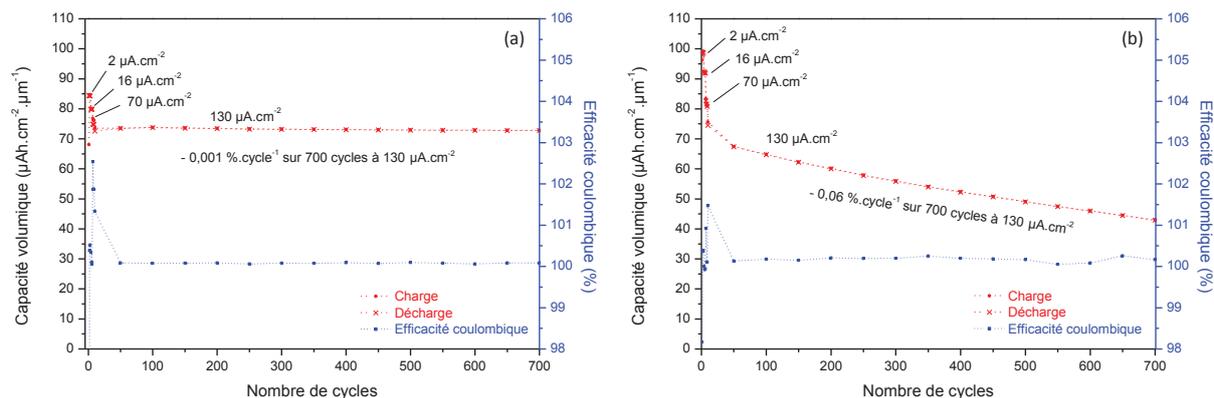


Figure IV - 24 : Evolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles au cours d'un cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » pour des microbatteries Li-métal dont l'électrode positive est un dépôt ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) préparé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL (a) ou d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS (b)

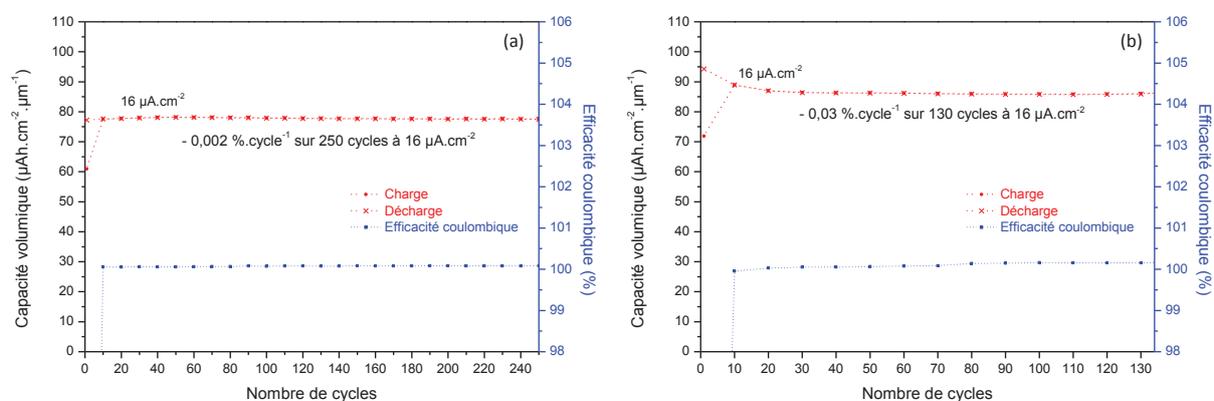


Figure IV - 25 : Evolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles au cours d'un cyclage galvanostatique à densité de courant constante ( $16 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ) pour des microbatteries Li-métal dont l'électrode positive est un dépôt ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) préparé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL (a) ou d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS (b)

### 3.1.3. Impédance des microbatteries

L'acquisition de voies de mesure permettant de coupler cyclage galvanostatique et mesure d'impédance nous a permis d'enregistrer l'évolution de l'impédance de microbatteries en configuration Li-métal au cours de deux types de cyclages réalisés à  $25^\circ\text{C}$ . Le protocole suivi n'ayant pas été dédié spécifiquement à ces mesures d'impédance et ni optimisé pour leur exploitation fine, les résultats obtenus permettent avant tout de mettre en évidence certains phénomènes et tendances. Une étude plus complète sera nécessaire pour parvenir à déterminer clairement l'origine des comportements observés et comparer le comportement des deux types de films (préparés à partir des cibles  $\text{LiTiS}_2$  VL ou «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS).

Une première série de mesures a été réalisée au cours du cyclage d'un film issu de la cible  $\text{LiTiS}_2$  VL avec une technique de titrage intermittente potentiostatique (GITT). Pour cela, 23 incréments de capacité de  $1 \mu\text{Ah}$  ont été réalisés entre les bornes de potentiel [1,5-3,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ], chacun correspondant à une période de deux heures pendant laquelle une densité de courant de  $2 \mu\text{A.cm}^{-2}$  est appliquée. Entre chaque incrément de capacité, un temps de relaxation de quatre heures est respecté avant l'enregistrement d'un spectre d'impédance. La Figure IV - 26 représente les courbes de GITT en décharge et en charge et la Figure IV - 27 présente l'évolution de l'impédance de cette microbatterie en fonction de son état de décharge ou de charge.

Il faut noter que cette série de mesures a été effectuée sur une microbatterie ayant déjà subi environ 500 cycles galvanostatiques, l'impédance initiale n'ayant pas pu être mesurée au démarrage. A l'état chargé (état initial de la GITT, i.e. 0 % sur la Figure IV - 27 a), deux demi-cercles sont visibles sur le spectre d'impédance. Le premier, dont la fréquence caractéristique est de 7,5 kHz, est caractérisé par une faible résistance (environ 3000  $\Omega$  pour une surface active de 25 mm<sup>2</sup>) et correspond pour une part à la contribution de l'électrolyte ( $R_{\text{LIPON}}$  en principe de l'ordre de 300  $\Omega$ ). Le second demi-cercle est observé à des fréquences plus faibles (2,0 Hz) ; il possède une résistance colossale (environ 90 k $\Omega$ ). Cette dernière contribution diminue cependant rapidement dès le début de la décharge pour finir par disparaître totalement (ou se fondre dans le premier demi-cercle) une fois la profondeur de décharge supérieure à 10 %. Ainsi, en fin de décharge (i.e. 100 % sur la Figure IV - 27 a ou 0 % sur la Figure IV - 27 b), seule la première contribution est visible sur le spectre d'impédance de la microbatterie. La contribution supplémentaire (deuxième demi-cercle) réapparaît de manière réversible en charge lors des derniers incréments de capacité (i.e. environ à partir de 90 % sur la Figure IV - 27 b). Ce comportement résistif n'est donc visible qu'en toute fin de charge, lorsque l'électrode positive est donc complètement délithiée.

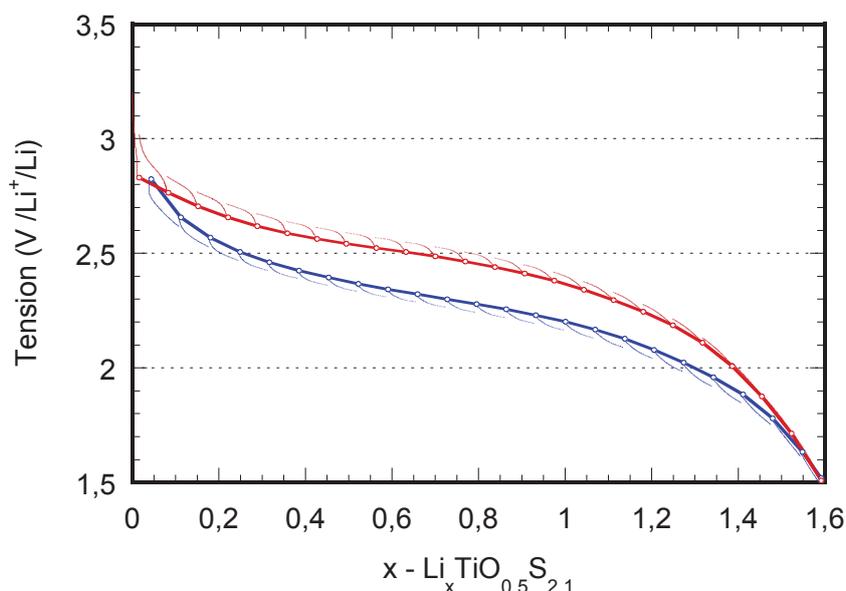


Figure IV - 26 : Courbes de GITT d'une microbatterie Li-métal dont le dépôt d'électrode positive a été préparé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL. La ligne pleine représente l'évolution du potentiel à l'équilibre (OCV) en fonction de la teneur en lithium de l'électrode positive

La représentation en diagrammes « pseudo-Bode » des spectres d'impédance de cette microbatterie montre que la fréquence caractéristique du second demi-cercle évolue en fonction de l'état de décharge ou de charge de la microbatterie (Figure IV - 28). En l'occurrence, elle diminue sensiblement (d'environ 150 Hz à 2 Hz) lorsque l'impédance de ce dernier augmente. Nous n'avons pas pu réaliser d'analyses chimiques complémentaires pour déterminer précisément l'origine de cette impédance mais ce comportement corrobore le constat de l'augmentation sensible de la polarisation en fin de charge fait sur les courbes de cyclage galvanostatique (Figure IV - 22 a). Deux hypothèses peuvent être envisagées concernant la nature de ce phénomène ; (i) il est lié à une modification du transfert de charge à l'électrode positive, (ii) il découle de la formation d'une interphase entre l'électrolyte et l'électrode positive en fin de charge, dont la composition (et

éventuellement l'épaisseur) varie en fonction du potentiel appliqué. Quoi qu'il en soit, afin de s'affranchir de cette augmentation de l'impédance, il suffit de stopper la charge autour de 2,6 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  comme le montre la Figure IV - 29.

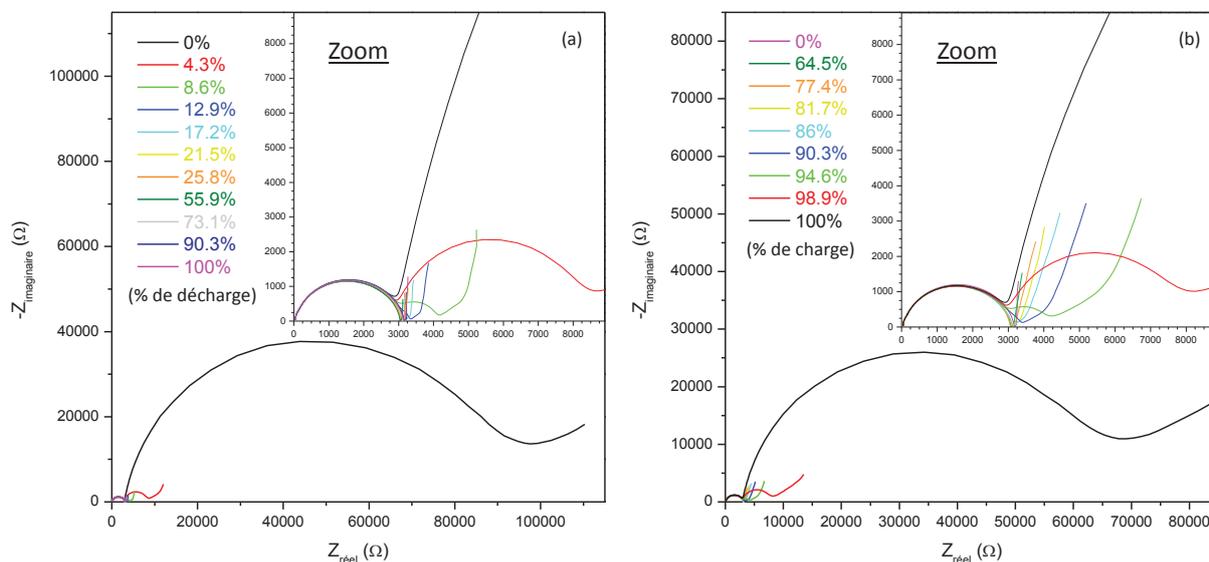


Figure IV - 27 : Diagrammes de Nyquist des spectres d'impédance d'une microbatterie Li-métal (dont le dépôt d'électrode positive a été préparé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL) enregistrés au cours de sa décharge (a) puis au cours de sa charge (b)

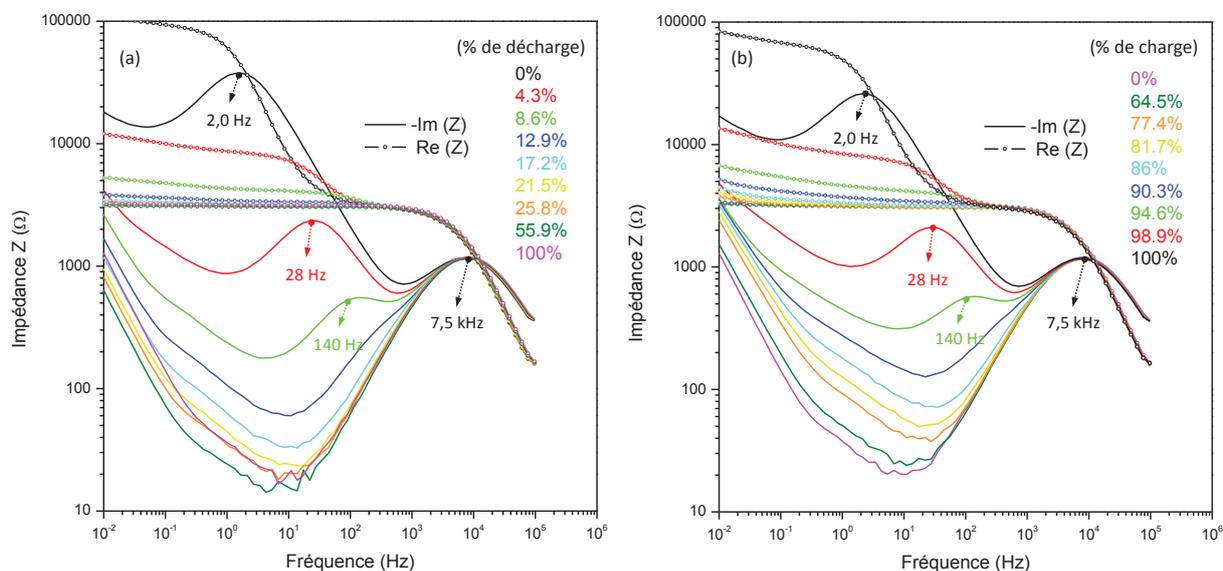


Figure IV - 28 : Diagrammes « pseudo-Bode » des spectres d'impédance d'une microbatterie Li-métal (dont le dépôt d'électrode positive a été préparé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL) enregistrés au cours de sa décharge (a) puis au cours de sa charge (b)

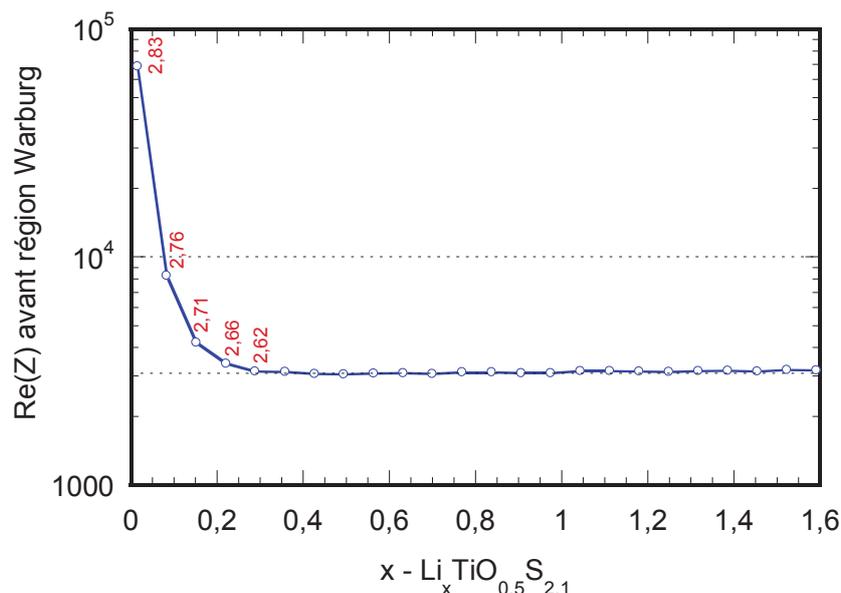


Figure IV - 29 : Evolution de la partie réelle de l'impédance totale (avant région Warburg) au cours de la charge d'une microbatterie Li-métal dont le dépôt d'électrode positive a été préparé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL. Le potentiel à l'équilibre de la microbatterie lors des derniers incréments de capacité est indiqué en rouge

Par ailleurs, les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisées au cours de la GITT de cette microbatterie nous ont permis d'accéder au coefficient de diffusion du lithium dans l'électrode positive. Pour cela, la méthode élaborée par Huggins et coll. [4] exploitant la relation de ce dernier avec l'impédance de Warburg a été utilisée. La Figure IV - 30 montre l'évolution du coefficient de diffusion du lithium dans l'électrode positive en fonction de sa teneur en lithium. Sur cette figure, un exemple d'ajustement de l'impédance de Warburg nécessaire à la détermination du coefficient de diffusion à l'aide de l'équation [IV-7] est donné.

$$\tilde{D}_{\text{Li}^+} = \left[ \frac{V_m}{\sqrt{2FS}} \cdot \left[ \frac{\partial E}{\partial x} \right] \cdot \frac{1}{A} \right]^2 \quad \text{[IV-7]}$$

avec  $\tilde{D}_{\text{Li}^+}$  le coefficient de diffusion du lithium,  $V_m$  le volume molaire ( $V_m(\text{TiS}_2) = 35,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ),  $F$  la constante de Faraday,  $S$  la surface de la microbatterie ( $0,25 \text{ cm}^2$ ),  $\left[ \frac{\partial E}{\partial x} \right]$  la variation de potentiel en fonction du taux de lithium  $x$  inséré mesurée sur la courbe d'OCV (Figure IV - 26) et  $A$  la constante déduite de l'ajustement de l'impédance de Warburg réalisée à partir des données d'impédance.

Les résultats montrent une évolution quasi linéaire de  $\text{Log}(\tilde{D}_{\text{Li}^+}) = f(x)$  sur tout le domaine de composition en lithium, que la mesure soit effectuée dans le sens de l'insertion ou de la désinsertion. Le coefficient de diffusion varie ainsi d'environ  $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à l'état délithié jusqu'à une valeur assez élevée de  $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\text{Li}_{1,55}\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$ . Si les valeurs mesurées en charge et en décharge sont assez voisines entre  $0,75 \geq x \geq 1,55$ , on peut noter cependant qu'une différence d'un ordre de grandeur apparaît en-deçà de  $x = 0,7$  ( $E_{\text{OCV}} = 2,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$  en charge).

Des essais d'affinement des spectres d'impédance ont été tentés en vue d'extraire les différentes contributions des électrodes, de l'électrolyte et de leurs interfaces. L'absence de mesures de référence sur le LiPON utilisé et l'état initial de la microbatterie avant cyclage, alliée à la forte

imbrication des contributions dans le domaine fréquentiel du premier demi-cercle n'ont pas permis d'aboutir pour l'instant à un résultat probant.

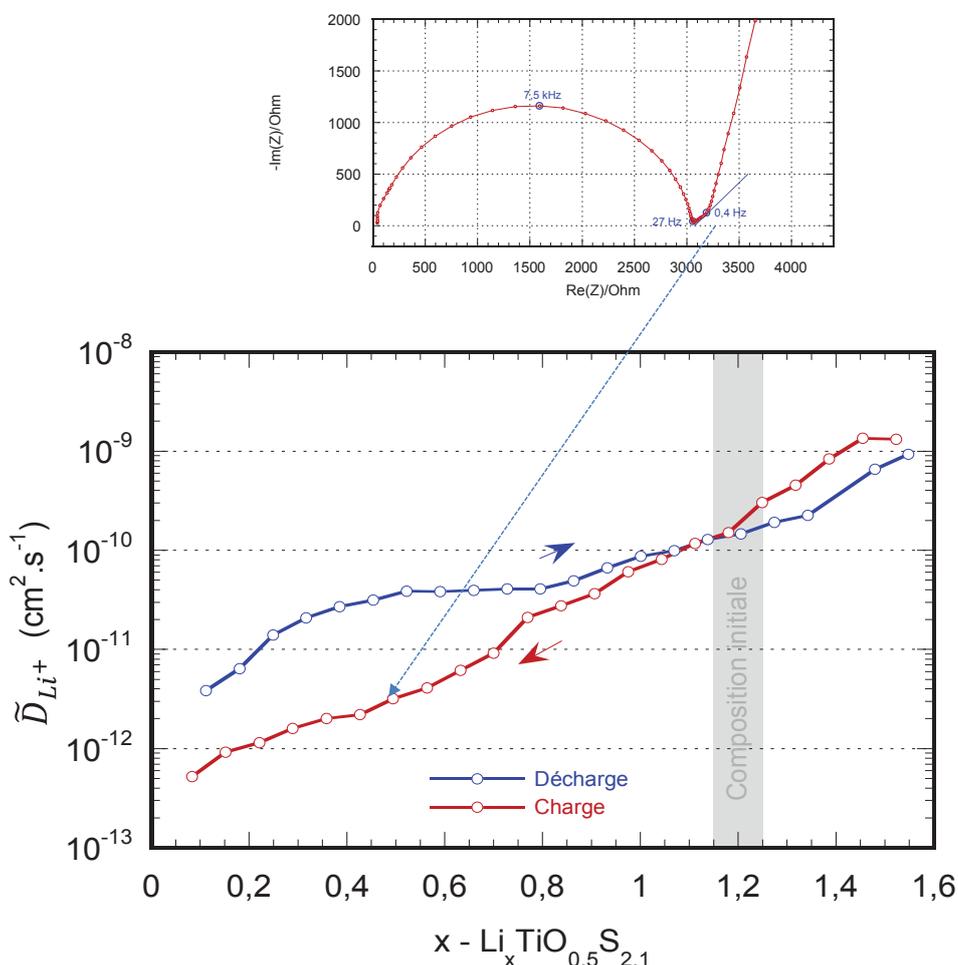


Figure IV - 30 : Evolution du coefficient de diffusion du lithium en fonction de la stœchiométrie  $x$  du dépôt d'électrode positive (préparé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL) d'une microbatterie Li-métal. Calculs réalisés à partir de l'ajustement de l'impédance de Warburg sur les spectres enregistrés après chaque incrément de capacité au cours d'une analyse GITT

Dans une seconde série de mesures, l'impédance des microbatteries a été enregistrée en fin de charge et de décharge au cours d'un programme de cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » dans la fenêtre de potentiel [1,5-3,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ]. Si les spectres d'impédance des microbatteries déchargées (enregistrés après une heure de relaxation consécutive à la précédente imposition de courant) n'évoluent pas au cours du cyclage, ceux enregistrés en fin de charge dépendent clairement de la composition initiale du dépôt de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ , de la densité de courant et du nombre de cycles réalisés à courant constant. En effet, les spectres d'impédance des microbatteries chargées à 3,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  montrent tout d'abord que la résistance du second demi-cercle observé sur tous les spectres est fonction de la composition chimique du dépôt d'électrode positive (Figure IV - 31). Elle est d'autant plus élevée que l'électrode positive est riche en soufre et en lithium (i.e. préparée à partir d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS). Par ailleurs, nous remarquons que dans tous les cas elle diminue lorsque la charge précédente a été réalisée à une densité de courant plus importante et qu'en revanche elle augmente avec le nombre de cycles à courant constant et ceci d'autant plus que ce dernier est faible. Cette amplification du phénomène impédant à chaque cycle

en fin de charge, malgré sa disparition complète à chaque décharge intermédiaire, semblerait plutôt indiquer une origine liée à une évolution intervenant au sein du matériau d'électrode positive.

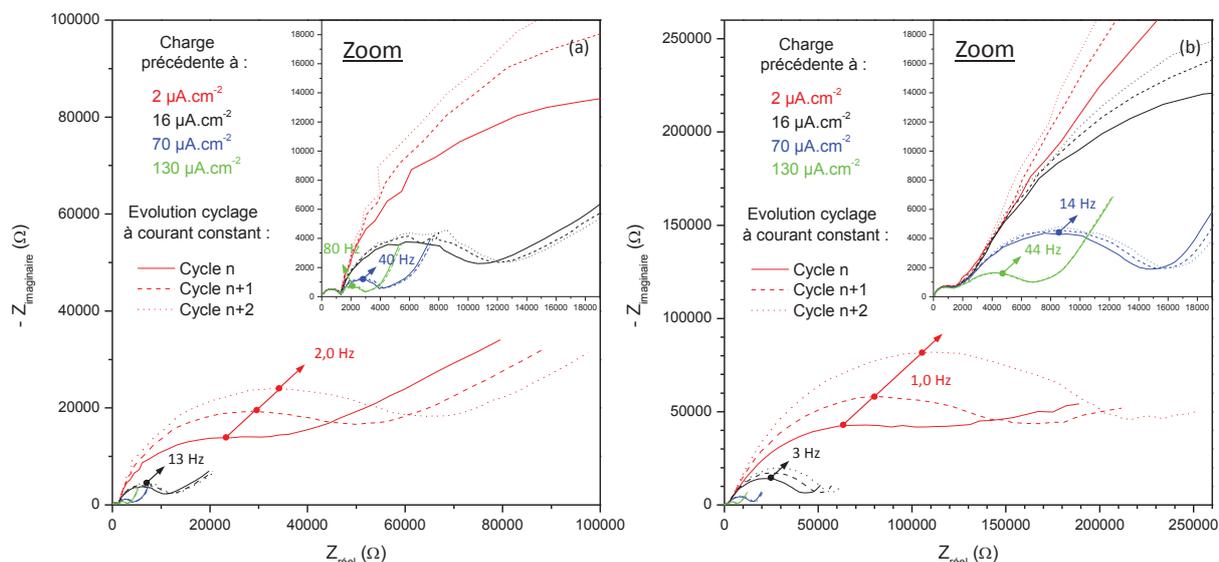


Figure IV - 31 : Diagrammes de Nyquist des spectres d'impédance enregistrés en fin de charge au cours du cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » d'une microbatterie Li-métal dont le dépôt d'électrode positive a été préparé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL (a) ou à partir d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS (b)

### 3.1.4. Morphologie de l'empilement après cyclage

Des microbatteries en configuration Li-métal ont été observées par microscopie électronique à balayage après une découpe de leur section par un faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam : FIB). Pour cela, l'encapsulation des microbatteries (polymère + verre) a été retirée et les échantillons ont été stockés en atmosphère inerte jusqu'à leur analyse au Laboratoire d'Analyse Technologique de STMicroelectronics à Tours sur un appareil Nova 600 NanoLab de marque FEI.

Les trois microbatteries observées ont été réalisées en même temps sur un wafer de silicium et leur électrode positive a été déposée à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparé par voie liquide. Parmi celles-ci, deux ont été cyclées sur plusieurs centaines de cycles à une forte densité de courant ( $130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) montrant des performances identiques et conformes à celles précédemment décrites pour des microbatteries Li-métal réalisées avec ces couches minces. La différence entre les deux microbatteries observées est que l'une se trouve à l'état chargé (i.e. cyclage stoppé en fin de charge à 3,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , le dépôt d'électrode positive est délithié) alors que l'autre se trouve à l'état déchargé (i.e. cyclage stoppé en fin de décharge à 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , le dépôt d'électrode positive est lithié). La troisième microbatterie observée n'a pas été cyclée du tout.

Les images des empilements respectifs des trois microbatteries ne montrent aucune différence de morphologie apparente de la couche d'électrode positive (Figure IV - 32). Que ce soit une microbatterie cyclée ou non, cette dernière semble toujours dense. En outre, dans tous les cas l'interface électrode positive/LiPON apparaît parfaitement définie et plane.

Finalement, la seule différence notable entre ces trois empilements concerne l'épaisseur de la couche d'électrode positive. Bien que les valeurs d'épaisseurs mesurées par microscopie soient

légèrement supérieures à celles attendues (cela pourrait provenir de l'observation car il en est de même pour d'autres couches de l'empilement comme celle de l'électrolyte), celles-ci évoluent suivant la quantité de lithium insérée. L'électrode positive est ainsi plus épaisse à l'état déchargé (dépôt complètement lithié d'environ  $1,6 \mu\text{m}$ ) qu'après réalisation (dépôt lithié d'environ  $1,5 \mu\text{m}$ ), et surtout par rapport à l'état chargé (dépôt délithié d'environ  $1,3 \mu\text{m}$ ). Ceci indique donc une variation volumique de l'ordre de 20 % entre les deux états de charge extrêmes, qui n'a visiblement pas d'effet néfaste sur le fonctionnement de la microbatterie.

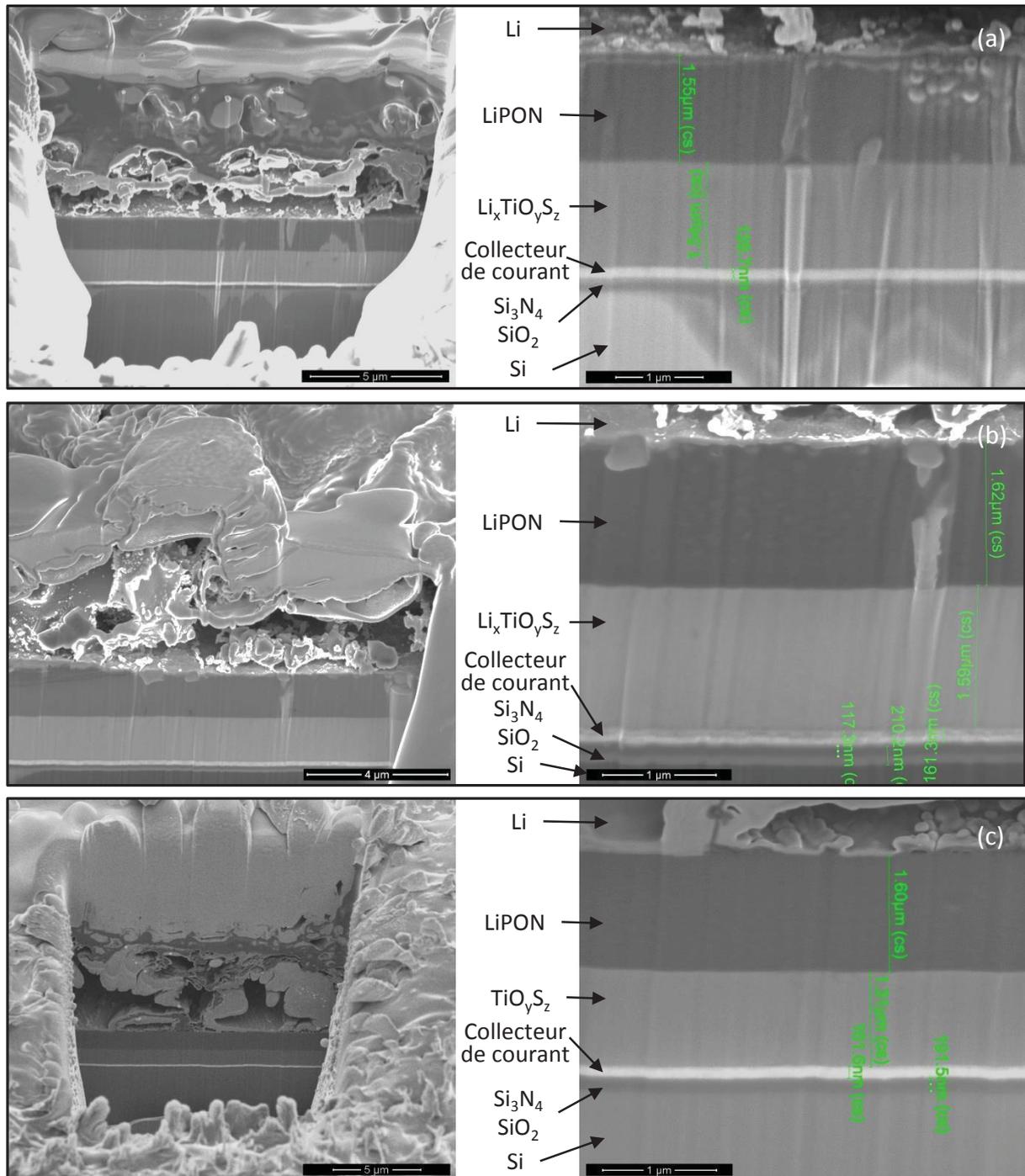


Figure IV - 32 : Images MEB après découpes FIB de microbatteries Li-métal non cyclée (a) ou cyclées plusieurs centaines de cycles et stoppées à l'état déchargé (b) ou chargé (c)

## 3.2. Comportement en configuration Li-ion

### 3.2.1. Influence de l'équilibrage de la capacité des deux électrodes

Les microbatteries Li-ion qui ont été réalisées possèdent une électrode positive de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  et une électrode négative de silicium. En fonction des capacités volumiques théoriques des deux matériaux, l'équilibrage de la capacité des deux électrodes est réalisé par le choix de l'épaisseur de chaque couche et de la gamme de capacité sur laquelle nous souhaitons faire travailler les électrodes. Dans notre cas, le dépôt d'électrode négative étant réalisé après celui de l'électrode positive, nous avons étudié l'influence de l'équilibrage de la capacité des deux électrodes en faisant varier l'épaisseur du dépôt de silicium, en connaissant l'épaisseur et la capacité volumique du  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  déposé. Trois configurations de microbatteries Li-ion distinctes ont été réalisées : sous-dimensionnée, équilibrée et surdimensionnée en silicium, pour lesquelles la capacité théorique de l'électrode négative sera variablement exploitée alors que celle de l'électrode positive sera toujours entièrement utilisée.

Pour cela, les études antérieures réalisées au laboratoire et portant sur l'utilisation du silicium en tant que matériau d'électrode négative pour microbatterie Li-ion nous ont été très utiles pour définir les différents équilibrages [5]. Ainsi, sachant que la capacité volumique théorique du silicium est de  $834 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , ce qui correspond à la formation de la phase cristallisée  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , nous envisageons, selon l'équilibrage, de faire travailler l'électrode négative sur les domaines de capacité suivants :

- en configuration sous-dimensionnée, le silicium travaille sur  $900 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  (ce qui doit nécessairement conduire à un dépôt de lithium métallique en fin de charge de la microbatterie)
- en configuration équilibrée, le silicium travaille sur  $600 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  (capacité pratique maximale obtenue en conditions réelles sur un empilement Li/LiPON/Si)
- en configuration surdimensionnée, le silicium ne travaille que sur  $400 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$

A partir de ces attributions, l'épaisseur de la couche de silicium à déposer en fonction de la configuration voulue est calculée en prenant en compte les caractéristiques du dépôt de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ . Par exemple, pour une microbatterie Li-ion dont l'électrode positive d'un micron a été déposée à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  synthétisé par voie liquide (possédant une capacité volumique en 1<sup>ère</sup> charge de  $63 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ), il faut une épaisseur de silicium de 70 nm pour équilibrer les deux en configuration sous-dimensionnée, de 105 nm en configuration équilibrée et de 158 nm en configuration surdimensionnée en silicium.

Avant de discuter l'influence directe de l'équilibrage du système Li-ion, nous avons en premier lieu comparé les courbes de cyclage de microbatteries en configuration Li-métal et Li-ion (équilibrée). La Figure IV - 33 compare les premiers cycles en cyclage galvanostatique de deux microbatteries Li-métal et Li-ion dont l'électrode positive a été réalisée à partir de deux cibles différentes. Le remplacement de l'électrode négative de lithium métallique par du silicium implique une diminution du potentiel de fonctionnement de la microbatterie, une limitation de la capacité en décharge et une polarisation plus importante.

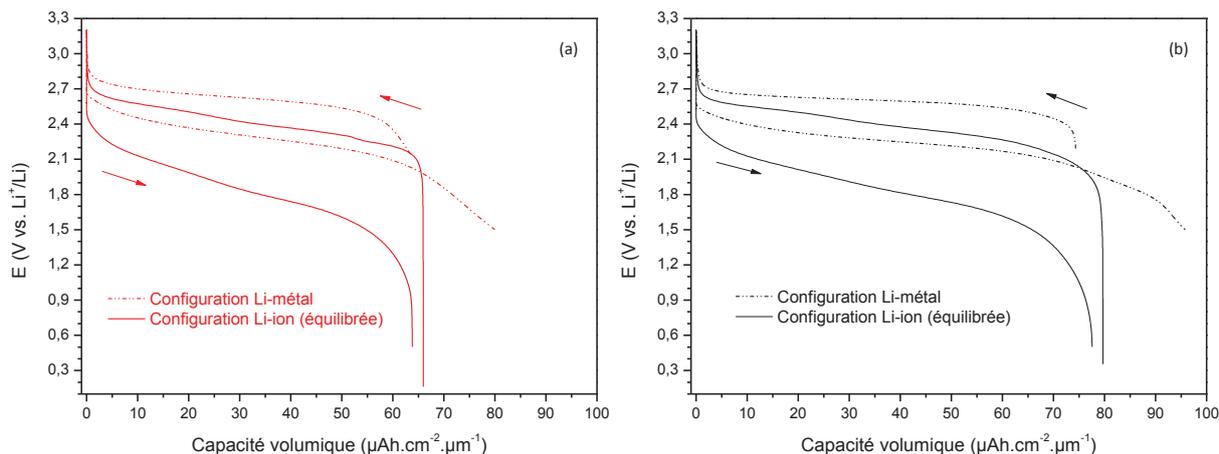


Figure IV - 33 : Comparaison des 1<sup>ers</sup> cycles en cyclage galvanostatique ( $2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) de microbatteries en configuration Li-métal et Li-ion dont le dépôt d'électrode positive a été réalisé soit à partir d'une cible de  $\text{LiTi}_2$  VL (a) ou soit à partir d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS (b)

Pour ce qui est de la baisse de tension, celle-ci est directement liée au potentiel d'insertion/désinsertion du lithium dans le silicium par rapport au lithium métallique. La Figure IV - 34 représente la voltammétrie cyclique d'une microbatterie Si/LiPON/Li. Deux principales étapes d'insertion/désinsertion du lithium dans le silicium sont ainsi respectivement observées à des potentiels de 230 mV et 80 mV en décharge et 500 mV et 300 mV vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  en charge. Ces étapes sont d'ailleurs visibles sur les courbes de cyclage de nos microbatteries en configuration Li-ion équilibrée et correspondent à deux pseudo-plateaux.

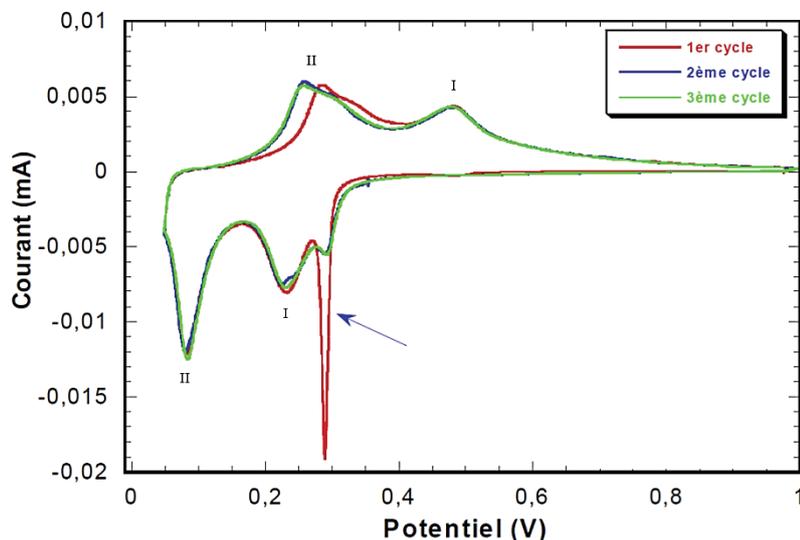


Figure IV - 34 : Voltammétrie cyclique d'un film de silicium de 100 nm d'épaisseur cyclé en électrolyte solide (Si/LiPONB/Li) avec une vitesse de balayage de  $5 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  et dans une fenêtre de potentiel [0,05 V - 1 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ] d'après [5]

La plus faible capacité en décharge obtenue en système Li-ion s'explique tout simplement par le fait que seul le lithium initialement présent dans l'électrode positive est susceptible d'être réversiblement échangé. Ainsi, sa capacité en décharge est au mieux égale à celle obtenue en charge. Cependant, une perte de capacité irréversible est observée entre la 1<sup>ère</sup> charge et la 1<sup>ère</sup> décharge. Cette perte proviendrait essentiellement de l'électrode de silicium. D'après V.-P. Phan [5], elle correspondrait à la réduction d'un oxyde ou d'un oxynitride de type «  $\text{LiSiP}_x\text{O}_y\text{N}_z$  » formé à l'interface

entre le silicium et le LiPON au moment de la fabrication de la microbatterie et était évaluée dans son cas à environ  $2,6 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$  (en accord avec nos résultats). Ce processus correspond au pic intense observé à 290 mV vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  en première réduction et indiqué par une flèche sur la Figure IV - 34.

Ainsi, le potentiel de fonctionnement des microbatteries Li-ion est directement influencé par le potentiel d'insertion/désinsertion du lithium dans le silicium, or ce dernier est lui-même fonction de la quantité de lithium inséré/désinséré c'est-à-dire du domaine de capacité sur lequel il travaille. La tension de fonctionnement des microbatteries Li-ion peut donc être modulée par l'équilibrage de la capacité des deux électrodes. Ainsi, plus le domaine de capacité sur lequel travaille le silicium est étendu (configuration sous-dimensionnée), plus le potentiel de fonctionnement d'une microbatterie Li-ion est globalement relevé avec un effet prépondérant en fin de charge et début de décharge correspondant au domaine d'existence d'un dépôt de lithium métallique sur le silicium. A l'inverse, la tension de cellule diminue lorsque seulement une partie de la capacité totale de l'électrode négative, initialement délithiée, est utilisée ; ce qui correspond au domaine de potentiel le plus élevé par rapport au lithium (Figure IV - 34). Si l'effet de l'équilibrage des deux électrodes sur l'allure du premier cycle des microbatteries Li-ion paraît subtil (Figure IV - 35), il peut s'agir d'un moyen relativement efficace pour positionner parfaitement la tension de cellule sur une plage restreinte de potentiel afin d'obtenir un maximum de capacité sur cette dernière.

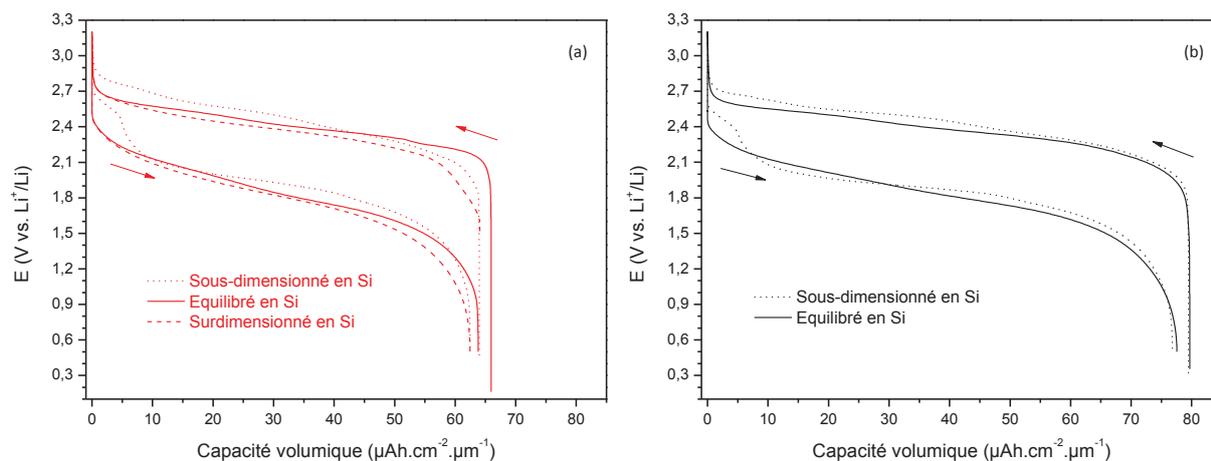


Figure IV - 35 : Comparaison des 1<sup>ers</sup> cycles en cyclage galvanostatique ( $2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) de microbatteries en configuration Li-ion différemment équilibrées et dont le dépôt d'électrode positive a été réalisé soit à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL (a) soit à partir d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS (b)

Outre, les décalages de potentiel, l'allure même de la courbe de cyclage des microbatteries peut être affectée par l'équilibrage des électrodes. En effet, en configuration sous-dimensionnée, nous remarquons un comportement particulier avec un saut de potentiel en début de décharge (Figure IV - 35). Pour cette configuration, l'épaisseur du dépôt de silicium est trop faible pour insérer tout le lithium provenant de l'électrode positive lors de la charge de la microbatterie. En conséquence, la phase cristallisée  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  est tout d'abord formée puis un dépôt de lithium métallique se produit à la surface de cette dernière. En début de décharge, le dépôt de lithium est en premier lieu oxydé puis une modification de la courbe de tension du silicium induite par la délithiation de la phase cristallisée est obtenue (plateau à 440 mV vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) [6].

Enfin, l'équilibrage des deux électrodes est également susceptible d'influencer le comportement en cyclage des microbatteries mais cela n'a pu être étudié dans des conditions optimales et reproductibles pour en tirer des conclusions définitives. Seul le comportement des microbatteries Li-ion en configuration équilibrée a été analysé de façon approfondie. De plus, ce point relève en grande partie de la cyclabilité du silicium en fonction de la gamme de capacité sur laquelle il est cyclé. Selon les études les plus récentes, il semblerait judicieux d'adopter une configuration surdimensionnée afin d'éviter l'effet mémoire du silicium qui peut intervenir si ce dernier est cyclé au-delà d'une capacité de  $500 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  [7]. D'autres effets plutôt d'origine mécanique sont également susceptibles de modifier la cyclabilité de l'électrode négative, et donc de l'empilement complet.

### 3.2.2. Comportement en configuration équilibrée

Les microbatteries Li-ion équilibrées ont été caractérisées par des cyclages galvanostatiques en mode « multi-régimes » selon un programme équivalent à celui utilisé pour étudier les microbatteries Li-métal. Des résultats représentatifs de ces analyses sont représentés sur la Figure IV - 36 en fonction du dépôt d'électrode positive et peuvent être comparés à ceux enregistrés en configuration Li-métal (Figure IV - 22). Il faut bien noter que la plage de potentiel de cyclage des systèmes Li-ion a été étendue jusqu'à 0,5 V en décharge afin d'exploiter toute la capacité des microbatteries et éviter l'effet mémoire sur le silicium.

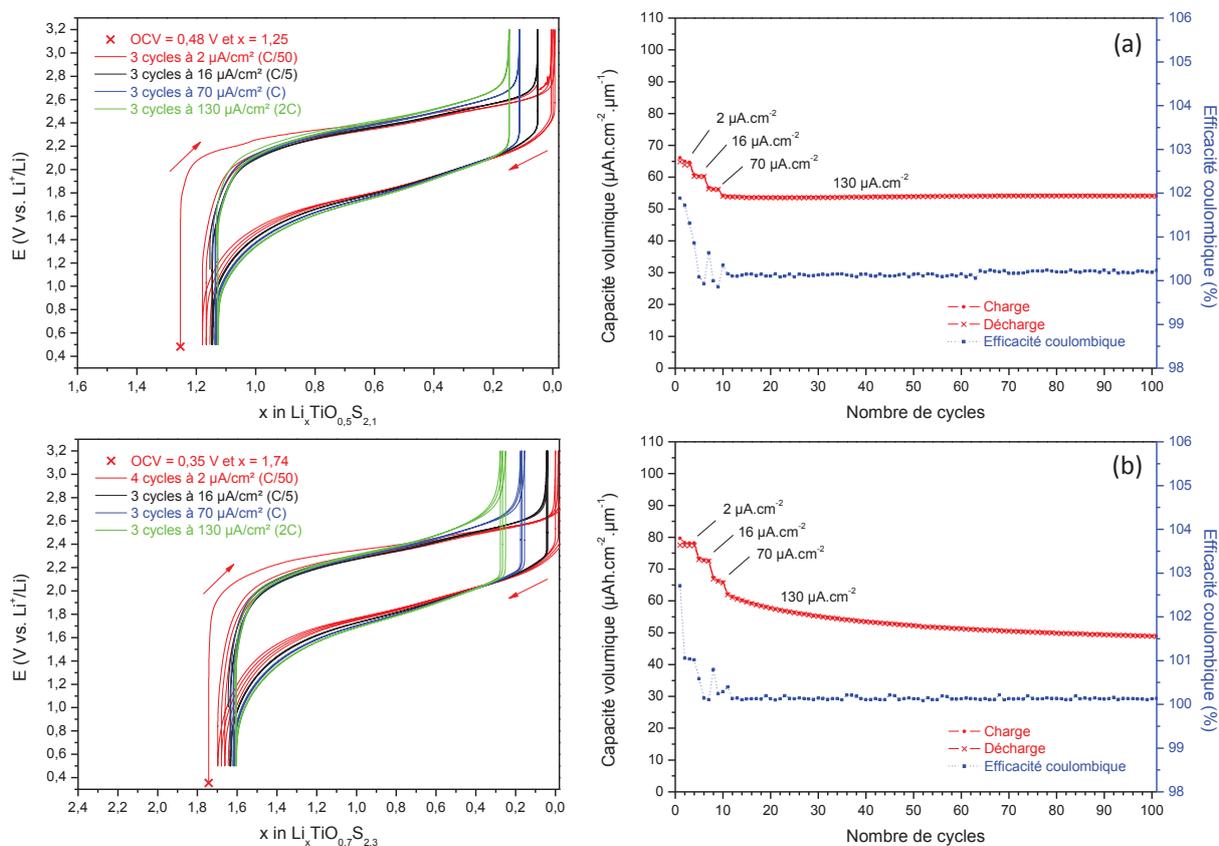


Figure IV - 36 : Courbes de cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » et évolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles pour des microbatteries Li-ion dont l'électrode positive est un dépôt ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) préparé à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL (a) ou d'une cible de «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS (b)

Sur les courbes de cyclage des microbatteries Li-ion, aucune différence notable de comportement n'est à signaler, selon le type d'électrode positive, par rapport aux microbatteries Li-métal. Bien sûr, comme nous l'avons signalé dans le précédent paragraphe, le potentiel de fonctionnement est abaissé et les capacités des microbatteries sont limitées à celles obtenues en 1<sup>ère</sup> charge (Tableau IV - 5) alors que la polarisation globale augmente puisque se rajoute celle du silicium (entre 200 mV et 400 mV selon la quantité de lithium insérée dans ce dernier [5]).

Cible pulvérisée	OCV (V)	Q <sub>volumique</sub> (μAh.cm <sup>-2</sup> .μm <sup>-1</sup> ) au 1 <sup>er</sup> cycle à 2 μA.cm <sup>-2</sup> (C/50) entre 0,5 et 3,2 V vs. Li <sup>+</sup> /Li		Evolution capacité (%.cycle <sup>-1</sup> ) à 130 μA.cm <sup>-2</sup> (2C) sur 90 cycles
		Charge	Décharge	
LiTiS <sub>2</sub> VL	0,48	66 ± 7	65 ± 6	+ 0,01
«Li <sub>2</sub> TiS <sub>3</sub> » VS	0,35	80 ± 8	78 ± 8	- 0,21

Tableau IV - 5 : Performances électrochimiques des dépôts (≈ 1 μm) en fonction de la cible pulvérisée. Résultats obtenus par cyclage galvanostatique de microbatteries en configuration Li-ion équilibrée

En revanche, la densité de courant maximale applicable n'est pas affectée par le changement d'électrode négative car le silicium peut être cyclé sous de forts régimes (e.g. jusqu'à 800 μA.cm<sup>-2</sup> [8]). De même, la cyclabilité du silicium étant relativement stable dans ces conditions de cyclage (Phan et al. ont enregistré plus de 1500 cycles à 100 μA.cm<sup>-2</sup> sur des microbatteries Li-métal constituées d'une électrode de silicium de 75 nm cyclées sur environ 550 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup> [8]), elle n'affecte pas outre mesure celle des microbatteries Li-ion par rapport à la configuration Li-métal.

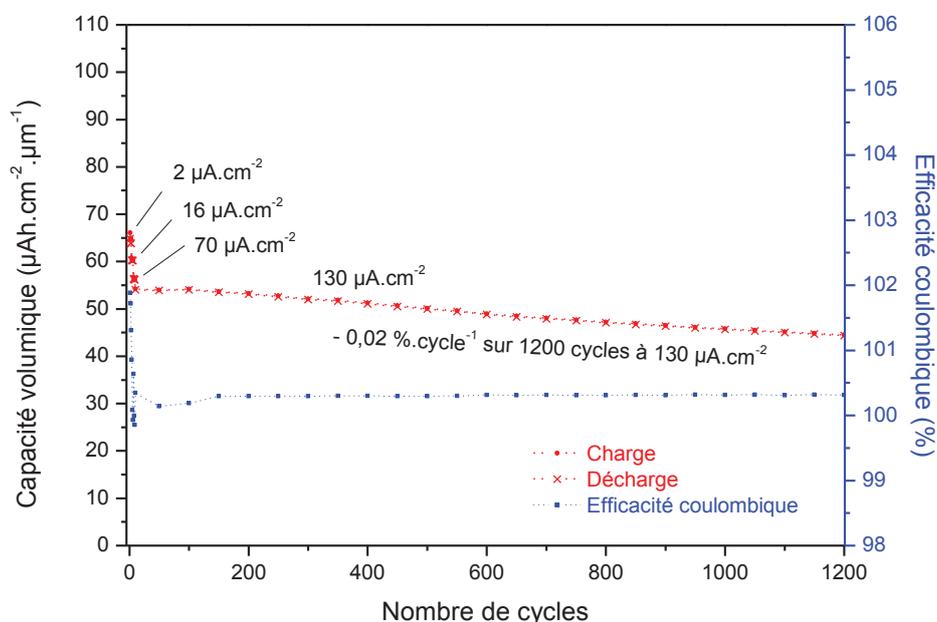


Figure IV - 37 : Evolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles au cours d'un cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » d'une microbatterie Li-ion dont l'électrode positive est un dépôt (≈ 1 μm) préparé à partir d'une cible de LiTiS<sub>2</sub> VL

Ainsi, les performances des différentes microbatteries Li-ion sont propres à la composition du dépôt d'électrode positive dont les caractéristiques respectives sont conservées par comparaison

avec les microbatteries Li-métal. En outre, celles dont l'électrode positive est déposée à partir d'une cible de composition  $\text{LiTiS}_2$  possèdent une capacité initiale plus limitée à faible densité de courant mais une cyclabilité supérieure à forte densité de courant (Tableau IV - 5). Cette dernière propriété s'est d'ailleurs vérifiée sur plus d'un millier de cycles au cours desquels la capacité d'une microbatterie Li-ion constituée de cette électrode n'a diminué que de  $0,02 \text{ \%} \cdot \text{cycle}^{-1}$  à  $130 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Figure IV - 37).

### 3.2.3. Influence du solder-reflow

L'effet du solder-reflow a été étudié sur des microbatteries Li-ion équilibrées dont l'électrode positive a été réalisée par pulvérisation d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL et dont l'encapsulation est un empilement de couches minces compatibles avec un traitement thermique. Parmi toutes les microbatteries préparées sur ce wafer, certaines ont été observées par microscopie électronique à balayage après trois passages au solder-reflow. D'autres ont été caractérisées par des cyclages galvanostatiques (ou seulement par spectroscopie d'impédance électrochimique) avant et/ou après trois passages au solder-reflow.

#### 3.2.3.1. Morphologie de l'empilement après solder-reflow

La morphologie après solder-reflow d'une microbatterie Li-ion n'ayant jamais été cyclée a été analysée par microscopie électronique à balayage après une découpe de sa section par un faisceau d'ions focalisés (FIB). Pour l'observation, l'échantillon a dû être métallisé afin de limiter autant que possible les effets de charge dû au caractère isolant du wafer en verre sur lequel cette microbatterie a été réalisée. Les images de la section de cette microbatterie sont représentées sur la Figure IV - 38. Bien que les empilements soient différents, nous pouvons comparer ces clichés à ceux d'une microbatterie Li-métal non cyclée mais qui n'a évidemment pas subi de traitement thermique (Figure IV - 32 a). En outre, la nature de l'électrode positive et de l'électrolyte reste identique dans les deux configurations. Cette comparaison ne montre aucune différence particulière de la morphologie de ces couches actives. Ainsi, le solder-reflow ne semble pas avoir d'effet particulier sur l'empilement d'une microbatterie non cyclée.

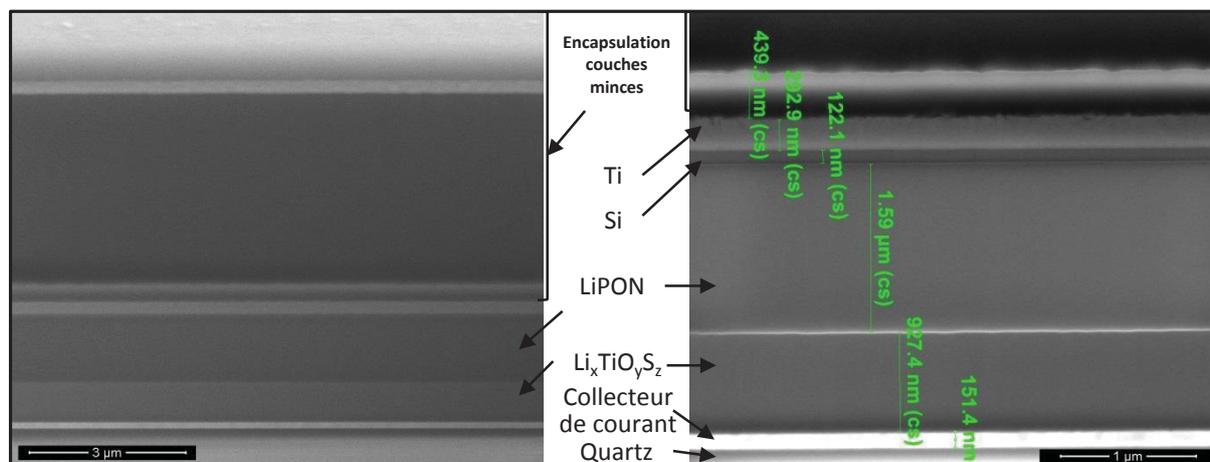


Figure IV - 38 : Images MEB après découpe FIB d'une microbatterie Li-ion passée trois fois au solder-reflow et non cyclée

Ces analyses par microscopie confirment par ailleurs les observations macroscopiques. La Figure IV - 39 donne un aperçu de l'état de surface de l'ensemble des microbatteries avant et après trois passages au solder-reflow. Sur ces photographies, nous pouvons remarquer que pour la plupart des microbatteries, le traitement thermique n'engendre aucun changement de leur aspect de surface (la légère rugosité est due au polymère déposé par spin coating) ; seule la microbatterie qui a été préalablement cyclée (stoppée à l'état chargé) a évolué. En effet, d'importantes boursoufflures apparaissent à la surface de cette dernière. Ceci est le signe d'une réactivité (vraisemblablement de l'électrode négative) activée par le solder-reflow, et particulièrement néfaste pour les performances électrochimiques.

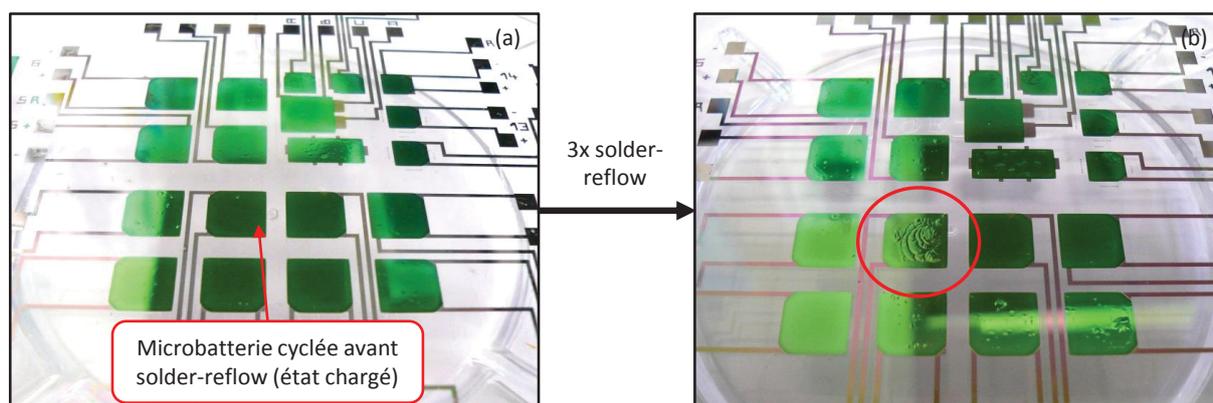


Figure IV - 39 : Aspect de surface avant (a) et après (b) trois passages au solder-reflow d'un wafer sur lequel ont été réalisées des microbatteries Li-ion (dépôt d'électrode positive préparé à partir d'une cible  $\text{LiTiS}_2$  VL) possédant une encapsulation couches minces

### 3.2.3.2. Caractérisation électrochimique après solder-reflow

Tout d'abord, nous avons effectué des caractérisations électrochimiques après solder-reflow de la microbatterie dont l'aspect de surface a changé au cours de ce dernier (Figure IV - 39). Alors que cette microbatterie était parfaitement fonctionnelle (performances en adéquation avec celles déjà présentées pour ce type d'empilement : Figure IV - 36 a), après solder-reflow, elle ne l'est plus. Ce résultat semble donc indiquer qu'il faut éviter de cycliser les microbatteries avant de leur faire subir le solder-reflow. Deux hypothèses principales peuvent être émises pour expliquer ce comportement : (i) les évolutions d'épaisseur au cours du cyclage fragilise l'encapsulation ; par la suite la perméation des espèces ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,...) est exacerbée au moment du solder-reflow, ce qui conduit à une détérioration de l'électrode négative, (ii) l'électrode négative qui est lithiée (état chargé du système), et donc particulièrement réactive, réagit au moment du solder-reflow avec les éventuelles traces d'eau ou de composés organiques contenues dans l'encapsulation, provoquant un dégagement de  $\text{H}_2$  et un « cloquage » de l'encapsulation.

Par ailleurs, nous avons étudié les caractéristiques électrochimiques d'une microbatterie uniquement cyclée après solder-reflow (seule son impédance a été enregistrée avant de procéder au traitement thermique). Les courbes de cyclage et l'évolution de la capacité de cette dernière sont représentées sur la Figure IV - 40 et peuvent être comparées à celles d'une microbatterie du même type n'ayant pas subi de solder-reflow (Figure IV - 36 a). Sur ces deux figures, la seule différence notable concerne la cyclabilité qui se détériore de plus en plus au fur et à mesure du cyclage.

L'augmentation du rendement faradique montre qu'une part grandissante de la capacité en charge associée au transfert du lithium de l'électrode positive vers l'électrode négative n'est pas restituée lors de la décharge suivante. Autrement dit, le lithium reste « piégé » du côté du silicium au fur et à mesure du cyclage. Cette détérioration de la capacité peut être associée à une dégradation de l'encapsulation films minces. La perméation plus rapide des espèces conduit à l'oxydation progressive du lithium au niveau de l'électrode négative et à la formation de  $\text{Li}_2\text{O}$  qui contribue alors en retour à accélérer la détérioration des propriétés barrière de l'encapsulation. Il faut préciser que dans le procédé industriel le solder-reflow n'intervient, dans la majorité des cas, que sur des microbatteries possédant une encapsulation films minces et intégrées dans un boîtier de type LGA<sup>4</sup>, ce qui permet de mieux préserver les propriétés barrière de l'encapsulation en film mince pendant et après le traitement thermique.

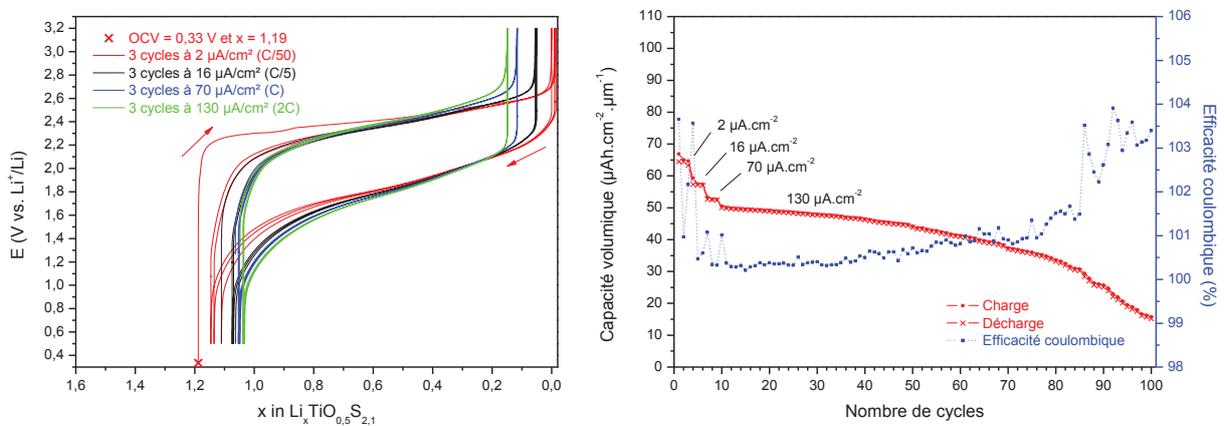


Figure IV - 40 : Courbes de cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » et évolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles d'une microbatterie Li-ion passée trois fois au solder-reflow et dont l'électrode positive ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) a été préparée à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  VL

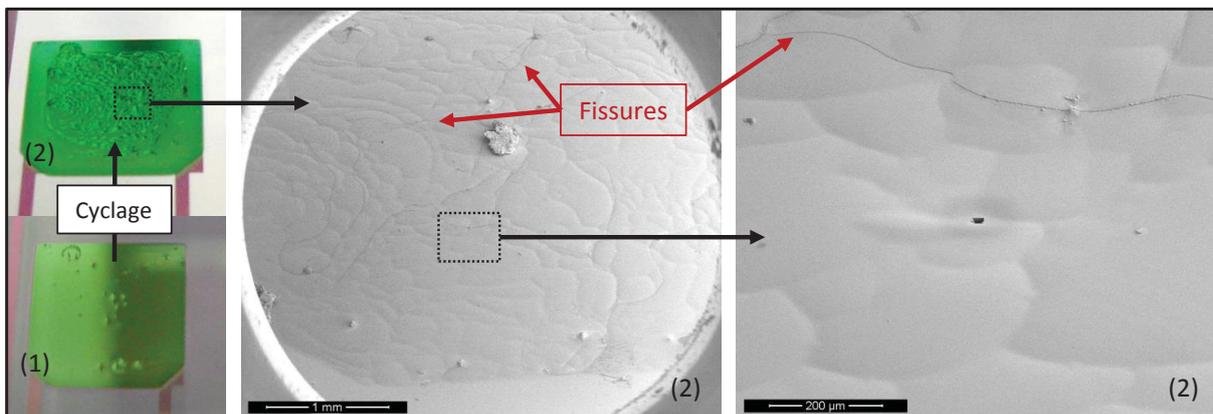


Figure IV - 41 : Aspect de surface avant (1) et après (2) cyclage d'une microbatterie Li-ion passée trois fois au solder-reflow

Après le solder-reflow, la morphologie des couches actives (Figure IV - 38) et la capacité se maintiennent sur les premiers cycles à faible densité de courant. En revanche, d'un point de vue macroscopique, l'aspect de surface de cette microbatterie évolue au cours de son cyclage et des boursoufflures absentes après solder-reflow (en l'absence de cyclage) apparaissent à la suite du

<sup>4</sup> LGA : land grid array

cyclage comme le montre la Figure IV - 41. De plus, des fissures ont été observées au microscope au niveau de l'encapsulation. Ces observations démontrent clairement que l'encapsulation est fragilisée par la contrainte thermique du solder-reflow mais également par les contraintes mécaniques engendrées par le cyclage.

Par ailleurs, le solder-reflow n'a provoqué aucune modification inattendue de l'impédance des microbatteries. En l'absence de cyclage, la comparaison des spectres d'impédance avant/après solder-reflow des microbatteries laisse seulement apparaître une diminution de la résistance globale du système (Figure IV - 42 a) essentiellement attribuable à l'augmentation de la conductivité ionique de l'électrolyte sous l'effet du traitement thermique et en accord avec la littérature [9]. De plus, l'évolution de l'impédance des microbatteries en fin de charge au cours d'un cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » est strictement identique avant et après solder-reflow comme cela est représenté sur la Figure IV - 42 b.

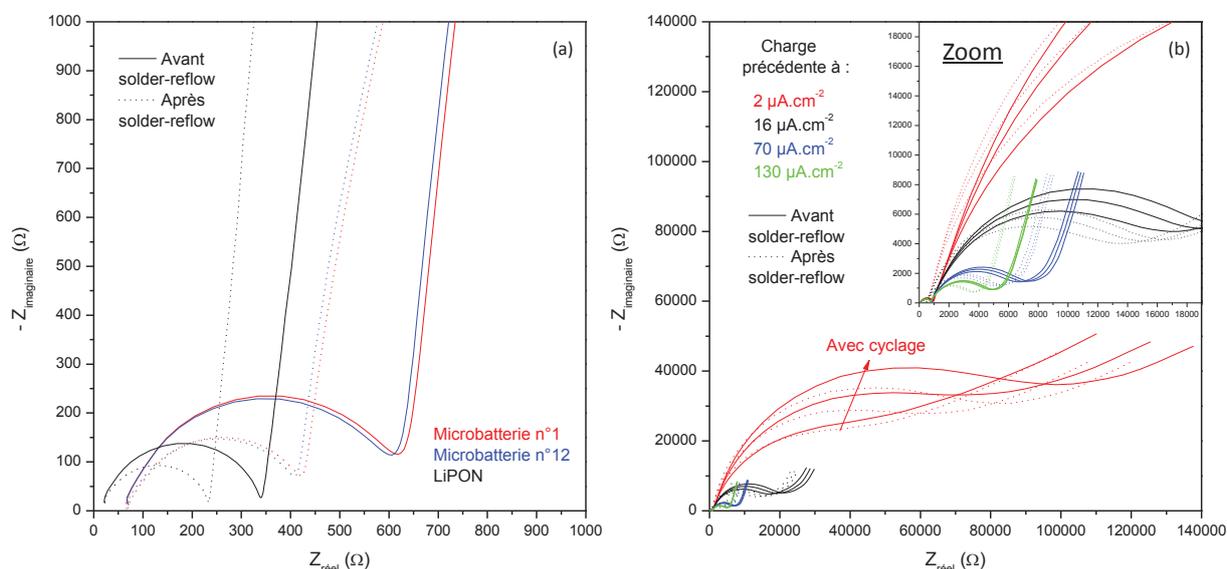


Figure IV - 42 : Comparaison avant/après solder-reflow des spectres d'impédance enregistrés avant (a) ou au cours d'un cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » (b) sur des microbatteries Li-ion. L'impédance de la couche de LiPON (mesurée sur la cellule de conductivité du wafer et rapportée à une surface identique à celle des microbatteries) est représentée sur le diagramme (a) pour comparaison

#### 4. Vers une industrialisation du procédé de réalisation de couches minces de $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$

Les résultats encourageants obtenus à partir des couches minces préparées au laboratoire ont motivé STMicroelectronics et le CEA-LITEN à contacter un industriel fabricant de cibles de pulvérisation. Des films minces ont ainsi été préparés à partir d'une cible industrielle de 2 pouces de diamètre. Ces films ont fait l'objet d'une analyse physico-chimique succincte et leurs caractéristiques électrochimiques ont été étudiées de manière plus approfondie. Par la suite, il s'agira de réaliser des cibles de plus grand diamètre (6'' puis 12'') afin de poursuivre les investigations au CEA-LITEN et de passer à une étape de réalisation semi-industrielle de microbatteries comportant des dépôts d'oxysulfure de titane lithié préparé selon notre procédé.

#### 4.1. Réalisation industrielle de cibles de $\text{LiTiS}_2$ par voie solide et préparation de couches minces par PVD

Sur la base du procédé de synthèse de  $\text{LiTiS}_2$  par réaction à l'état solide à partir des précurseurs ( $\text{TiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  et  $\text{Ti}$ ) décrit dans le chapitre II, le fabricant de cibles en a préparé plusieurs. Nous avons sélectionné la cible la plus dense ( $2,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ) constituée principalement de la phase  $3\text{R-LiTiS}_2$  et présentant le moins d'impuretés. Nous l'avons pulvérisée en respectant les conditions standards de dépôt définies dans le chapitre III. Comme lors des dépôts réalisés à partir des cibles préparées au laboratoire, son aspect de surface s'est modifié après pulvérisation (Figure IV - 43). En revanche, sa masse volumique élevée a permis d'atteindre des vitesses de dépôt nettement supérieures avoisinant  $8 \text{ nm.min}^{-1}$  (au lieu d'environ  $5 \text{ nm.min}^{-1}$  avec les cibles préparées au laboratoire). Nous n'avons cependant pas cherché à optimiser la vitesse de dépôt.

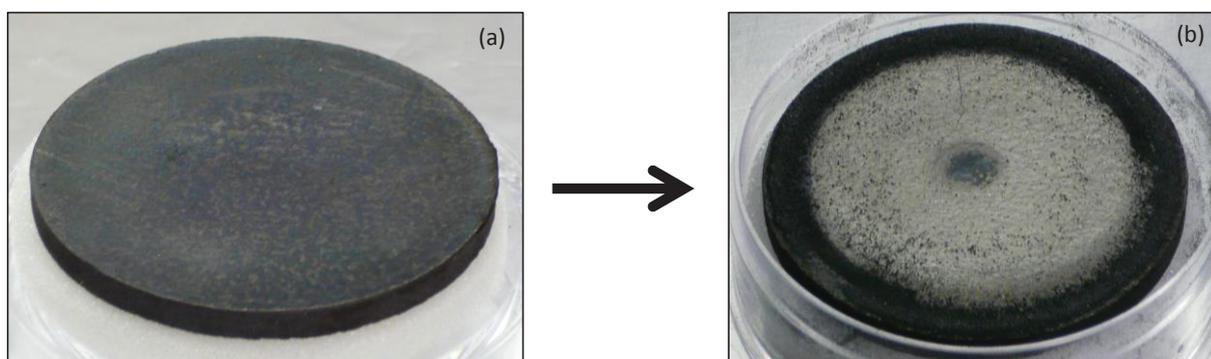


Figure IV - 43 : Aspect de la cible industrielle de  $\text{LiTiS}_2$  avant (a) et après (b) sa pulvérisation

En ce qui concerne les couches minces déposées, elles sont également un peu plus denses ( $3,0 \text{ g.cm}^{-3}$  en moyenne) que celles déposées avec nos cibles ( $2,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Leur observation au microscope électronique à balayage n'a pas mis en évidence de différence notable de morphologie (les conditions de pulvérisation étant identiques). Les couches minces ainsi obtenues sont très mal cristallisées. Une étude par microscopie électronique en transmission pourra être menée afin d'identifier d'éventuels nanodomains cristallisés.

Enfin, pour étudier les performances électrochimiques de ces couches, des dépôts ont été réalisés sur des substrats en acier inoxydable afin de les caractériser en piles bouton avec un électrolyte liquide et sur wafer de silicium pour réaliser des microbatteries tout solide en configuration Li-métal.

#### 4.2. Caractérisation électrochimique des dépôts

##### 4.2.1. Cyclage en électrolyte liquide

Le cyclage en électrolyte liquide des couches minces préparées à partir de la cible industrielle de  $\text{LiTiS}_2$  n'a pu être mené sur le long terme car les films ne sont pas stables chimiquement et ont tendance à se dissoudre rapidement dans l'électrolyte. Nous avons pu cependant quantifier la capacité en 1<sup>ère</sup> charge et en 1<sup>ère</sup> décharge. Le premier cycle galvanostatique, réalisé à faible densité de courant, est présenté sur la Figure IV - 44 et comparé à celui des différentes couches minces

étudiées précédemment. L'allure générale de ce dernier est proche de celle obtenue pour un dépôt de composition  $\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_{0,6}\text{S}_{1,8}$ , car la polarisation entre la charge et la décharge est très faible. En revanche, sa capacité volumique en 1<sup>ère</sup> charge est équivalente à celle d'une couche de composition  $\text{Li}_{1,2}\text{TiO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$ , même si les deux courbes ont une allure très différente (OCV relativement bas à environ 1,7 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pour le film préparé avec la cible industrielle). En ce qui concerne leur capacité volumique en 1<sup>ère</sup> décharge, elle est à peine plus élevée que celle extraite lors de la charge initiale et le rapport (capacité 1<sup>ère</sup> charge)/(capacité 1<sup>ère</sup> décharge) est donc proche de 1.

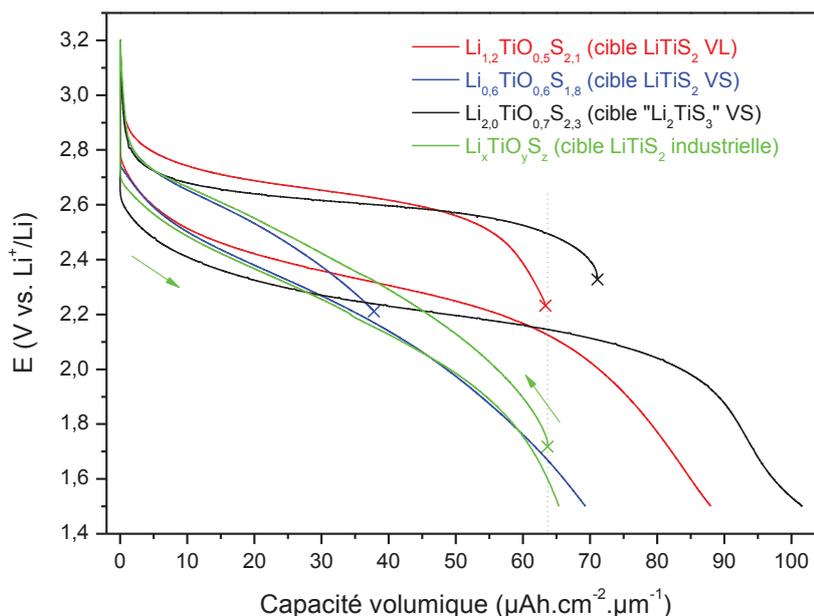


Figure IV - 44 : Comparaison du 1<sup>er</sup> cycle (cyclage galvanostatique à C/50) en électrolyte liquide d'un dépôt réalisé à partir de la cible industrielle avec les trois autres types de dépôt préparés à partir des différentes cibles de pulvérisation (VL = voie liquide et VS = voie solide)

#### 4.2.2. Cyclage en empilement tout solide

L'utilisation d'un électrolyte solide nous a permis de mener des caractérisations électrochimiques plus approfondies des couches minces réalisées à partir de la cible industrielle de  $\text{LiTiS}_2$ . Les courbes de voltammétrie cyclique d'une microbatterie Li-métal constituée de ce type de dépôt à l'électrode positive sont représentées sur la Figure IV - 45. Entre 1,5 V et 3,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (Figure IV - 45 a), nous observons deux larges pics mal définis, l'allure est donc différente de celle obtenue précédemment pour les microbatteries réalisées à partir des cibles préparées au laboratoire (Figure IV - 46), mais les cycles sont reproductibles. Lorsque le domaine de cyclage est étendu, la borne inférieure étant abaissée jusqu'à 0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (Figure IV - 45 b), nous retrouvons des courbes dont l'allure est caractéristique des dépôts préparés à partir d'une cible de  $\text{LiTiS}_2$  préparée par voie solide (Figure IV - 5 b). Ces résultats montrent ainsi que la composition chimique des couches minces préparées à partir de la cible industrielle est proche de  $\text{LiTiS}_2$ .

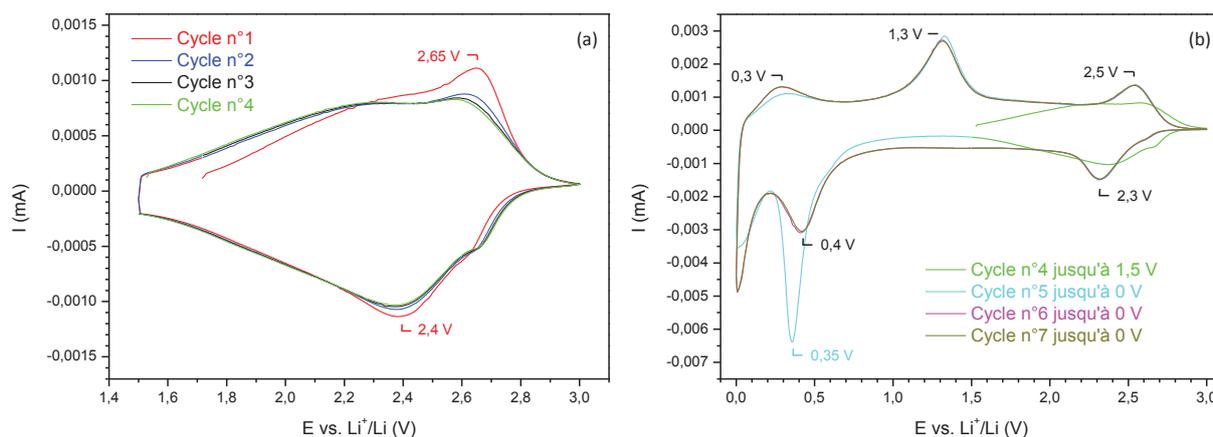


Figure IV - 45 : Voltammétrie cyclique d'une microbatterie Li-métal dont l'électrode positive est un dépôt ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) préparé à partir de la cible industrielle de  $\text{LiTiS}_2$ . Premiers cycles entre 3 V et 1,5 V (a) et cycles suivants jusqu'à 0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (b)

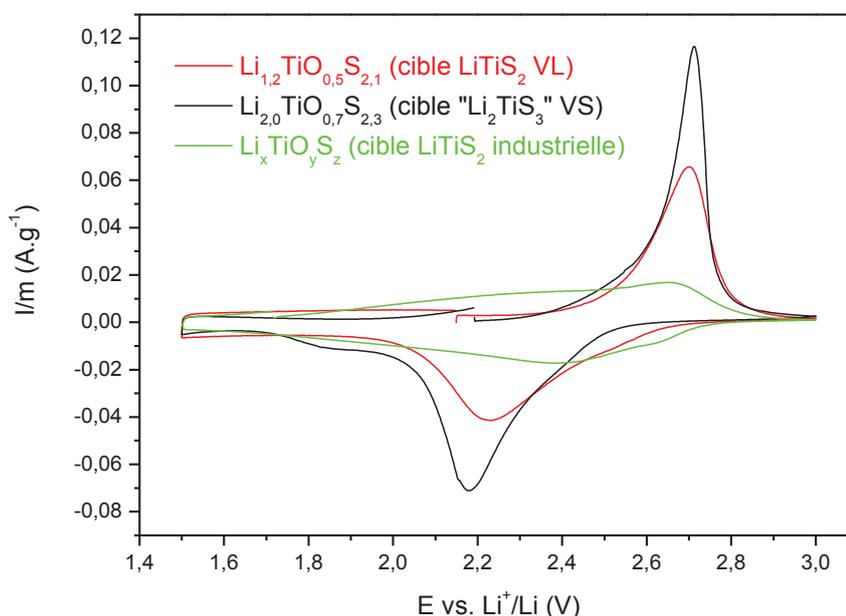


Figure IV - 46 : Comparaison des voltammétries cycliques (1<sup>ers</sup> cycles) des trois types de dépôt ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) caractérisés en microbatteries Li-métal (VL = voie liquide et VS = voie solide)

Par ailleurs, nous avons étudié la tenue en cyclage et l'influence du régime pour les films préparés à partir de la cible industrielle. La Figure IV - 47 représente le comportement caractéristique de ces couches minces en configuration tout solide lors d'un cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes ». Sur les courbes de cyclage nous constatons que la polarisation reste négligeable quelle que soit la densité de courant appliquée aux microbatteries et ceci se traduit par une faible perte de capacité lors de l'augmentation de cette dernière. De même nous constatons que la cyclabilité de ces dépôts est excellente et que la perte de capacité due à l'augmentation du courant est totalement réversible. Ainsi, certaines microbatteries ont pu être cyclées jusqu'à mille cycles à une densité de courant de  $130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  ou 250 cycles à  $16 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec des évolutions respectives de capacité de  $-0,002 \%\cdot\text{cycle}^{-1}$  et  $+0,002 \%\cdot\text{cycle}^{-1}$  (Figure IV - 48).

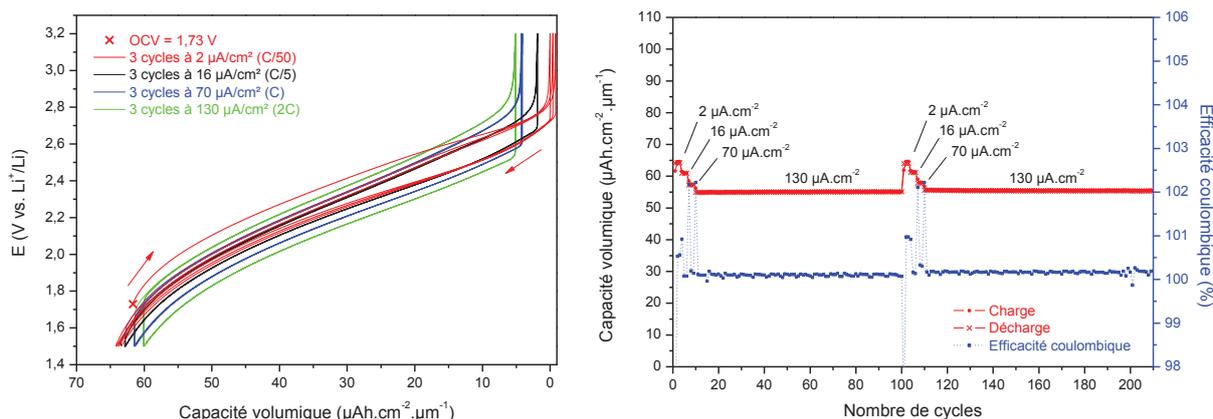


Figure IV - 47 : Courbes de cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » et évolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles pour une microbatterie Li-métal dont l'électrode positive est un dépôt ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) préparé à partir d'une cible industrielle de  $\text{LiTiS}_2$

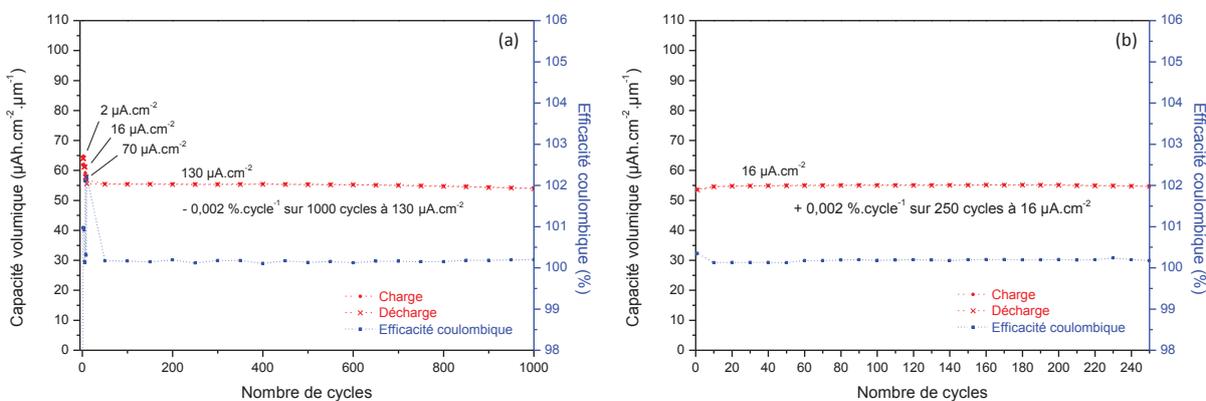


Figure IV - 48 : Evolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles au cours d'un cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » (a) ou à densité de courant constante ( $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) (b) pour des microbatteries Li-métal dont l'électrode positive est un dépôt ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) préparé à partir d'une cible industrielle de  $\text{LiTiS}_2$

Enfin, l'impédance en fin de charge (à 3,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) des microbatteries Li-métal réalisées à partir de ces dépôts (Figure IV - 49) évolue de manière analogue à ce qui a été observé précédemment avec les couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  préparées à partir de nos cibles et en empilement tout solide (Figure IV - 31). Toutefois, la valeur de la résistance du deuxième demi-cercle observé sur les spectres en fin de charge est plus faible (environ 30 k $\Omega$  après la 1<sup>ère</sup> charge à  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) par rapport à ces dernières (respectivement 40 k $\Omega$  et 110 k $\Omega$  pour les couches réalisées à partir des cibles  $\text{LiTiS}_2$  VL et «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » VS). Ceci confirme que cette contribution est liée à la composition initiale des dépôts d'électrode positive. En accord avec la teneur plus faible en soufre des films préparés à partir de la cible industrielle de  $\text{LiTiS}_2$  (déduite de la comparaison des capacités en 1<sup>ère</sup> décharge), le phénomène impédant observé en fin de charge est de plus faible ampleur pour les microbatteries utilisant ces couches minces.

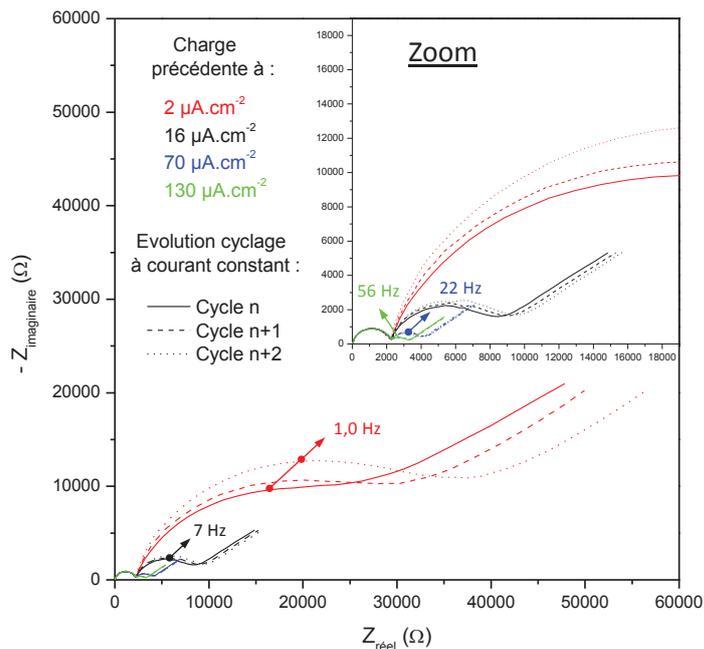


Figure IV - 49 : Diagrammes de Nyquist des spectres d'impédance enregistrés en fin de charge au cours du cyclage galvanostatique en mode « multi-régimes » d'une microbatterie Li-métal dont le dépôt d'électrode positive a été préparé à partir d'une cible industrielle de  $\text{LiTiS}_2$

Pour conclure sur les caractérisations électrochimiques des couches préparées à partir de la cible industrielle de  $\text{LiTiS}_2$ , le Tableau IV - 6 résume leurs performances en empilement tout solide vs. Li et dresse un comparatif avec les autres films minces étudiés. La capacité en 1<sup>ère</sup> charge élevée ainsi que l'excellente cyclabilité des films réalisés avec la cible industrielle constituent des points positifs indéniables. Cependant, leur potentiel de fonctionnement varie constamment au cours du cyclage et se trouve en moyenne plus bas que celui des autres films étudiés. Avec pour objectif la réalisation de microbatteries Li-ion, cette dernière caractéristique pourrait conduire à une amputation non négligeable de leur capacité entre les bornes de tension recherchées (l'utilisation du silicium en tant qu'électrode négative entraînant une diminution de la tension de cellule par rapport à la configuration Li-métal). Pour rappel, la capacité minimale fixée par le cahier des charges est de  $10 \mu\text{Ah}$  (à faible densité de courant entre 1,7 V et 2,6 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Pour une microbatterie de  $25 \text{ mm}^2$  de surface dont l'électrode positive possède une épaisseur d'un micron, cela représente une capacité volumique minimale de  $40 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ .

Cible pulvérisée	OCV (V)	$Q_{\text{volumique}} (\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1})$ au 1 <sup>er</sup> cycle à $2 \mu\text{A.cm}^{-2}$ (C/50) entre 1,5 et 3,2 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}$		Evolution capacité (%.cycle <sup>-1</sup> ) à $130 \mu\text{A.cm}^{-2}$ (2C) sur 90 cycles
		Charge	Décharge	
$\text{LiTiS}_2$ VL	2,14	$63 \pm 6$	$80 \pm 8$	+ 0,02
« $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ » VS	2,19	$74 \pm 7$	$96 \pm 10$	- 0,11
$\text{LiTiS}_2$ industrielle	1,73	$62 \pm 6$	$64 \pm 6$	+ 0,004

Tableau IV - 6 : Comparaison des performances électrochimiques des dépôts ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) en fonction de la cible pulvérisée. Résultats obtenus par cyclage galvanostatique de microbatteries en configuration Li-métal

## Conclusion

Pour finaliser notre étude, nous nous sommes intéressés aux performances électrochimiques des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ . Tout d'abord ces dernières ont été caractérisées en électrolyte liquide par l'intermédiaire de cyclages en piles bouton en utilisant une électrode négative de lithium. Il s'agit d'un moyen rapide et efficace permettant à la fois d'étudier les mécanismes d'oxydo-réduction se produisant lors de l'insertion/désinsertion du lithium mais aussi d'évaluer l'influence de la composition des dépôts et de leur épaisseur sur leur comportement en cyclage. Les premières analyses ont mis en évidence l'implication du soufre et plus particulièrement des paires disulfures dans les processus d'oxydo-réduction se produisant au-dessus de 2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  alors que le titane est lui responsable de phénomènes observés à plus bas potentiel. Ainsi, entre les bornes de potentiel [1,5-3,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ], plus les couches minces sont riches en soufre, plus leur capacité en 1<sup>ère</sup> décharge est élevée. De même, la teneur en lithium des dépôts est directement liée à leur capacité en 1<sup>ère</sup> charge. Ainsi, en fonction de la cible de pulvérisation utilisée pour préparer les dépôts, leur capacité est plus ou moins élevée. Par ailleurs, la composition des films joue également un rôle sur leur comportement en cyclage galvanostatique. Leur cyclabilité à forte densité de courant est d'autant plus stable que les couches ne sont pas trop riches en soufre car il semble être à l'origine d'une augmentation importante de la polarisation constatée pour certains dépôts. Cette évolution est amplifiée lorsque l'épaisseur des couches est doublée passant de 500 nm à 1  $\mu\text{m}$  environ. Par ailleurs, les caractérisations en électrolyte liquide ont permis de confirmer l'influence de la durée d'utilisation des cibles et de la pression totale de dépôt sur la composition chimique de ces derniers (évolutions des capacités massiques en 1<sup>ère</sup> charge et en 1<sup>ère</sup> décharge en accord avec les analyses chimiques). Enfin, les caractérisations électrochimiques en électrolyte liquide ont validé la reproductibilité de synthèse des différentes couches minces à partir de nouvelles cibles et ont également démontré l'effet limité d'un traitement thermique sur leurs performances.

Par la suite, les couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  ont été étudiées en électrolyte solide par l'intermédiaire de la réalisation de microbatteries en configuration Li-métal et Li-ion. Le passage à un empilement tout solide entraîne la disparition de certains phénomènes liés au cyclage en électrolyte liquide et permet de limiter la polarisation des dépôts. Ainsi, la densité de courant maximale applicable est accrue et la cyclabilité est améliorée en électrolyte solide. En ce qui concerne les microbatteries Li-ion, le remplacement de l'électrode négative de lithium par du silicium affecte seulement leur potentiel de fonctionnement ce qui peut, en partie, être compensé par un équilibrage adéquat de la capacité des deux électrodes. Dans certaines conditions, une capacité de  $50 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  stable sur plus de 1000 cycles a pu être obtenue. Finalement, les caractéristiques des microbatteries (capacité, tenue en courant) évoluent peu après le solder-reflow bien que l'encapsulation soit à l'origine d'une détérioration de la cyclabilité.

Enfin, afin de valider un éventuel transfert de technologie, des couches minces ont été préparées à partir d'une cible industrielle de  $\text{LiTiS}_2$ . Ces dernières présentent des performances très intéressantes en microbatterie Li-métal. Elles sont notamment caractérisées par une excellente cyclabilité et une polarisation extrêmement faible même à densité de courant élevée.

## Références

- [1] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, and A. Levasseur, "Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance," *Solid State Ionics*, vol. 186, no. 1, pp. 29–36, 2011.
- [2] M. H. Lindic, "Etude des mécanismes d'insertion du lithium dans les couches minces amorphes d'oxysulfures de titane pour une utilisation dans les microbatteries au lithium," Thèse, Université Bordeaux I, 2003.
- [3] C. Barchasz, "Développement d'accumulateurs lithium/soufre," Thèse, Université de Grenoble, 2011.
- [4] C. Ho, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, "Application of a-c techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, no. 2, pp. 343–350, 1980.
- [5] V.-P. Phan, "Etude et développement de couches minces de type  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  pour une utilisation comme électrode négative dans des microbatteries Li-ion," Thèse, Université Bordeaux I, 2010.
- [6] M. N. Obrovac and L. Christensen, "Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 5, pp. A93–A96, 2004.
- [7] M. Ulldemolins, F. L. Cras, and B. Pecquenard, "Memory effect highlighting in silicon anodes for high energy density lithium-ion batteries," *Electrochemistry Communications*, vol. 27, pp. 22–25, 2013.
- [8] V. P. Phan, B. Pecquenard, and F. Le Cras, "High-performance all-solid-state cells fabricated with silicon electrodes," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 12, pp. 2580–2584, 2012.
- [9] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, and A. Levasseur, "Thorough study of the local structure of LiPON thin films to better understand the influence of a solder-reflow type thermal treatment on their performances," *Solid State Ionics*, vol. 206, pp. 72–77, 2012.



## Conclusion générale

---



Depuis quelques années, il existe un intérêt croissant pour les microsources d'énergies et en particulier pour les microbatteries au lithium. Aujourd'hui, les microbatteries sont dans une phase de pré-industrialisation, certains industriels (notamment des start-ups américaines) les commercialisent déjà à petite échelle alors que d'autres acteurs (STMicroelectronics) s'engagent pleinement sur le sujet via des projets de recherche et développement. Afin de pouvoir considérer les microbatteries comme n'importe quel composant électronique et envisager leur intégration dans des dispositifs de microélectronique, il est impératif que ces dernières soient compatibles avec le solder-reflow qui implique un passage à 260°C pendant quelques secondes. Or, ce n'est pas le cas de la plupart des réalisations qui ont vu le jour jusqu'à maintenant et qui utilisent à l'électrode négative du lithium métallique dont la température de fusion est de 181°C.

Cette thèse tripartite a été réalisée en collaboration entre STMicroelectronics (Tours), le CNRS (ICMCB) et le CEA (LITEN). Bénéficiant d'un financement CIFRE, elle avait pour objectif de répondre à la demande de l'industriel qui souhaite commercialiser des microbatteries compatibles avec le procédé de solder-reflow. Pour cela, nous avons fait le choix d'envisager la réalisation de microbatteries Li-ion en nous intéressant à la préparation d'électrodes lithiées compatibles avec cette technologie. Le cahier des charges imposé par l'industriel a guidé notre choix de matériau d'électrode vers un oxysulfure de titane lithié. Nous avons mis au point au cours de cette étude un procédé en une seule étape de dépôt qui a fait l'objet d'une demande de brevet. Nous avons tout d'abord effectué la synthèse de sulfures de titane lithiés à l'état massif, puis avons préparé des couches minces par pulvérisation cathodique de ces matériaux massifs et enfin avons effectué une caractérisation physico-chimique et électrochimique de ces dépôts.

Dans un premier temps, notre nouveau procédé de réalisation de couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  consistant à pulvériser le matériau lithié à l'état massif, nous nous sommes intéressés aux différentes méthodes de synthèse d'oxysulfures lithiés décrites dans la littérature qui sont basées sur le principe d'insertion du lithium dans  $\text{TiS}_2$  ou  $\text{TiS}_3$ . A partir de ces informations, nous avons sélectionné deux techniques et avons synthétisé deux compositions différentes pour chaque technique. La première, qui fait intervenir une réaction en solution (voie liquide), a été employée pour préparer les matériaux  $\text{LiTiS}_2$  et «  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  ». De même, la seconde a également permis d'obtenir deux compositions plus ou moins riches en lithium par réaction à l'état solide (voie solide). Cependant, si les caractérisations physico-chimiques des produits obtenus ont montré qu'il est possible de préparer une composition identique par des méthodes différentes (e.g.  $\text{LiTiS}_2$ ), les caractéristiques des matériaux restent influencées par le procédé de synthèse. Par exemple,  $\text{LiTiS}_2$  a pu être synthétisé par réaction de  $\text{TiS}_2$  avec le n-BuLi mais aussi par réaction entre les réactifs  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  et Ti à haute température. Le matériau obtenu par voie liquide est pur, bien cristallisé avec la présence unique de la phase 1T- $\text{LiTiS}_2$ . En revanche, la réaction à l'état solide conduit à un mélange (1T et 3R- $\text{LiTiS}_2$  +  $\epsilon$  Ti) moins bien cristallisé. En ce qui concerne les compositions dont la teneur en lithium est plus riche que celle de  $\text{LiTiS}_2$ , la synthèse de «  $\text{Li}_3\text{TiS}_3$  » par voie liquide semble possible mais n'a pas pu être réalisée dans le cas présent, le  $\text{TiS}_3$  commercial étant en réalité un mélange de plusieurs composés. De plus, il est apparu difficile de préparer les 15 grammes nécessaires à la réalisation d'une cible de pulvérisation, par conséquent nous n'avons pas poursuivi les investigations sur ce dernier. En revanche, par voie solide, si la phase «  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$  » n'a pas été obtenue par réaction entre  $\text{TiS}_2$  et  $\text{Li}_2\text{S}$ , ce procédé facilement

industrialisable permet la préparation d'un mélange de composés ( $1T$  et  $3R-Li_xTiS_2 + Li_2S$ ) dont le rapport  $Li/Ti$  est voisin de 2.

Dans un deuxième temps, trois types de cibles lithiées, moyennement denses ont été préparées. Ces dernières sont mises en forme par pressage à froid de poudre et plusieurs étapes supplémentaires sont nécessaires ou non en fonction du procédé de synthèse du matériau lithié (voie liquide ou solide) mais aussi de leur composition ( $LiTiS_2$  ou «  $Li_2TiS_3$  »). A partir de ces trois types de cibles, des couches minces de  $Li_xTiO_yS_z$  ont été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. Dans les conditions standards de dépôts qui ont été choisies, la composition chimique des films minces de  $Li_xTiO_yS_z$  dépend directement de celle de la cible utilisée. Ainsi, les dépôts les plus riches en lithium et en soufre sont logiquement obtenus à partir d'une cible de composition «  $Li_2TiS_3$  ». En revanche, quelle que soit la nature de la cible, les conditions de dépôts définies permettent d'obtenir des couches peu cristallisées, denses et sans structuration particulière. De plus, il existe une influence de la durée d'utilisation des cibles sur la composition chimique des dépôts. Pour toutes les cibles, une vingtaine d'heures de pulvérisation est nécessaire pour obtenir des couches de composition invariable, dont la teneur en lithium et en soufre est maximale. Ce comportement a été attribué d'une part, à la nature des cibles qui sont pour certaines constituées d'un mélange de matériaux et d'autre part, à une probable diffusion du lithium et du soufre vers la surface des cibles durant leur pulvérisation. Par ailleurs, l'influence d'un paramètre de dépôt tel que la pression totale a également été mis en avant. Il permet de modifier la composition chimique des couches minces en les enrichissant notamment en lithium lorsqu'elles sont déposées à faible pression. En revanche, le débit du gaz de décharge (argon) n'a pas d'influence sur cette caractéristique. Enfin, la reproductibilité de synthèse des couches minces d'oxysulfures de titane lithiés a été confirmée par l'élaboration et la caractérisation, pour chaque type de cible, de nouveaux films minces à partir de nouvelles cibles.

Dans un troisième temps et pour finaliser notre étude, nous nous sommes intéressés aux performances électrochimiques des couches minces de  $Li_xTiO_yS_z$ . Tout d'abord ces dernières ont été caractérisées en électrolyte liquide par l'intermédiaire de cyclages en piles bouton en utilisant une électrode négative de lithium. Cette configuration nous a permis d'étudier à la fois les mécanismes d'oxydo-réduction se produisant lors de l'insertion/désinsertion du lithium mais aussi d'évaluer l'influence de la composition des dépôts et de leur épaisseur sur leur comportement en cyclage. Les premières analyses ont mis en évidence l'implication du soufre et plus particulièrement des paires disulfures dans les processus d'oxydo-réduction se produisant au-dessus de 2 V vs.  $Li^+/Li$  alors que le titane est lui responsable de phénomènes observés à plus bas potentiel. Ainsi, dans le domaine [1,5-3,2 V vs.  $Li^+/Li$ ], plus les couches minces sont riches en soufre, plus leur capacité en 1<sup>ère</sup> décharge est élevée. De même, la teneur en lithium des dépôts est directement reliée à leur capacité en 1<sup>ère</sup> charge. Ainsi, en fonction de la cible de pulvérisation utilisée pour préparer les dépôts, leur capacité est plus ou moins élevée. Par ailleurs, la composition des films joue également un rôle sur leur comportement en cyclage galvanostatique. Leur cyclabilité à forte densité de courant est d'autant plus stable que les couches ne sont pas trop riches en soufre car il semble être à l'origine d'une augmentation importante de la polarisation constatée pour certains dépôts. Cette évolution est amplifiée lorsque l'épaisseur des couches est doublée passant de 500 nm à 1  $\mu m$  environ. Par

ailleurs, les caractérisations en électrolyte liquide ont permis de confirmer l'influence de la durée d'utilisation des cibles et de la pression totale de dépôt sur la composition chimique de ces derniers. Enfin, les caractérisations électrochimiques en électrolyte liquide ont validé la reproductibilité de synthèse des différentes couches minces à partir de nouvelles cibles et ont également démontré l'effet limité d'un traitement thermique sur leurs performances.

Par la suite, les couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  ont été étudiées en électrolyte solide par l'intermédiaire de la réalisation de microbatteries en configuration Li-métal et Li-ion. Le passage à un empilement tout solide entraîne la disparition de certains phénomènes liés au cyclage en électrolyte liquide (présence d'une SEI et dissolution des films) et permet de limiter la polarisation des dépôts. Ainsi, la densité de courant maximale applicable est accrue et la cyclabilité est améliorée en électrolyte solide. En ce qui concerne les microbatteries Li-ion, le remplacement de l'électrode négative de lithium par du silicium affecte seulement leur potentiel de fonctionnement ce qui peut, en partie, être compensé par un équilibrage adéquat de la capacité des deux électrodes. Dans certaines conditions, une capacité de  $50 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  stable sur plus de 1000 cycles a pu être obtenue. Finalement, les caractéristiques des microbatteries évoluent peu après le solder-reflow, ce qui confirme l'intérêt des couches de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  pour l'application visée.

Enfin, afin de valider un éventuel transfert de technologie et pour clôturer notre étude, des couches minces ont été préparées à partir d'une cible industrielle de  $\text{LiTiS}_2$ . Ces dernières présentent des performances très intéressantes en microbatterie Li-métal. Elles sont notamment caractérisées par une excellente cyclabilité et une polarisation extrêmement faible, même à densité de courant élevée. Ces résultats constituent une première étape de validation pour l'industrialisation du procédé de synthèse de couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ . Par la suite, il s'agira de réaliser des cibles de plus grand diamètre (6'' puis 12'') afin de poursuivre les investigations au CEA-LITEN et de passer à une étape de réalisation semi-industrielle de microbatteries comportant des dépôts d'oxysulfures de titane lithiés préparés selon notre procédé.





## **Résumé :**

Le développement à grande échelle des microbatteries pour des applications diverses comme l'alimentation de secours de certains composants électroniques dans les téléphones portables nécessite une compatibilité avec le procédé de solder-reflow employé dans le domaine de la microélectronique. Dans ce contexte, cette étude porte sur la mise au point d'un nouveau procédé de réalisation de couches minces d'oxysulfures de titane lithiés ( $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ ) pour une utilisation en tant qu'électrode positive dans une microbatterie Li-ion. Tout d'abord ce travail a débuté par la synthèse et la caractérisation de plusieurs compositions de sulfures de titane lithiés à l'état massif par réaction en solution de  $\text{TiS}_2$  ou  $\text{TiS}_3$  avec le n-butyllithium mais aussi par réaction à l'état solide à haute température entre les précurseurs  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  et Ti. Par la suite, des couches minces de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  ont été déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron de cibles réalisées à partir des matériaux lithiés à l'état massif. La composition chimique de ces dépôts dépend de celle de la cible utilisée ce qui permet d'obtenir des couches plus ou moins riches en lithium et en soufre. En revanche, elles sont toutes très mal cristallisées, denses et elles ne présentent pas de structuration particulière. Enfin, les caractérisations électrochimiques des dépôts de  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ , à la fois en électrolyte liquide et solide, ont permis de mettre en évidence une corrélation entre leur composition chimique et leur comportement électrochimique. Globalement, ces dernières sont performantes, compatibles avec le solder-reflow et donc tout à fait intéressante pour l'application.

## **Mots clés :**

- Couches minces
- Pulvérisation cathodique RF
- Cyclages galvanostatiques
- Oxysulfures de titane lithiés
- Microbatteries lithium-ion
- Solder-reflow

---

**Title :** Lithiated positive electrodes of titanium oxysulfides for Li-ion microbatteries

## **Abstract :**

Large-scale development of microbatteries for various applications such as back-up power sources for cell phone electronic components needs suitability with reflowing process that is often used in microelectronics. Here we report on the development of a new realization process to produce lithiated titanium oxysulfides ( $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$ ) thin films for use as positive electrode in Li-ion microbatteries. First of all, this work began with synthesis and characterization of several lithiated titanium sulfides compounds prepared by reaction between  $\text{TiS}_2$  or  $\text{TiS}_3$  with n-butyllithium but also by solid state reaction at high temperature between  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  and Ti. Then,  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  thin films were sputtered by magnetron effect radio-frequency sputtering from targets made of lithiated materials previously synthesized. The chemical composition of those films depends on the target one and allows obtaining thin films with different lithium and sulfur contents. In contrast, they are all amorphous, dense and they don't have a morphological structuration. Finally, electrochemical characterizations of thin films, both in liquid and solid electrolyte, have highlighted a correlation between their chemical composition and their electrochemical behavior. Taken as a whole,  $\text{Li}_x\text{TiO}_y\text{S}_z$  thin films are powerful, suitable with reflowing process and thus very interesting for the application.

## **Keywords :**

- Thin films
- RF sputtering
- Galvanostatic cycling
- Lithiated titanium oxysulfides
- Lithium-ion microbatteries
- Solder-reflow