

Etude des propriétés d'électrolytes solides et d'interfaces dans les microbatteries tout solide : Cas du LiPON et des électrolytes soufrés

Pierrick Morin

► To cite this version:

Pierrick Morin. Etude des propriétés d'électrolytes solides et d'interfaces dans les microbatteries tout solide : Cas du LiPON et des électrolytes soufrés. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI003 . tel-02148248

HAL Id: tel-02148248 https://theses.hal.science/tel-02148248

Submitted on 5 Jun2019

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.

Communauté **UNIVERSITÉ Grenoble Alpes**

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie (2MGE) Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Pierrick MORIN

Thèse dirigée par **Renaud BOUCHET**, Professeur, Grenoble INP, et co-encadrée par Lucie LE VAN-JODIN et Anass BENAYAD, Ingénieurs de recherche, CEA Grenoble.

préparée au sein du Laboratoire Microbatteries Embarquées (CEA) et du Laboratoire d'Électrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) dans l'École Doctorale Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production (I-MEP2)

Etude des propriétés d'électrolytes solides et d'interfaces dans les microbatteries tout solide : Cas du LiPON et des électrolytes soufrés

Study of the solid-state electrolytes and interface properties in all-solid-state microbatteries: Case of LiPON and sulfide electrolytes

Thèse soutenue publiquement le 24 janvier 2019, devant le jury composé de :

Madame Fannie ALLOIN Directrice de recherche, Université Grenoble-Alpes, Présidente Monsieur Sylvain FRANGER Professeur, Université Paris-Sud, Rapporteur Monsieur Rémi DEDRYVERE Professeur, Université de Pau, Rapporteur Madame Delphine GUY-BOUYSSOU Ingénieure de recherche, STMicroelectronics, Invitée Monsieur Claude DELMAS Directeur de Recherche Emérite, ICMCB Bordeaux, Invité Monsieur Renaud BOUCHET Professeur, Grenoble INP, Directeur de thèse Madame Lucie LE VAN-JODIN Ingénieure de recherche, CEA - Grenoble, Co-encadrante de thèse Monsieur Anass BENAYAD Ingénieur de recherche, CEA - Grenoble, Co-encadrant de thèse





Thèse effectuée au sein du Laboratoire Microbatteries Embarquées (LMBE) - CEA LETI

17 rue des Martyrs 38054 GRENOBLE Cedex France



et du Laboratoire d'Électrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) - UMR 5279

> 1130 rue de la piscine 38402 SAINT MARTIN d'HÈRES Cedex France

«Nove sed non nova : la manière est nouvelle, mais non la matière. Citation que j'ai jamais pu replacer correctement dans une conversation.»

[François Rollin, Kaamelott Livre V]

À mon grand-père Michel.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en grande partie au sein du Laboratoire Microbatteries Embarquées du CEA de Grenoble, mais également au sein du groupe "Matériaux, Interfaces et Électrochimie" du LEPMI. Je tenais donc à remercier en premier lieu les directeurs respectifs de ces laboratoires, MM. Raphaël Salot et Jean-Claude Leprêtre, pour leur accueil pendant ces trois années.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté mon invitation à juger ce travail : Mme Fannie Alloin, présidente de ce jury ainsi que MM. Rémi Dedryvere et Sylvain Franger qui ont accepté d'être les raporteurs de ce manuscrit, et pour leurs remarques avisées sur ce travail. Je tiens également à remercier Mme Delphine Guy-Bouyssou et M. Claude Delmas qui me font l'honneur de leur participation à ce jury de thèse.

Ce travail n'aurait été possible sans mes encadrants. Je remercie donc chaleureusement Mme Lucie Le Van-Jodin de m'avoir fait confiance dès le début de ce projet et pour son accompagnement au cours de ces trois ans, ainsi que M. Anass Benayad pour son expertise et ses nombreux conseils sur les analyses XPS. J'adresse également ma plus profonde gratitude à M. Renaud Bouchet qui a accepté de diriger cette thèse, pour ses nombreux conseils scientifiques et son aide précieuse lors de ces trois années. Je n'aurais pu mener cette thèse à bien si ces personnes ne m'avaient pas épaulé et guidé dans les périodes de doute.

Je tenais également à remercier tout le personnel du LMBE et du LEPMI que j'ai pu rencontrer, pour leur aide technique et scientifique ainsi que pour leur sympathie à mon égard. J'ai notamment une pensée toute particulière pour M. Jean-Marc Boissel, pour la grande aide qu'il m'a apportée avec les bâtis de pulvérisation parfois capricieux. Je remercie également toutes les personnes du CEA qui m'ont apporté leur aide pour la caractérisation de mes différents matériaux et échantillon, en particulier M. Frédéric Sabary pour les analyses RBS-NRA, MM. Jean-Paul Barnes et François Pierre pour les analyses ToF-SIMS, M. Constantin Mattei pour m'avoir formé au microscope électronique ainsi que M. Eamon McDermott pour les calculs *ab initio*. Mes remerciements vont également à MM. Stéphane Coindeau et Thierry Encinas du SIMaP pour avoir effectué les quelques analyses DRX dont j'avais besoin.

J'adresse mes plus vifs remerciement à tous les thésards, post-docs et stagiaires que j'ai pu croiser au CEA et au LEPMI pendant ces trois ans, pour leur amitié et tous les excellents moments passés ensemble. J'adresse notamment une mention spéciale à mes deux compagnons de bureau, MM. Séverin Larfaillou et Loic Baggetto, pour leur expertise scientifique et les réponses qu'ils ont pu apporter à mes (nombreuses) questions. Je pense également aux deux thésards du LMBE qui ont croisé ma route, ma prédecesseure Mme Giulia Piana et mon successeur M. Valentin Sallaz pour leur gentillesse et les nombreuses discussions scientifiques ou non que nous avons partagé. Bien sûr, je tiens à remercier tout particulièrement les excellents amis que j'ai rencontrés à Grenoble, grâce à cette thèse, la musique ou la photographie et qui ont rendu ces trois années inoubliables. Un grand merci notamment à Manon pour les fabuleux moments passés en sa compagnie (et les Bubble Tea), Vincent et Florie pour toutes les discussions artistiques passionnées, Tristan pour les parties de 7Wonders et les jeux de rôle, Marc pour sa générosité exceptionnelle ainsi que Milène pour le soutien mutuel dans la dure épreuve qu'est le doctorat. J'ai également une pensée toute particulière envers mes deux "muses" et amies, Lily et Lily (ça ne s'invente pas), pour tous les moments et projets photographiques passés et à venir.

Un grand merci à toute ma famille, en particulier mes parents Eric et Isabelle et ma sœur Amélie, qui m'ont soutenu au quotidien et accordé leur confiance depuis de nombreuses années. J'ai une pensée émue à mon grand-père Michel, bricoleur invétéré, qui nous a quitté il y a quelques mois et à qui je dédie ce manuscrit.

Enfin, je ne saurais terminer ces remerciements sans adresser ma plus profonde reconnaissance à Lizzy, pour sa patience et son soutien sans faille pendant ces trois années de thèse.

Table des matières

Introduction Générale

1 Étude bibliographique

1	

3

	1.1	Les microbatteries tout-solide rechargeables au lithium	4
		1.1.1 Généralités sur les accumulateurs au lithium	4
		1.1.2 Caractéristiques techniques d'une microbatterie et contexte économique	5
	1.2	Les différents matériaux présents dans les microbatteries	10
		1.2.1 Les matériaux d'électrode	10
		1.2.1.1 L'électrode négative	10
		1.2.1.2 L'électrode positive et cas particulier de $LiCoO_2$	11
		1.2.2 L'électrolyte solide au cœur du système	16
		1.2.2.1 Généralités sur les électrolytes solides en couches minces	16
		1.2.2.2 Le LiPON : la référence des électrolytes solides en couche mince	17
		1.2.2.3 Les méthodes d'optimisation des propriétés du LiPON	21
	1.3	L'attrait des composés soufrés comme électrolytes solides	24
		1.3.1 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$: un électrolyte solide prometteur	24
		1.3.2 Dopage du LiPON par ajout de soufre	30
	1.4	Phénomènes de dégradation aux interfaces solide-solide	34
		1.4.1 Généralités sur les phénomènes de dégradation aux interfaces	34
		1.4.2 L'interface électrolyte/électrode négative	35
		1.4.3 L'interface électrolyte/électrode positive	37
	1.5	Conclusion : inscription du sujet de thèse dans l'état de l'art	41
2	Étu	de des propriétés électrochimiques et structurelles du LiPON	43
	2.1	Fabrication des couches minces de LiPON et des systèmes électrochimiques	44

2.1.1 Dépôts	de couches minces de LiPON par	pulvérisation	cathodique	44
2.1.2 Systèm	es électrochimiques			45
2.1.3 Morph	ologie et épaisseur des couches-min	ces déposées .		45

	2.2	Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques du LiPON 2.2.1 Conductivité ionique, permittivité relative et énergie d'activation	48 48
		2.2.2 Conductivité électronique	52
		2.2.3 Propriétés de transport ionique dans la couche d'électrolyte	53
		2.2.4 Composition chimique et structures électroniques	58
	2.3	Influence de la pression partielle d'azote sur les propriétés du LiPON	64
		2.3.1 Influence du taux d'azote sur les propriétés électriques du LiPON	64
		2.3.2 Evolution de la structure électronique du LiPON avec le taux d'azote	67
		2.3.2.1 Analyse XPS des niveaux de cœur des éléments constitutifs du LiPON2.3.2.2 Analyse XPS de la bande de valence et couplage aux calculs <i>ab initio</i>	68 75
	2.4	Modification des propriétés du LiPON par pulvérisation d'une cible surlithiée	81
		2.4.1 Comparaison des propriétés électriques des LiPON standard et surlithié	81
		2.4.2 Structure chimique des LiPON standard et surlithie	83
	2.5	Conclusion et perspectives	87
3	Étuc	le et développement d'un nouvel électrolyte solide soufré	89
	3.1	$Li_2S-P_2S_5$: un matériau soufré prometteur mais difficile à déposer	90
		3.1.1 Procédé de dépôt de couches minces $Li_2S-P_2S_5$	90
		3.1.2 Propriétés électriques des couches minces déposées	94
		3.1.3 Composition et structure electronique des materiaux synthetises	96
		3.1.3.1 Influence de la puissance de dépôt sur la structure des couches minces \dots	96 97
	3.2	Incorporation de soufre dans le LiPON par plasma réactif	102
		3.2.1 Depois LiFONS par purvensation d'une cible Li ₃ FO ₄ sous une atmosphere N _a /H _a S	109
		3.2.2 Influence de l'ajout de soufre sur les propriétés électriques du LiPONS	102
		3.2.3 Etude de la structure électroniques des couches de LiPONS déposées	109
	3.3	Développement d'un électrolyte LiPOS aux propriétés électriques améliorées 3.3.1 Dépôts LiPOS par pulvérisation d'une cible Li ₃ PO ₄ sous une atmosphère	117
		Ar/H ₂ S	110
		3.3.3 Etude de la composition et structure électroniques des couches de LiPOS	119
		déposées	199
		3.3.4 Intégration d'électrolyte LiPOS dans une microbatterie complète	122 129
	3.4	Conclusions et perspectives	134
4	Étuc	de de l'interface LiCoO ₂ /LiPON 1	135
	4.1	Description des systèmes étudiés	136

4.2	Évolution de la diffusion du Lithium dans diverses structures LiCoO ₂ /LiPON 14 4.2.1 Principe de la Titration Galvanostatique Intermittente	41 41
	diffusion	44
	4.2.2.1 Système de référence : $LiCoO_2$ en électrolyte liquide	44
	4.2.2.2 Comparaison des différents systèmes étudiés	50
4.3	Influence du taux de lithiation sur la résistance de transfert de charge 15	55
	4.3.1 Le phénomène de transfert de charges à l'interface LCO/électrolyte 15	55
	4.3.2 Cas des systèmes A et B : $LiCoO_2$ seul ou avec une fine couche de $LiPON \dots 15$	56
	4.3.3 Cas des systèmes C et D avec une couche de LiPON épaisse en cellule liquide	
	ou tout-solide	59
4.4	Étude de l'interface LiCoO ₂ /LiPON par XPS $\dots \dots \dots$	63
	4.4.1 Analyses XPS post mortem de l'interface $LiCoO_2/LiPON16$	63
	4.4.2 Dépôts et analyses XPS <i>in situ</i> de LiPON sur $\text{LiCoO}_2 \dots \dots$	70
	4.4.2.1 Protocole expérimental	71
	4.4.2.2 Premiers résultats et discussions17	72
4.5	Conclusion et perspectives	75
Conclus	sion Générale 17	77
A Dép	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18	31
A Dép A.1	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique 18	81 81
 A Dép A.1 A.2 	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique 18 La pulvérisation cathodique radiofréquence 18	81 81 83
 A Dép A.1 A.2 A.3 	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique 18 La pulvérisation cathodique radiofréquence 18 Pulvérisation par magnétron 18	81 81 83 84
 A Dép A.1 A.2 A.3 A.4 	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique 18 La pulvérisation cathodique radiofréquence 18 Pulvérisation par magnétron 18 La pulvérisation en atmosphère réactive 18	81 81 83 84 85
 A Dép A.1 A.2 A.3 A.4 B La S 	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique 18 La pulvérisation cathodique radiofréquence 18 Pulvérisation par magnétron 18 La pulvérisation en atmosphère réactive 18 Opectroscopie d'Impédance Électrochimique 18	 81 83 84 85 87
 A Dép A.1 A.2 A.3 A.4 B La S B.1 	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique	 81 83 84 85 87 87
 A Dép A.1 A.2 A.3 A.4 B La S B.1 B.2 	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique 18 La pulvérisation cathodique radiofréquence 18 Pulvérisation par magnétron 18 La pulvérisation en atmosphère réactive 18 Opectroscopie d'Impédance Électrochimique 18 Principe général 18 Modélisation des spectres expérimentaux 18	 81 83 84 85 87 87 89
 A Dép A.1 A.2 A.3 A.4 B La S B.1 B.2 	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique 18 La pulvérisation cathodique radiofréquence 18 Pulvérisation par magnétron 18 La pulvérisation en atmosphère réactive 18 Pectroscopie d'Impédance Électrochimique 18 Principe général 18 Modélisation des spectres expérimentaux 18 B.2.1 Méthodologie de la modélisation 18	 81 83 83 84 85 87 87 87 89 89 89
 A Dép A.1 A.2 A.3 A.4 B La S B.1 B.2 	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique	 81 83 84 85 87 87 89 90
 A Dép A.1 A.2 A.3 A.4 B La S B.1 B.2 	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique 18 La pulvérisation cathodique radiofréquence 18 Pulvérisation par magnétron 18 La pulvérisation en atmosphère réactive 18 Pectroscopie d'Impédance Électrochimique 18 Principe général 18 Modélisation des spectres expérimentaux 18 B.2.1 Méthodologie de la modélisation 18 B.2.2 Les différents éléments de modélisation d'une microbatterie 19 B.2.3 Circuits équivalents de systèmes MEM et de microbatteries complètes 19	 81 83 84 85 87 87 89 90 93
 A Dép A.1 A.2 A.3 A.4 B La S B.1 B.2 C La S 	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique 18 La pulvérisation cathodique radiofréquence 18 Pulvérisation par magnétron 18 La pulvérisation en atmosphère réactive 18 Spectroscopie d'Impédance Électrochimique 18 Principe général 18 Modélisation des spectres expérimentaux 18 B.2.1 Méthodologie de la modélisation 18 B.2.2 Les différents éléments de modélisation d'une microbatterie 19 B.2.3 Circuits équivalents de systèmes MEM et de microbatteries complètes 19 Spectroscopie Photoélectronique à Rayons X (XPS) 19	 81 83 84 85 87 87 89 90 93 97
 A Dép A.1 A.2 A.3 A.4 B La S B.1 B.2 C La S C.1 	ôts de couches minces par pulvérisation cathodique 18 Principe général de la pulvérisation cathodique 18 La pulvérisation cathodique radiofréquence 18 Pulvérisation par magnétron 18 La pulvérisation en atmosphère réactive 18 pectroscopie d'Impédance Électrochimique 18 Principe général 18 Modélisation des spectres expérimentaux 18 B.2.1 Méthodologie de la modélisation 18 B.2.2 Les différents éléments de modélisation d'une microbatterie 19 B.2.3 Circuits équivalents de systèmes MEM et de microbatteries complètes 19 Principe général 19	 81 83 84 85 87 89 90 93 97 97 97

C.3 Intensités des pics et analyses semi-quantitative	201
C.4 Spectromètre et conditions d'analyse	
C.5 Abrasion GCIB	
Bibliographie	205
Liste des figures	215
Liste des tableaux	225

Introduction Générale

Depuis plusieurs décennies, notre quotidien s'est vu bouleversé par l'essor constant des technologies. Informatique, télécommunications, transport, les appareils électroniques sont de plus en plus présents autour de nous et toujours plus performants. Au début des années 1990, la démocratisation de systèmes électroniques mobiles caractérisés par des fonctionnalités accrues, comme les ordinateurs et téléphones portables, s'est confrontée à la problématique du stockage et de l'approvisionnement de l'énergie nécessaire à leur bon fonctionnement. Dans cette optique, les accumulateurs *lithium-ion* ont vu le jour et constituent une des solutions les plus performantes, fiables et sécurisées. À ce jour, les batteries rechargeables *lithium-ion* sont utilisées dans la quasi-totalité des appareils électroniques mobiles, et représentent un marché mondial d'environ 30 milliards US\$ en 2017 [1]. Les prévisions donnent une augmentation de ce marché jusqu'à plus de 100 milliards de dollars en 2025.

Mais l'augmentation des performances des appareils électronique s'est également accompagnée d'une forte diminution de leur taille. Ces dernières années, nous avons vu l'apparition sur le marché de systèmes miniaturisés comme les montres connectées, les cartes bancaires intelligentes ou encore de lunettes de réalité virtuelle. Ces systèmes, considérés il y a encore quelques années comme de la science-fiction, font partie du vaste projet d'"Internet des objets" (IoT, *Internet of Things*), dans lequel de nombreux appareils et capteurs autonomes connectés à Internet nous *aident* dans notre vie quotidienne. Il est donc nécessaire d'adapter les systèmes de stockage de l'énergie à ces dispositifs, et les microbatteries tout solide (en anglais *All-solid-state thin-film batteries*) font partie des solutions les plus intéressantes.

Les microbatteries sont constituées d'un empilement d'une dizaine de matériaux solides sous la forme de couches minces sur un substrat rigide ou flexible suivant l'application visée. L'épaisseur totale est seulement de quelques dizaines de micromètres pour une surface de l'ordre du cm². Ces systèmes ont vu le jour grâce au développement dans les années 1990 d'un électrolyte solide vitreux : le LiPON (Oxynitrure de lithium et phosphore). Depuis, les recherches sur ce type d'accumulateurs rechargeables n'ont cessé d'augmenter et ont représenté en 2017 de plus de 1000 publications scientifiques et presque 50 000 citations (Source : *Web of Science*). Dans ce contexte, plusieurs acteurs industriels se sont lancés dans le développement et la commercialisation des microbatteries. En France, un projet de forte envergure a été lancé entre le CEA et une entreprise phare de la micro-électronique, STMicroelectronics, pour travailler sur cette technologie. C'est dans ce cadre que ce travail de thèse à débuté.

D'un point de vue technique, les microbatteries présentent plusieurs avantages parmi lesquels l'utilisation d'un électrolyte solide, qui limite les problèmes de sécurité des batteries (courts-circuits, fuites d'électrolyte, explosions). Nous pouvons également citer la facilité de mise en œuvre des couches minces à niveau industriel, qui permet d'intégrer les microbatteries directement sur le circuit électronique. Cependant, la capacité et les performances de ces systèmes sont limitées par leurs dimensions mais également par la présence d'une résistance interne importante. Deux origines majeures ont été identifiées pour décrire celle-ci : la résistance liée à la faible conductivité ionique de la couche d'électrolyte solide, ainsi que la résistance apparaissant aux interfaces entre l'électrolyte et les matériaux d'électrodes.

Plusieurs méthodes d'analyse ont été développées au fil des décennies pour caractériser les performances des systèmes électrochimiques, ainsi que les propriétés physico-chimiques des matériaux constitutifs. Parmi ces méthodes, la spectroscopie d'impédance électrochimique est considérée comme une analyse puissante de la réponse électrique d'un système à une perturbation, et permet ainsi de mesurer de façon non destructive les différentes propriétés de transport ionique dans les matériaux et interfaces présents dans les microbatteries. En parallèle, la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X permet d'analyser directement la structure électronique des matériaux en surface ou en volume (par succession d'étapes d'abrasion de la surface), et ainsi de remonter à leur structure chimique. Le couplage systématique de ces deux techniques peut ainsi permettre de faire le lien entre la structure des matériaux et leurs propriétés de transport ionique, et de comprendre ainsi l'origine des différentes résistances internes aux microbatteries.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, au cours duquel nous nous sommes attachés à mieux comprendre les processus physico-chimiques mis en jeu lors du fonctionnement des microbatteries. Nous avons aussi tenté de développer de nouveaux matériaux plus performants et adaptés à la mise en œuvre de couches minces. Ce manuscrit de thèse s'articule donc autour de quatre parties apportant des réponses scientifiques ou technologiques aux différentes problématiques encore rencontrées :

- Le premier chapitre présentera un état de l'art historique et actuel des microbatteries, et mettera en évidence les différentes zones d'ombre.
- Dans un second temps, nous présenteront une étude approfondie des propriétés de transport ionique et de la structure du LiPON, par couplage de différentes méthodes de caractérisation, comme la spectroscopie d'impédance électrochimique et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X.
- Ensuite, les différents travaux de recherche entrepris pour développer un électrolyte solide soufré en couches minces seront présentés dans le chapitre 3. Cette étude se concentrera sur les matériaux de type Li₂S-P₂S₅ et sur l'incorporation de soufre dans le LiPON.
- Enfin, le chapitre 4 sera axé sur l'étude des phénomènes de diffusion et de transfert de charges à l'interface solide/solide entre le LiPON et le matériau d'électrode positive. Nous proposerons également une méthode de caractérisation innovante de cette interface par XPS.

Chapitre

Étude bibliographique

Dans ce premier chapitre, un état de l'art des microbatteries et des différentes problématiques étudiées lors de cette thèse sera dressé. Après une présentation générale de la technologie et des applications des microbatteries, l'historique et les caractéristiques des différents matériaux actifs généralement utilisés dans ces dispositifs seront proposés. Ensuite, plusieurs pistes pour développer un électrolyte solide soufré pour les microbatteries seront exposées de même que les différents phénomènes de dégradation et réaction observés au niveau des interfaces entre les différentes couches minces présentes au sein des microbatteries.

Sommaire

1.1	Les	microba	tteries tout-solide rechargeables au lithium	4
	1.1.1	Générali	tés sur les accumulateurs au lithium	4
	1.1.2	Caracté	ristiques techniques d'une microbatterie et contexte économique	5
1.2	Les	différent	s matériaux présents dans les microbatteries	10
	1.2.1	Les mat	ériaux d'électrode	10
		1.2.1.1	L'électrode négative	10
		1.2.1.2	L'électro de positive et cas particulier de ${\rm LiCoO}_2$	11
	1.2.2	L'électro	olyte solide au cœur du système	16
		1.2.2.1	Généralités sur les électrolytes solides en couches minces $\ldots \ldots \ldots \ldots$	16
		1.2.2.2	Le LiPON : la référence des électrolytes solides en couche mince $\hfill \ldots \hfill \ldots$	17
		1.2.2.3	Les méthodes d'optimisation des propriétés du LiPON	21
1.3	L'at	trait des	composés soufrés comme électrolytes solides	24
	1.3.1	Li_2S-P_2S	S_5 : un électrolyte solide prometteur	24
	1.3.2	Dopage	du LiPON par ajout de soufre	30
1.4	Phé	nomènes	de dégradation aux interfaces solide-solide	34
	1.4.1	Générali	tés sur les phénomènes de dégradation aux interfaces	34
	1.4.2	L'interfa	ce électrolyte/électrode négative	35
	1.4.3	L'interfa	ce électrolyte/électrode positive	37
1.5	Con	clusion :	inscription du sujet de thèse dans l'état de l'art	41

1.1 Les microbatteries tout-solide rechargeables au lithium

1.1.1 Généralités sur les accumulateurs au lithium

Une microbatterie tout-solide en couches minces est un dispositif électrochimique fonctionnant avec exactement le même principe qu'un accumulateur rechargeable au lithium. Elle est ainsi constituée de deux électrodes, positive et négative, séparées par un électrolyte conducteur ionique. Comme pour les accumulateurs conventionnels, on distingue deux catégories : la technologie *Lithium métal*, dont l'électrode négative est une couche de lithium métallique, et la technologie dite *Li-ion*, où le lithium métallique est remplacé par un matériau d'insertion d'ions Li⁺, le lithium n'étant alors présent dans le système que sous sa forme ionique. La figure 1.1 schématise le fonctionnement général de ces deux types d'accumulateurs conventionnels [2].



Figure 1.1 – Représentation schématique du fonctionnement général des accumulateurs *Li-métal* (a) et *Li-ion* (b) [2].

Lors de la charge de l'accumulateur, le matériau hôte constituant l'électrode positive, noté $\langle M \rangle Li_x$, est oxydé et les ions Li se désinsèrent et migrent à travers l'électrolyte jusqu'à l'électrode négative. Les électrons se déplacent entre les deux électrodes à travers le circuit externe. Au niveau de l'électrode négative, les ions lithium sont réduits par recombinaison avec les électrons pour se redéposer sur l'électrode sous forme métallique ou réduire un second matériau hôte, suivant la technologie considérée. Les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu aux électrodes lors de la charge d'un accumulateur *Li-métal* sont ainsi décrites par les équations (1.1) et (1.2). Lors de la décharge du système, les réactions inverses sont observées et les ions lithium migrent à travers l'électrolyte de l'électrode négative jusqu'à l'électrode positive.

Électrode positive :
$$\langle M \rangle Li_x \longrightarrow \langle M \rangle + xLi^+ + xe^-$$
 (1.1)

Électrode négative :
$$Li^+ + e^- \longrightarrow Li_{(s)}$$
 (1.2)

L'avantage principal des accumulateurs au lithium, en comparaison avec d'autres technologies comme Ni-Cd, Ni-MH ou acide-Plomb réside dans la forte densité d'énergie en particulier pour la technologie *Li-métal*, comme le montre la figure 1.2, le lithium étant le métal le plus électropositif (-3,04 V vs. ESH) et le plus léger ($M = 6,94 \text{ g.mol}^{-1}$) de la classification périodique [2]. Seulement, les batteries *Li-métal* classiques, utilisant des électrolytes liquides, se sont rapidement avérées non viables. Les cycles répétés de dissolution et dépôt non homogènes de lithium métalliques sur l'électrode négative mènent à la formation de *dendrites* de lithium, comme illustré sur la figure 1.1. Au bout d'un certain temps d'utilisation, ces dendrites atteignent l'électrode positive, créant ainsi des courts-circuits à l'intérieur du système et causant d'importants problèmes de sécurité (emballement thermique).



Figure 1.2 – Comparaison des densités d'énergie volumétriques et gravimétriques de différentes technologies de batteries [2].

1.1.2 Caractéristiques techniques d'une microbatterie et contexte économique

Le développement des différentes technologies de batteries lors de ces dernières décennies s'est également accompagné d'un fort développement de l'électronique mobile, avec notamment l'apparition des *microsystèmes électromécaniques* (MEMS). Ces systèmes ont permis la fabrication de tous types de capteurs, aux dimensions de plus en plus faibles et aux fonctionnalités toujours plus importantes. Cette course à la miniaturisation des appareils électroniques est notamment visible avec l'apparition sur le marché de divers appareils dont certains exemples sont donnés en figure 1.3 :

- les appareils portables (*wearables*) comme les montres et bracelets connectés ou les écouteurs sans-fil. Même si de nombreuses technologies de ce type utilisent encore des batteries Li-ion classiques ou des piles boutons, leur miniaturisation constante amène à l'utilisation de microaccumulateurs. C'est dans ce cadre que l'entreprise *Central Standard Timing* qui a développé en 2013 une montre bracelet de 0,80 mm d'épaisseur avec un écran à encre électronique [3].
- les cartes à puces intelligentes (Smart Cards) dont quelques banques françaises ont lancé la commercialisation au cours de l'année 2015 [4, 5]. Un mini-écran LCD, alimenté par une microbatterie et situé sur le dos de ces cartes bancaires, permet de changer le cryptogramme nécessaire au paiement d'achats par Internet toutes les heures, sécurisant ainsi les transactions.
- Alors que des lunettes dites de "réalité augmentée" ont déjà vu le jour, certaines études développent des lentilles de contact intelligentes qui permettent d'afficher un écran directement sur l'œil [6].



Figure 1.3 – Exemples d'applications de systèmes électroniques pouvant utiliser des microbatteries :
(a) écouteurs sans-fil [7], (b) montre bracelet digitale [3], (c) carte bancaire intelligente [4], (d) lentille de contact [6].

La forte réduction de la taille des appareils électroniques doit également s'accompagner d'une miniaturisation du stockage de l'énergie dont ils ont besoin. Si l'on reprend l'exemple des cartes à puces, il est nécessaire d'intégrer la source d'énergie au cœur du dispositif, épais de moins d'un millimètre. En parallèle, il s'avère néanmoins que ce type d'électronique mobile a besoin de moins de puissance que les appareils électroniques plus gros comme les ordinateurs et téléphones portables [8]. Comme le montre la figure 1.4, la consommation électrique des microsystèmes (montre électronique, puce RFID, appareils auditifs...) est caractérisée par des puissances allant de quelques dizaines de nanowatts à quelques milliwatts environ, alors que la téléphonie mobile ou les ordinateurs portables consomment des puissances de plusieurs Watts [8]. Ce faible besoin en énergie permet d'utiliser des systèmes de stockage plus petits sans entraver le fonctionnement des appareils électroniques.



Figure 1.4 – Consommation électrique typique pour différents appareils électriques mobiles [8].

Alors que leur fonctionnement général est identique, les microbatteries diffèrent principalement des accumulateurs au lithium conventionnels de par leurs dimensions et leur mise en œuvre. En effet, elles sont constituées d'un empilement de couches minces denses dont l'épaisseur maximale totale est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Tous les matériaux constitutifs de la microbatterie (actifs ou non) sont donc solides et déposés sur un substrat sous forme de couches minces par techniques de dépôt sous vide comme la pulvérisation cathodique ou l'évaporation thermique [8, 9], qui sont des méthodes de synthèse compatibles avec l'industrie microélectronique et favorisent ainsi l'intégration directe des microbatteries sur les circuits électroniques.



Figure 1.5 – Vue schématique éclatée d'une microbatterie, adapté de [10].

Une microbatterie, dont une vue schématique éclatée est donnée en figure 1.5, est généralement constituée des éléments suivants [10, 11] :

- Le substrat est le support sur lequel les différentes couches minces constitutives de la microbatterie sont déposées. Adapté à l'application visée, il peut être une plaque de silicium, de verre ou de céramique, ou un polymère pour les microbatteries flexibles [12]. Dans le cas classique d'un substrat en silicium différentes couches barrières de plusieurs dizaines de nanomètre d'épaisseur sont nécessaires, comme SiO₂ ou Si₃N₄, afin d'isoler électroniquement le substrat et empêcher la diffusion d'atomes de lithium dans le silicium [13].
- Sur ce substrat, une première couche collectrice de courant est déposée. Cette couche métallique (généralement en platine) sert à connecter le système au circuit extérieur. Une couche d'accroche de quelques nanomètres (*e.g.* titane) peut être auparavant déposée pour éviter la délamination du collecteur métallique.
- Les différentes couches actives que sont l'électrode positive, l'électrolyte solide et l'électrode négative, sont ensuite déposées. Ces couches minces sont les seules qui prennent part dans les processus électrochimiques mis en jeu dans le fonctionnement de la microbatterie. Les différents matériaux utilisés et leurs propriétés seront discutés plus en détail ultérieurement.
- Les matériaux actifs étant fortement réactifs avec l'air, notamment dans le cas d'une électrode négative en lithium métallique, il est nécessaire de protéger le système de l'atmosphère ambiante de manière durable par une couche d'encapsulation. Elle est généralement constituée d'un empilement de couches métalliques, ou d'un capot (en verre ou céramique) scellé à l'aide d'une colle polymère [9, 10].

Afin de tester les performances des microbatteries, plusieurs critères peuvent être évalués, comme leur capacité et leur tenue au cyclage. La capacité d'un système électrochimique correspond à la quantité de charges électriques fournies par le système pendant son fonctionnement et dépend fortement des propriétés intrinsèques du matériau d'électrode positive. Dans le cas des microbatteries au lithium métallique, elle est notamment limitée par l'épaisseur du matériau d'électrode positive [9]. Il est possible de la calculer avec l'équation de Faraday :

$$Q = \int_0^t I \,\mathrm{d}t \tag{1.3}$$

qui se simplifie dans le cas de l'application d'un courant constant au sein de la microbatterie :

$$Q = I \times \Delta t \tag{1.4}$$

Avec :

 $\circ Q$: Capacité de la batterie (Ah) $\circ I$: Courant appliqué (A)

 $\circ t : \text{temps (h)}$

Les microbatteries étant constituées de couches minces à géométrie 2D, il est usuel de rapporter cette capacité par unité de surface ou de volume, afin de comparer différents systèmes entre eux. Comme elle est intimement liée au matériau d'électrode positive, la capacité des microbatteries permet de remonter à la concentration en ions lithium insérés ou désinsérés du matériau d'électrode lors du fonctionnement de la batterie (réactions d'oxydo-réduction 1.1 et 1.2) :

$$Q = m_{+} \times \frac{x.F}{3600.z.M_{+}}$$
(1.5)

Avec :

 $\circ m_+$: masse de l'électrode positive (g)

 $\circ~x:$ nombre d'ions/électrons échangés

∘ F : nombre de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)

 $\circ \ z$: valence de l'ion échangé (z=1 dans le cas de Li^+)

• M_+ : masse molaire du matériau d'électrode positive (g.mol⁻¹)

Une microbatterie étant un accumulateur rechargeable, son fonctionnement correspond à une succession de plusieurs cycles de charge et décharge. À chaque cycle, des phénomènes de déperdition du matériau actif et des interfaces peuvent faire diminuer la capacité emmagasinée (ou rendue) par la microbatterie pendant sa charge (ou sa décharge). Cette évolution de la capacité de la microbatterie est caractéristique de sa tenue au cyclage et est fortement impactée par la profondeur de charge et décharge, de la densité de courant appliquée et de la température de fonctionnement du système. Usuellement, un accumulateur électrochimique est considéré comme usagé lorsque sa capacité après un certain nombre de cycles est inférieure à 80% de sa capacité initiale [10]. Or, l'utilisation d'un électrolyte solide permet d'obtenir notamment une grande stabilité des interfaces électrodes/électrolytes et une faible auto-décharge, contrairement aux accumulateurs conventionnels. Les tenues au cyclage des microbatteries sont donc excellentes et peuvent être opérationnelles jusqu'à plusieurs milliers de cycles [14].

Les performances des microbatteries, et plus généralement de tous les accumulateurs électrochimiques, sont également caractérisées par leur tension de fonctionnement [10]. Celle-ci est fixée par les potentiels redox (notés φ) des matériaux d'électrodes positive et négative choisis. Ainsi, la différence de potentiel à l'équilibre (*i.e.* potentiel thermodynamique) lorsque qu'aucun courant ne la traverse, également appelée "tension de circuit ouvert" (OCV, *Open Circuit Voltage*), est définie par la relation :

$$E_{OCV} = \varphi_{+,i=0} - \varphi_{-,i=0} \tag{1.6}$$

 $\operatorname{Avec}\,:\,$

• E_{OCV} : potentiel à l'équilibre (V)

• $\varphi_{+,i=0}$ et $\varphi_{-,i=0}$: potentiels électrochimiques des électrodes positive et négative à courant nul (V)

Lors du fonctionnement de la batterie, la composition et la structure des matériaux d'électrode vont évoluer avec l'insertion et la désinsertion du lithium, notamment dans l'électrode positive dans le cas de l'utilisation d'une couche de lithium métallique en tant qu'électrode négative. Ceci va modifier le potentiel d'équilibre mesuré aux bornes du systèmes. Sous courant, viendront s'ajouter d'autres contributions comme la chute ohmique induite par la résistance interne de la microbatterie et les surtensions d'activation et de concentration des électrodes. Usuellement, les propriétés électriques des matériaux de batteries sont mesurées avec l'aide d'une électrode de référence. Au vu de la géométrie des microbatteries, un montage à trois électrodes est difficile à mettre en œuvre. Il est d'usage de prendre l'électrode négative de lithium métallique comme contre électrode et électrode de référence [10].

Enfin, les performances générales des microbatteries dépendent également d'autres critères comme leur durée de vie calendaire, leur autodécharge ou leur tenue en température, qui ne seront pas étudiées lors de ce travail de thèse.

Alors que la grande majorité des microbatteries sont construites selon ce modèle en deux dimensions, plusieurs études s'intéressent au développement de microbatteries 3D, offrant une surface active beaucoup plus importante. Ces systèmes, dont un exemple est donné en figure 1.6, permettent ainsi d'augmenter leur capacité [15–17].



Figure 1.6 – Schématisation d'une microbatterie tout-solide 3D [17].

1.2 Les différents matériaux présents dans les microbatteries

Le bon choix des trois couches actives (électrodes positive et négative, électrolyte solide) et leur optimisation sont cruciaux pour le bon fonctionnement des microbatteries. Cette partie présente un état de l'art concernant les principaux matériaux utilisés pour les couches actives des microbatteries. Un intérêt particulier sera porté sur LiCoO₂ et le LiPON, utilisés respectivement pour les couches d'électrode positive et d'électrolyte solide et qui servent de matériaux de référence dans ce travail de thèse.

1.2.1 Les matériaux d'électrode

1.2.1.1 L'électrode négative

Dans le cas des microbatteries 2D, l'intérêt particulier pour l'utilisation du lithium métallique en électrode négative est lié à sa capacité spécifique théorique importante (206 µAh.cm⁻².µm⁻¹) et son large potentiel anodique ($E_{Li^+/Li} = -3,05$ V vs. ESH) qui permet d'atteindre des tensions de fonctionnement élevées en fonction du matériau d'électrode positive choisi [9, 11]. De plus, son point de fusion bas (181°C) permet de facilement déposer des couches-minces par évaporation thermique. Alors que d'importants problèmes de sécurité sont rencontrés avec l'utilisation de lithium métallique en accumulateur conventionnel, l'utilisation d'un électrolyte solide dense et vitreux dans les microbatteries empêche la formation des dendrites à l'origine des courts-circuits [18–20].

Cependant, les électrodes négatives en lithium métallique présentent plusieurs inconvénients. Sa forte réactivité à l'air et à l'humidité nécessite de manipuler les systèmes en atmosphère anhydre, et d'encapsuler de façon durable les microbatteries [8]. De plus, au niveau industriel, sa basse température de fusion peut rendre difficile l'intégration directe de la microbatterie sur un circuit électronique dont certaines étapes requièrent des températures supérieures à 200°C (*e.g. Solder reflow*) [21].

Pour contourner ces inconvénients, différents matériaux alternatifs ont été développés, remplaçant le lithium métallique par des matériaux hôtes pouvant insérer et désinsérer des ions lithium, donnant ainsi des microbatteries *Li-ion*. Bien que ces différents matériaux puissent insérer et désinsérer les ions Li⁺ à bas potentiel (inférieur à 1 V vs. Li⁺/Li), la tension de fonctionnement de la microbatterie sera plus faible qu'une microbatterie *Li-métal* avec la même électrode positive. Les matériaux alternatifs les plus communément étudiés sont des alliages métalliques de composition $Li_x M$ (M= Sn, Si, Ge, Al...), dont des couches minces sont facilement réalisables par pulvérisation cathodique ou électrodépôt [9, 22]. Bien que ces matériaux présentent d'excellentes capacités spécifiques théoriques, allant de 268 µAh.cm⁻².µm⁻¹ pour LiAl à 834 µAh.cm⁻².µm⁻¹ dans le cas de Li₁₅Si₄, ces matériaux présentent des variations de volume très importantes lors des processus d'insertion et désinsertion du lithium (*e.g.* plus de 300% dans le cas du silicium), détériorant ainsi la tenue mécanique des microbatteries [22]. Certaines méthodes permettent néanmoins de limiter ce phénomène, comme par exemple le dépôt de multicouches Fe/Si supprimant l'expansion volumique du silicium [23] ou en utilisant un oxynitrure de silicium et d'étain, permettant d'insérer des ions lithium (Li_ySiTON) avec une expansion volumique limitée [14].

Afin d'éliminer une étape complexe du procédé de mise en forme, des microbatteries appelées Li-free ont également été proposées par Neudecker et al. [24]. Elles sont constituées d'une fine couche de cuivre au contact du LiPON, à la place de l'électrode négative. Cette dernière est alors formée in situ lors de la première charge, en déposant électrochimiquement une couche de lithium métallique avec les ions Li⁺ contenus initialement dans le matériau d'électrode positive [10, 24, 25]. À noter que dans ce cas comme dans celui des alliages métalliques, il est nécessaire d'utiliser une électrode positive lithiée, qui apportera au système les ions Li⁺ nécessaires à son fonctionnement.

Dans le cas de ce travail de thèse, l'accent étant mis sur l'électrolyte solide et l'interface formée avec l'électrode positive, l'électrode négative utilisée pour fabriquer des systèmes complets sera uniquement une couche mince de lithium métallique déposée par évaporation thermique.

1.2.1.2 L'électrode positive et cas particulier de $LiCoO_2$

À priori, tous les matériaux d'électrode positive utilisés dans les accumulateurs conventionnels et pouvant être fabriqués sous forme de couches minces peuvent être utilisés comme électrode positive dans les microbatteries. Les conditions suivantes doivent être cependant réunies pour utiliser un matériau comme électrode positive :

- Le composé doit être un matériau "hôte" capable d'insérer et désinsérer les ions lithium de façon réversible.
- Il doit être un bon conducteur ionique, mais également électronique, pour faciliter la recombinaison des ions Li⁺ avec les électrons dans le volume des couches minces.
- Son potentiel électrochimique doit être élevé par rapport au potentiel du couple Li⁺/Li pour obtenir une tension de fonctionnement de la microbatterie suffisant (dépendant de l'application visée).
- Sa mise en forme doit être compatible avec les méthodes de dépôt usuellement utilisées dans la fabrication de microsystèmes, notamment la pulvérisation cathodique.

Historiquement, les premières microbatteries développées comportaient une électrode positive de TiS₂ déposée en phase chimique ("CVD", *Chemical Vapor Deposition*) par réaction entre TiCl₄ et H₂S [26]. Lors du cyclage de la microbatterie (réalisée avec une électrode négative en lithium métallique), l'électrode a pu fournir 40 µAh.cm⁻².µm⁻¹ entre 1,5 et 2,5 V vs. Li⁺/Li (soit environ 80% de la capacité théorique). Le titane réagissant fortement avec l'oxygène, la composition réelle de l'électrode était de la forme TiO_yS_z. Meunier *et al.* ont alors développé une microbatterie à partir d'un dépôt stable d'oxysulfure de titane de composition Ti(OS)₂ [27]. Une forte augmentation de la capacité spécifique a ainsi été observée (90 µAh.cm⁻².µm⁻¹) entre 1 et 3 V vs. Li⁺/Li. En 1995, Bates *et al.* développent une microbatterie en utilisant un oxyde, V_2O_5 , comme électrode positive [28]. Ce matériau a pour particularité d'offrir une forte capacité spécifique théorique (123 µAh.cm⁻².µm⁻¹) grâce à sa capacité à insérer/désinsérer 3 ions lithium par motif V_2O_5 . La faible conduction ionique de V_2O_5 limite cependant le courant maximal applicable à environ 50 µA.cm⁻².

Comme V₂O₅, les oxydes et phosphates de métaux de transition tels que LiMn₂O₄ (abrégé LMO), LiFePO₄ (LFP) ou LiCoO₂ (LCO) sont étudiés comme électrodes positives car ils présentent des structures 2D ou 3D colonnaires favorables à l'insertion du lithium, ainsi que des potentiels vs. Li⁺/Li et des énergies spécifiques élevées, comme le montre la figure 1.7 [9]. Ainsi, des capacités spécifiques de 56, 69 et 67 μ Ah.cm⁻². μ m⁻¹ ont été respectivement mesurées pour les composés LFP, LMO et LCO.



Figure 1.7 – Potentiel vs. Li⁺/Li et énergie spécifique (vs. Li) de différents matériaux d'électrode positive, adapté de [8].

Alors que la structure V_2O_5 peut insérer jusqu'à trois ions lithium, le composé LiCoO₂ ne peut en insérer que 0,5 de façon réversible. Malgré tout, son potentiel élevé (valeur moyenne de 4V vs. Li⁺/Li à la décharge) et sa forte conductivité électronique (environ 10^{-3} S.cm⁻¹ à température ambiante [29]) qui permet de limiter la résistance interne du système, en font un matériau de référence comme électrode positive des microbatteries. La suite de cette partie détaille donc les différentes propriétés structurales et électriques du LCO qui a été utilisé comme électrode positive tout au long de cette thèse.

Propriétés structurales et électriques de LiCoO₂.

Le composé LiCoO₂ est caractérisé par deux structures cristallines, dont l'obtention dépend fortement des conditions de synthèse et de recuit [30]. La première structure, dite "haute température" et notée par la suite HT-LCO, est obtenue avec des températures de synthèse supérieures à 700°C. Elle présente une structure lamellaire appartenant au groupe d'espace R $\bar{3}$ m (figure 1.8a) dans laquelle les atomes Li, Co et O sont arrangés dans une maille hexagonale (de paramètres a = 2,82 Å et c = 14,05 Å) avec une densité théorique de 5,06 g.cm⁻³ [31]. Comme le montre la figure 1.8a, cette configuration favorise l'intercalation des ions lithium entre les feuillets formés par les plans d'octaèdres CoO₆. La seconde structure, dite "basse température" et notée LT-LCO, est obtenue après un recuit entre 400 et 600°C. Cette structure cubique de type spinelle (de type $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$), appartenant au groupe d'espace Fd3m, est caractérisée par des plans d'atomes d'oxygène séparés par une alternance de plans de lithium et cobalt (figure 1.8b). Ces plans montrent également des défauts structuraux, résultat de substitutions d'ions Li⁺ par des ions Co³⁺ et vice-versa. Du point de vue des propriétés électriques, Garcia *et al.* ont montré que le rendement faradique de la phase LT-LCO est beaucoup plus faible que celui obtenu avec la phase HT-LCO (30% après 4 cycles) [32]. C'est donc la phase HT-LCO qui est de fait utilisée dans la grande majorité des systèmes commerciaux, dont les microbatteries.



Figure 1.8 – Représentation spatiale des structures $R\bar{3}m$ (a) et Fd3m (b) du LiCoO₂ [30].

Comme l'expliquent Cho et al., les ions Li⁺ garantissent la cohésion de la structure HT-LCO dont les plans formés par les octaèdres CoO_6 ont tendance à se repousser [33]. En principe, lorsque les ions lithium se désinsèrent de la structure, les plans ioniques se repoussent et le paramètre de maille c augmente (compensé par une diminution du paramètre a). La maille explicitée précédemment est caractéristique d'une phase notée I, de stœchiométrie $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ avec x compris entre 1 et 0.93. Sur cet intervalle, les paramètres de maille de la phase I restent cependant constants. Lorsque la délithiation se poursuit, une seconde phase hexagonale, notée II, apparaît avec de nouveaux paramètres de maille (c plus important). Lorsque x diminue entre 0.93 et 0.75, les deux phases I et II cohabitent. Comme le montre la figure 1.9a, le paramètre de maille de la phase I est stable tandis que celui de la phase II augmente linéairement. En decà de x = 0.75, la phase I disparaît et les paramètres de maille de la phase II continuent d'évoluer tout en gardant une structure hexagonale. Lorsque x atteint la valeur de 0.55, le matériau subit un brusque changement de phase entre la phase hexagonale II et une phase monoclinique qui ne disparaît qu'au-delà de x = 0.45 au profit du retour de la phase II. À partir de ce point, la désinsertion du lithium va induire un déplacement d'ions cobalt dans l'espace interfeuillet et contracter la maille selon l'axe c, modifiant le matériau de manière irréversible et affectant ainsi les performances de l'accumulateur [34].



Figure 1.9 – (a) Variation du paramètre de maille c et diagramme de phase pour la structure de la phase HT-LCO en fonction de x dans Li_xCoO₂; (b) Variation du potentiel vs. Li⁺/Li d'une cellule HT-LCO/Li en fonction de la stœchiométrie Li_xCoO₂ (adapté de [34]).

Le potentiel d'équilibre de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ évoluant avec le taux de lithium inséré, la tension globale des accumulateurs au LCO est caractéristique de la stœchiométrie du matériau d'électrode. L'évolution avec le taux de lithium inséré du potentiel (vs. Li⁺/Li) d'une cellule HT-LCO/Li avec un électrolyte liquide est donnée en figure 1.9b [34]. Dans la fenêtre de potentiel 3 - 4,2 V, trois plateaux (notés a, b et c) significatifs de ces transformations structurales sont visibles. Le plus large (a), correspondant à un potentiel d'environ 3,9 V vs. Li⁺/Li, est caractéristique de la zone de cohabitation des phases hexagonales I et II. Les deux autres plateaux (b et c), visibles à 4,1 et 4,2 V vs. Li⁺/Li respectivement, sont eux caractéristiques des transitions entre la phase hexagonale II et la phase monoclinique.

Ainsi, les modifications structurales irréversibles observées en dessous de x = 0,45 sont la raison pour laquelle il est important de fixer la limite haute du potentiel de fonctionnement à 4,2 V vs. Li⁺/Li. Dans ces conditions, la stœchiométrie de Li_xCoO₂ varie entre x = 0,5 et x = 1, ce qui correspond à une capacité théorique de 137 mAh.g⁻¹ selon l'équation (1.5).

LiCoO₂ dans les microbatteries tout-solide.

Les premières microbatteries tout-solides avec une électrode de LCO ont été développées en 1996 par Wang *et al.* [35] et de nombreuses études se sont depuis penchées sur ces systèmes en proposant diverses méthodes de synthèse comme les dépôts Sol-Gel [36], par spray électrostatique (ESD) [37] ou encore par vapeur chimique (CVD) [38, 39].

Cependant, le dépôt par vapeur physique (PVD) reste la méthode de synthèse la plus adaptée à la fabrication de microbatteries, et donnant des couches minces de $LiCoO_2$ avec les meilleures performances. Les synthèses par pulvérisation cathodique ou par laser pulsé (PLD) sont aujourd'hui les plus utilisées. Dans le cas de la pulvérisation cathodique, dont le principe général est donné en annexe A, les études montrent que les films déposés sont amorphes quelles que soient les conditions de dépôt. Il est donc nécessaire de recuire les substrats sur lesquels ont été déposées les couches minces de LCO à des températures comprises entre 500 et 850°C pendant des durées variables. Liao *et al.* ont notamment montré que la capacité rendu par le film de LCO augmentait fortement avec la température de recuit, passant de 42 μ Ah.cm⁻². μ m⁻¹ avec un recuit à 500°C pendant 2h à 61 μ Ah.cm⁻². μ m⁻¹ avec un recuit à 700°C pendant la même durée [40]. La différence par rapport à la capacité théorique (69 μ Ah.cm⁻². μ m⁻¹) peut être expliquée par une cristallisation non totale de la couche mince dans la structure haute température, mais également par la présente dans un volume donné.

Les études ont également montré que les couches minces de LiCoO₂ pouvaient présenter des orientations cristallines différentes, qui dépendent fortement de la méthode de synthèse, mais également de l'épaisseur des dépôts [41]. En effet, alors que les dépôts fin (<50 nm d'épaisseur) montrent une orientation cristalline préférentielle selon l'axe (003), les dépôts plus épais (>1 µm d'épaisseur) sont orientés préférentiellement suivant les directions (101) et (104). L'influence de l'orientation cristalline des couches minces de LCO sur leurs propriétés électriques a été notamment étudiée par Xie *et al.* qui ont montré que la diffusion des ions lithium dans les plans (104) et (101) était nettement supérieure de 2 voire 3 ordres grandeurs que dans les plans (003) [42]. La diffusion des ions Li⁺ se faisant préférentiellement dans les plans interlamellaires, l'orientation (003) s'avère très défavorable (figure 1.10) [41].



Figure 1.10 – Représentation schématiques des orientations cristallines de $LiCoO_2$ par rapport à la direction de diffusion des ions lithium dans une batterie [41].

De nombreux paramètres ont été étudiées, comme l'influence des conditions de dépôt sur la stœchiométrie des couches minces LCO [43, 44], les contraintes générées [45] ou la modification de la structure cristalline avec la succession des cycles d'insertion et désinsertion du lithium [46]. Ceci ne sera cependant pas détaillées ici, le matériau d'électrode n'étant utilisé dans ce travail de thèse que pour étudier les phénomènes observés à l'interface solide-solide formée avec l'électrolyte. Certaines études ont cependant montré par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) que la désintercalation du lithium s'accompagne d'une oxydation réversible des ions Co^{3+} et O^{2-} dans la structure du matériau d'électrode [47, 48]. Ce point sera discuté dans le chapitre 4.

1.2.2 L'électrolyte solide au cœur du système

1.2.2.1 Généralités sur les électrolytes solides en couches minces

L'électrolyte utilisé dans les microbatteries est généralement sous forme solide, ce qui offre plusieurs avantages par rapport aux électrolytes liquides des systèmes électrochimiques conventionnels [9, 49]: ils permettent d'éviter les problèmes de fuite et de vaporisation d'électrolyte, ou encore de transition de phase à basse température, assurant ainsi une sécurité maximale des microbatteries. Une meilleure résistance mécanique, ainsi qu'une plus grande facilité de miniaturisation sont également permises. Même si certaines réactivités d'interfaces peuvent être observées (c.f. section 1.4), les interfaces solide-solide sont généralement plus stables que les interfaces liquide-solide. Ces avantages permettent ainsi d'obtenir des batteries avec une durée de vie plus importante ainsi qu'un meilleur rendement coulombique [9].

Cependant, malgré ces avantages, l'utilisation d'un électrolyte solide cause une diminution de la densité de puissance des batteries, due à une mobilité des ions Li^+ (*i.e.* une conductivité ionique) plus faible que dans les électrolytes liquides classiques [49].

Comme tout matériau utilisé en tant qu'électrolyte, les électrolytes couches minces doivent remplir certaines conditions nécessaires à leur bon fonctionnement :

- une conductivité ionique élevée, afin d'offrir un transport des ions Li⁺ le plus rapide possible, et minimiser la chute ohmique,
- une conductivité électronique la plus faible possible, obligeant les électrons à se déplacer à travers le circuit extérieur et empêchant ainsi l'autodécharge de la batterie,
- une fenêtre de stabilité électrochimique importante pour ne pas réagir aux potentiels des électrodes et altérer le fonctionnement du système,
- une spécificité des systèmes tout solide est la nécessité d'une bonne stabilité mécanique et chimique au contact des deux électrodes.

De manière générale dans le cas des microbatteries, les électrolytes solides utilisés sont des conducteurs ioniques inorganiques, déposés par des techniques de dépôt en couches minces telles que la pulvérisation cathodique (*cf.* annexe A), le dépôt par impulsion laser (PLD) ou le dépôt par couches atomiques (ALD) [50]. Ces matériaux, généralement amorphes, sont constitués d'une matrice vitreuse à base d'oxydes ou sulfures tels que SiO₂, P₂O₅ ou P₂S₅ et d'un modificateur de réseau, comme Li₂O ou Li₂S, permettant la mobilité des porteurs de charges dans le matériau. On peut également trouver des sels dopants comme LiI ou Li₂SO₄ [9].

Un des premiers électrolytes solides en couches minces de composition B_2O_3 -0.8Li₂O-0.8Li₂SO₄ a été développé au cours des années 1980 dans le cadre des microbatteries à base de TiS₂ et de lithium [27]. Ce matériau présente une conduction ionique à température ambiante de 3×10^{-7} S.cm⁻¹. Mais c'est grâce au développement d'un électrolyte solide novateur au début des années 1990, le LiPON, que les microbatteries ont pu connaître un réel essor [9].

1.2.2.2 Le LiPON : la référence des électrolytes solides en couche mince

En 1987, Unuma *et al.* ont incorporé de l'azote dans des oxydes massifs (par fusion de verres sous flux d'azote) pour former des oxynitrures amorphes comme Li-Si-O-N ou Na-Si-O-N et ont étudié l'influence de cette réaction sur les propriétés chimiques et électriques des matériaux. Ils ont ainsi observé une amélioration des propriétés de transport de ces composés avec l'ajout d'azote dans la structure, grâce à la formation de liaisons covalentes Si-N au sein du réseau vitreux [51].

A partir de ces résultats, l'équipe de J.B. Bates de l'ORNL (*Oak Ridge National Laboratory*, USA) s'est focalisée sur le système Li₂O-SiO₂-P₂O₅ et a déposé des couches minces par pulvérisation cathodique radiofréquence (r.f.) à magnétron d'une cible de Li₃PO₄ (0,75 Li₂O - 0,25 P₂O₅) sous atmosphère Ar :N₂ [52]. Ils observent ainsi que l'augmentation du taux de N₂ dans l'atmosphère de pulvérisation (de 7 à 100%) a un effet bénéfique sur les propriétés électriques des couches minces déposées, la conductivité ionique augmentant et l'énergie d'activation diminuant, tout en gardant une teneur en lithium relativement stable. Le tableau 1.1 résume les propriétés obtenues de ces matériaux, appelés communément LiPON, en fonction du taux d'azote inséré dans le plasma réactif.

Atmosphère	Li/P	$\sigma_{25^{\circ}\mathrm{C}}$	E_a
Ar $:N_2$		$(\mu S/cm)$	(eV)
13:1	3.1	0.39	0.64
4:1	3.4	0.84	0.60
0:1	3.3	2.20	0.56

Tableau 1.1 – Rapports Li/P, conductivités ioniques à 25°C et énergies d'activation de couches minces déposées à partir d'une cible Li_3PO_4 sous différentes atmosphères Ar :N₂ [52].

Le matériau ayant les meilleures performances a été déposé sous azote pur et présente la composition $Li_{3.3}PO_{3.9}N_{0.17}$. Il offre une bonne stabilité au contact de la couche métallique de Lithium et une très faible conductivité électronique (de l'ordre de 10^{-14} S.cm⁻¹) [20]. Grâce à cette découverte les chercheurs de l'ORNL ont pu breveter en 1994 la première microbatterie utilisant le LiPON en tant qu'électrolyte solide, avec une cathode d'oxyde de vanadium V_2O_5 et une anode en lithium métal [18].

Depuis ces travaux, le LiPON est l'électrolyte solide de référence pour les batteries en couches minces, et de nombreuses études ont cherché à améliorer ses performances. Un grand nombre de compositions différentes, du type $\text{Li}_x \text{PO}_y \text{N}_z$ ont ainsi été reportées dans la littérature, avec x compris entre 1.5 et 3.5, y entre 1.9 et 3.8 et z entre 0.1 et 1.3, dont quelques exemples recensés dans le tableau 1.2.

On peut également noter que grâce à sa large fenêtre de stabilité électrochimique, de 0 à 5,5V [20], il a été possible de construire une grande variété de microbatteries, en utilisant des matériaux comme V_2O_5 , Li Mn_2O_4 ou LiCoO₂ comme matériaux d'électrode positive d'un côté et une couche de lithium métallique, Si₃N₄ ou Li_ySiTON (insertion de lithium dans un oxynitrure de silicium et étain) comme électrode négative de l'autre [14, 28, 35, 53].

Composition	$\sigma_{25^{ m oC}} \ (\mu{ m S/cm})$	E_a (eV)	Ref
Li _{3.3} PO _{3.8} N _{0.22}	2,40	$0,\!56$	[18]
Li _{2.9} PO _{3.3} N _{0.46}	$3,\!30$	$0,\!54$	[53]
$Li_{2.971}PO_{1.875}N_{1.250}$	$1,\!67$	$0,\!49$	[54]
$Li_{2.637}PO_{2.810}N_{0.325}$	0,9	N/A	[55]
$Li_{3.0}PO_{2.0}N_{1.2}$	$1,\!8$	$0,\!43$	[56]
$Li_{1.81}PO_{3.30}N_{0.31}$	0,96	$0,\!62$	[57]
$Li_{1.53}PO_{2.23}N_{0.45}$	3.08	$0,\!57$	$\begin{bmatrix} 0 \ \mathbf{l} \end{bmatrix}$
$Li_{2.4}PO_{2.2}N_{0.61}$	1.2	$0,\!55$	[58]

Tableau 1.2 – Exemples de compositions, conductivités ioniques à 25°C et énergies d'activation de divers films de LiPON déposés par PVD.

De nombreuses études cherchent à comprendre l'origine des propriétés de transport des ions Li⁺ dans le LiPON et mettent en évidence la relation linéaire entre l'ajout d'azote dans la structure du matériau et l'augmentation de la conductivité ionique (figure 1.11a). L'explication qui a été la plus soutenue dans la littérature est la formation de deux liaisons différentes entre l'azote et le phosphore, comme l'expliquent B. Fleutot *et al.* (figure 1.11b) [59]. Ce schéma peut cependant être considéré comme simpliste, car il ne tient pas compte de la stœchiométrie du LiPON en lithium.



Figure 1.11 – (a) Evolution de la conductivité ionique du LiPON avec les taux d'azote et Lithium; (b) structures schématiques du LiPON avant et après incorporation d'azote [59].

Par l'analyse XPS (dont le principe est explicité en annexe C) des différents niveaux de cœur des éléments constitutifs du LiPON (Li1s, P2p, O1s et N1s), Fleutot *et al.* ont étudié les différentes structures présentes dans les couches minces de LiPON (figure 1.12) [59, 60]. D'après leurs interprétations, le pic du phosphore comporte deux doublets peu distincts correspondant aux environnements PO_4^{3-} et P-O-P, et le pic de l'oxygène comporte trois singulets bien distincts. Ils les attribuent à de l'oxygène dans les environnements non pontants P=O et Li⁺...⁻O-P et dans l'environnement pontant P-O-P. Ils identifient également deux types d'atomes d'azotes, présents dans un environnement divalent -N= ou trivalent -N<. Cette analyse XPS reste controversée étant donné que la contribution du pic O1s correspondant aux liaisons P-O-P est presque inexistante, en comparaison avec les deux autres contributions. Cependant, on peut remarquer sur le pic P2p que la contribution attribuée au même environnement P-O-P est beaucoup plus importante. Ce point sera discuté en détail dans le chapitre 2.



Figure 1.12 – Niveaux de cœur Li1s, P2p, O1s et N1s d'une analyse XPS de couches minces de $Li_{3.2}PO_{3.0}N_{1.0}$ et identification des différents pics (adapté de [59] et [60]).

Du et Holzwarth ont supposé par calculs *ab initio* que la présence de lacunes d'oxygène dans la structure Li_3PO_4 forme des ponts P-O-P entre deux groupes PO₄ adjacents [61]. L'incorporation d'azote induirait alors la formation de structures P-N-P stabilisées par des lacunes de lithium. En parallèle, la substitution d'un azote dans un groupe phosphate pour former PO₃N stabiliserait les ions Li⁺ interstitiels formés aux voisinage de ces structures.

Par ailleurs, on peut apporter une certaine nuance concernant la relation linéaire entre la conductivité ionique et le taux d'azote (figure 1.11a). En effet, si l'on rapporte les rapports N/P et les conductivités ioniques des films LiPON issus de plusieurs études de la littérature (figure 1.13), on obtient un nuage de points très éclaté. Ainsi, la relation entre le taux d'azote et la conductivité ionique peut être plus difficile à expliquer qu'il n'y parait, ce qui est également soulevé par F. Muñoz [62] pour qui la formation d'oxygènes pontants dans les couches minces de LiPON ne peut être due à la structure initiale de la cible de Li₃PO₄. En effet, on peut observer que la structure γ -Li₃PO₄ est composée de tétraèdres PO₄ entourés de tétraèdre LiO₄ (figure 1.14) caractérisés par plusieurs distances interatomiques P-O et Li-O [63]. Au vu de cette structure il paraît difficile de former des liaisons P-O-P, les tétraèdres PO₄ étant trop espacés les uns des autres.

Enfin, il est important de noter que la réactivité du LiPON à l'air, étudiée par Nimisha *et al.* [64], est importante notamment avec l'humidité et le CO₂. Ils ont noté une chute de la conductivité de 2.8×10^{-6} à 1×10^{-9} S.cm⁻¹ après une exposition à l'air ambiant pendant 24h (22°C et 50%)

d'humidité relative), due à la formation de PH_3 et NH_3 gazeux. Il est donc important de manipuler le LiPON avec précautions, soit en protégeant les systèmes étudiés par une couche d'encapsulation, ou en travaillant en atmosphère contrôlée (salle anhydre, boite à gants).



Figure 1.13 – Conductivité ionique de films LiPON en fonction du rapport N/P mesuré par différentes techniques¹.[54–59, 65–68]

1. EMPA : microsonde de Castaing, EDX : Analyse Dispersive en Energie à rayons X, ICP+ERD-ToF : spectrométrie à plasma à couplage inductif et Elastic Recoil Detection Analysis, XPS : Spectroscopie Photoélectronique à rayons X , RBS : Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.



Figure 1.14 – Structure cristalline de Li₃PO₄ (phase γ) selon les plans (001) (a) et (100) (b). Les tetrahèdres PO₄ sont représentés en noir et les tetrahèdres LiO₄ en blanc [63].

1.2.2.3 Les méthodes d'optimisation des propriétés du LiPON

Les performances intrinsèques de l'électrolyte jouent un rôle crucial dans le fonctionnement général des microbatteries. Une multitude de voies d'amélioration du LiPON ont été développées depuis sa découverte. L'influence directe du taux d'azote sur la conductivité ionique du LiPON a notamment été présentée précédemment.

Un grand nombre d'autres paramètres de dépôt du LiPON ont également été sujets d'études. Hamon *et al.* ont ainsi analysé en 2006 l'influence de la pression d'azote, de la distance entre la cible et le substrat, de la densité de la cible et de la puissance r.f. sur la vitesse de dépôt, la conductivité ionique et l'énergie d'activation des couches de LiPON [56]. Ils ont ainsi remarqué que la conductivité ionique du LiPON augmente avec la pression partielle d'azote et la densité de la cible alors qu'elle diminue avec la distance cible-substrat dans la chambre de dépôt. L'énergie d'activation a dans tous les cas le comportement inverse, augmentant lorsque la conductivité ionique diminue.

La variation de la conductivité ionique du LiPON avec la puissance r.f. peut cependant poser question. En effet, cette même étude montre une diminution d'un facteur 10 de la conductivité ionique et une augmentation de l'énergie d'activation d'environ 0,10 eV lorsque la puissance utilisée pendant le procédé de dépôt augmente de 2 à 6 W.cm⁻², comme illustré en figure 1.15a. Ces évolutions sont notamment confirmées par Choi *et al.* [54], mais d'autres études observent une évolution inverse, avec une augmentation de la conductivité ionique du LiPON et une diminution de son énergie d'activation avec la puissance utilisée (figure 1.15b) [66, 69]. Hamon *et al.* expliquent ces différences de comportement par l'utilisation de configurations différentes pour les dépôts de LiPON, notamment la densité de la cible Li₃PO₄ ou la distance cible-substrat, ces paramètres pouvant grandement influencer les propriétés intrinsèques des couches minces déposées.



Figure 1.15 – Evolution de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation du LiPON avec la puissance r.f. selon selon Hamon *et al.* [56] (a) et selon Hu *et al.* [66].

Une influence de la température du substrat sur la conductivité ionique et l'énergie d'activation du LiPON a également été observée. En effet, Jacke *et al.* ont déposé des couches de LiPON en

fixant la température du substrat pendant le dépôt à 25°C, 200°C et 300°C [67]. Comme le montre le tableau 1.3, la conductivité ionique augmente avec la température de dépôt et l'énergie d'activation diminue. Cette amélioration est également observée par Fleutot *et al.* lorsqu'ils réalisent une étape de traitement thermique des couches de LiPON à 260°C après dépôt, avec une augmentation de la conductivité de 3 à 7,2 μ S/cm [60]. Pour expliquer cette amélioration des performances du LiPON avec la température, Jacke *et al.* ont effectué des analyses XPS des couches déposées et ont observé une baisse de la teneur en oxygène, couplée avec une baisse du rapport entre les oxygènes "pontants" (BO) et "non-pontants" (NBO), permettant une hausse de la composition en azote, notamment sous la forme "trivalente".

Température de dépôt	$\sigma ~(\mu S/cm)$	$E_a (eV)$	Ratio O/P	BO/NBO	Ratio N/P
Ambiante	1.32 ± 0.04	0.53 ± 0.04	2.4 ± 0.1	0.40	0.2 ± 0.1
$200^{\circ}\mathrm{C}$	2.24 ± 0.04	0.48 ± 0.04	2.3 ± 0.1	0.37	0.4 ± 0.1
$300^{\circ}\mathrm{C}$	2.85 ± 0.04	0.47 ± 0.04	2.1 ± 0.1	0.23	0.6 ± 0.1

Tableau 1.3 – Influence de la température de dépôt sur la conductivité et la composition du LiPON, adapté de [67].

Ces études mettent en évidence la complexité du mécanisme de transport des ions Li⁺ au sein du réseau vitreux du LiPON. Afin de modifier davantage la structure et améliorer les performances de l'électrolyte, il est possible d'ajouter un second formateur de réseau, pour produire des matériaux couches minces que l'on appellera à *double formateur de réseau*. On peut ainsi citer par exemple le matériau LiSiPON, obtenu en pulvérisant simultanément les matériaux Li₃PO₄ et Li₂SiO₃ sous N₂. Lee *et al.* ont ainsi obtenu une conductivité ionique à température ambiante de 12.4×10^{-6} S/cm, soit environ dix fois plus élevée qu'un LiPON classique [70]. Ils attribuent ces performances bien plus élevées à l'incorporation d'azote couplée à l'utilisation du double formateur de réseau.

Enfin, pour améliorer les performances du LiPON sans modifier le réseau vitreux, il est possible d'augmenter la concentration en lithium dans l'électrolyte. Dans cette optique, Suzuki *et al.* ont déposés des couches de LiPON à partir de cibles composées d'un mélange entre Li₃PO₄ et Li₂O [65]. Ils ont obtenu un maximum de conductivité de 6×10^{-6} S/cm pour un mélange Li₃PO₄ :Li₂O égal à 1 :2, permettant d'obtenir une stœchiométrie de lithium de 4,9 (figure 1.16), la stœchiométrie de lithium pour le LiPON classique étant aux alentours de 2-3. On remarque de plus sur la figure 1.16 qu'une trop forte teneur de la cible en Li₂O (supérieure à 60%) fait chuter la conductivité ionique des films déposés. Cette augmentation de la conductivité ionique du LiPON avec sa composition en lithium a également été observée par Muñoz *et al.* en 2008 dans le cadre des électrolytes massifs [71]. Ces matériaux enrichis en lithium sont dénommés LiPON *surlithiés.*



Figure 1.16 – Amélioration des performances du LiPON surlithié avec l'augmentation de la proportion de Li₂O dans la cible Li₃PO₄ :Li₂O [65]

En conclusion, il apparaît que les propriétés intéressantes du LiPON, comme une conductivité ionique relativement élevée et une conductivité électronique très faibles, permettent d'expliquer la raison pour laquelle ce matériau est considéré comme la référence des électrolytes couches minces pour les microbatteries depuis sa découverte. Néanmoins, la structure du LiPON et l'origine des propriétés de transport dans les couches minces ne sont pas encore totalement éclaircies, les résultats étant parfois contradictoires. Cependant, de nombreuses études ont permis d'améliorer la conductivité ionique du LiPON par diverses méthodes, mais cette augmentation reste assez limitée et ne permet pas de gagner un ou plusieurs ordres de grandeurs. Pour espérer améliorer significativement les propriétés électriques de l'électrolyte solide, la solution peut résider dans de nouveaux matériaux, comme les matériaux soufrés par exemple.
1.3 L'attrait des composés soufrés comme électrolytes solides

En parallèle des électrolytes solides phosphates comme le LiPON, de nombreuses études se sont intéressées à la famille des électrolytes soufrés. Dans le cadre de matériaux solides massifs, Kazunori Takada rappelle que les matrices sulfures présentent une plasticité plus importante que les verres phosphates comme Li₃PO₄, ce qui facilite grandement leur mise en forme sans requérir d'étape de frittage [49]. C'est la raison pour laquelle la plupart des matériaux soufrés étudiés dans la littérature sont obtenus par broyages mécaniques de poudres à froid (*Mechanical milling*) ou par fusion et trempe, des différents matériaux mélangés (*Melt quenching*).

1.3.1 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$: un électrolyte solide prometteur

La conduction ionique dans des matériaux amorphes soufrés a été observée dès le début des années 1980. Ils sont obtenus en combinant des matériaux formateurs de réseau vitreux, tels que P₂S₅, B₂S₃ ou SiS₂ avec un modificateur de réseau Li₂S responsable de la conduction ionique dans le matériau. Le tableau 1.4 présente certaines valeurs de conductivités ioniques à température ambiante pour différents systèmes soufrés massifs. Alors que la conductivité ionique généralement observée se situe autour de 10⁻⁴ S.cm⁻¹, il est possible de doper le matériau en ajoutant au mélange initial une certaine proportion d'halogénure de lithium, comme LiI. Les maximums de conductivité ionique ont été ainsi observés aux alentours de $1,7 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ pour des systèmes tels que Li₂S-P₂S₅-LiI, Li₂S-B₂S₃-LiI ou encore Li₂S-SiS₂-LiI [72-74]. Cette augmentation notable de la conductivité ionique s'accompagne cependant d'un inconvénient majeur. En effet, Mercier et al. notent que l'utilisation de LiI dans la synthèse de l'électrolyte solide limite le potentiel d'oxydation du verre sous 3V versus Li⁺/Li [72] ce qui est devenu critique au début des années 1990 avec le développement de matériaux de cathodes et des batteries fonctionnant à plus haut potentiel (e.q.LiCoO₂) [49]. Cette limite a été notamment contournée en utilisant une faible proportion de Li₃PO₄ au lieu de LiI dans le mélange soufré. Aotani *et al.* ont ainsi obtenu une conductivité de $1,5 \times 10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ avec le système Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ [75].

Matériau (compositions molaires)	$\sigma ~({ m S.cm^{-1}})$	Référence
$0.66 \text{Li}_2 \text{S-} 0.33 \text{P}_2 \text{S}_5$	10^{-4}	[72]
$0.45 \text{LiI-} 0.37 \text{Li}_2 \text{S-} 0.18 \text{P}_2 \text{S}_5$	$1.7 imes 10^{-3}$	[72]
$0.50 \text{Li}_2 \text{S-} 0.50 \text{B}_2 \text{S}_3$	10^{-4}	[73]
$0.44 \text{LiI-}0.30 \text{Li}_2 \text{S-}0.26 \text{B}_2 \text{S}_3$	$1.7 imes 10^{-3}$	[73]
$0.50 \text{Li}_2 \text{S-} 0.50 \text{Si} \text{S}_2$	1.2×10^{-4}	[74]
$0.40 \text{LiI-} 0.36 \text{Li}_2 \text{S-} 0.24 \text{SiS}_2$	1.8×10^{-3}	[74]
$0.01 Li_3 PO_4$ - $0.63 Li_2 S$ - $0.36 Si S_2$	$1.5 imes 10^{-3}$	[75]

Tableau 1.4 – Conductivités ioniques à température ambiante d'électrolytes soufrés amorphes massifs, synthétisés par fusion et trempe. Adapté de [49].

Les propriétés du système $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ et l'influence de la méthode de synthèse ont été fortement étudiées depuis le début du XXI^e siècle. Hayashi *et al.* ont ainsi comparé les spectres Raman de verres issus d'un mélange de 70% molaires de Li_2S et 30% de P_2S_5 synthétisés par trempe ou broyage mécanique [76, 77]. Les résultats présentés en figure 1.17 ne montrent pas de différence



notable dans la structure du réseau vitreux, composé principalement d'ions PS_4^{3-} et $P_2S_7^{4-}$.

Figure 1.17 – Spectres Raman de verres $0.70 \text{Li}_2\text{S}-0.30\text{P}_2\text{S}_5$ synthétisés par broyage mécanique (*Mechanical milling*) et trempe (*Melt quenching*) [77].

Cependant, la composition initiale du mélange semble jouer un rôle important sur la structure du réseau vitreux obtenu. En effet, Muramatsu *et al.* ont montré que pour un mélange comportant 67% molaires de Li₂S, le réseau amorphe était principalement structuré par des ions $P_2S_7^{4-}$. Un mélange plus riche en Li₂S (75% molaires), donnait lieu à un électrolyte solide formé exclusivement par des ions PS_4^{3-} entourés d'ions lithium [78].

Un des inconvénients majeurs de ces électrolytes solides concerne leur stabilité chimique, à cause notamment de leur forte hygroscopie. Dans cette même étude, l'équipe de H. Muramatsu a étudié la réaction de différents électrolytes solides soufrés avec l'air par spectroscopie Raman, en fonction de leur composition. La figure 1.18a présente la quantité de gaz H₂S formée par réaction entre différents composés soufrés Li₂S-P₂S₅ avec l'air pendant une minute. On remarque ainsi que tous les verres testés réagissent fortement en générant H₂S, à l'exception de la composition 0,75Li₂S-0,25P₂S₅ qui semble beaucoup plus stable [78].

Par exemple, un verre $0,67\text{Li}_2\text{S}-0,33\text{P}_2\text{S}_5$ réagit fortement avec l'air, et le pic caractéristique des ions $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ précédemment explicité disparaît au-delà de 90 minutes, avec l'apparition de liaisons O-H et S-H. La même observation a été faite pour un cristal de Li₂S pur, les liaisons Li-S disparaissant au profit de liaisons S-H, O-H et Li-O-H. Cependant, les analyses Raman du composé $0,75\text{Li}_2\text{S}-0,25\text{P}_2\text{S}_5$ ne montrent pas de variation notable, confirmant la stabilité des ions PS_4^{3-} formant le réseau vitreux. Grâce à ces analyses, les auteurs ont pu proposer un mécanisme de réaction des groupes $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ et Li₂S avec les molécules d'eau contenues dans l'air (figure 1.18b). Pour limiter ce phénomène, Ohtomo *et al.* ont observé que l'ajout d'additifs tels que FeS ou CuO dans un mélange $0,75\text{Li}_2\text{S}-0,25\text{P}_2\text{S}_5$ permettait de supprimer efficacement la génération de gaz H₂S, en stabilisant les ions PS_4^{3-} [79].

Du point de vue des propriétés électriques, les conductivités ioniques élevées présentées par les verres soufrés sont dues à une polarisabilité importante du soufre et en particulier des ions sulfures $P_2S_7^{4-}$ et PS_4^{3-} . Les interactions entre les ions Li⁺ et le réseau vitreux sont ainsi plus faibles et leur mobilité ionique plus élevée [49].



Figure 1.18 – (a) Quantité de H_2S générée par réaction de verres $Li_2S-P_2S_5$ avec l'air pendant 1 min, en fonction de la composition atomique en Li_2S ;

(b) Mécanismes de réaction des structures $P_2S_7^{4-}$ et Li₂S avec H₂O. Adapté de [78].

Ainsi, plusieurs études se sont intéressées à l'amélioration de la conductivité ionique des matériaux Li₂S-P₂S₅ grâce à une étape de recuit, permettant de former des cristaux dans la matrice vitreuse et d'obtenir ainsi des électrolytes solides *vitro-céramiques* [80]. La figure 1.19 présente les mesures de conductivité ionique à différentes températures pour un verre soufré de composition 0,80Li₂S-0,20P₂S₅ préparé par broyage mécanique. À température ambiante, le matériau présente initialement une conductivité ionique de 1,7 × 10⁻⁴ S.cm⁻¹. Lorsque la température augmente, la conductivité commence à suivre une loi d'Arrhenius jusqu'à la température de transition vitreuse T_g, estimée aux alentours de 180°C, et augmente ensuite brutalement jusqu'à la température de cristallisation T_c (environ 200°C). Enfin, lorsque la température baisse, la conductivité ionique suit une loi d'Arrhenius, translatée par rapport à la courbe initiale et donnant une nouvelle conductivité ionique à température ambiante de 7, 2 × 10⁻⁴ S.cm⁻¹. Le tableau 1.5 présente les valeurs de conductivité ionique a température ambiante de différents matériaux avant et après recuit.

Li_2S (at%)	T_{recuit} (°C)	$\sigma_{25^{\circ}C}$ initial (S.cm ⁻¹)	$\sigma_{25^{\circ}C}$ après recuit (S.cm ⁻¹)	Ref.
80	230	$1,7 imes 10^{-4}$	$7,2 imes 10^{-4}$	[80, 81]
80	250	N.C.	$1,3 imes 10^{-3}$	[76]
70	240	N.C.	$3,2 imes 10^{-3}$	[82]
70	250	$5,4 imes 10^{-5}$	$2,2 imes 10^{-3}$	[77]
70	360	$5,4 imes 10^{-5}$	$3,2 imes 10^{-3}$	[77]
70	550	$5,4 imes 10^{-5}$	$1, 1 \times 10^{-6}$	[77]

Tableau 1.5 – Evolution de la conductivité ionique de $Li_2S-P_2S_5$ pour différentes compositions et températures de recuit.

Les différentes études attribuent cette augmentation de la conductivité ionique à l'apparition de cristaux superioniques dans la structure de l'électrolyte solide. Dans le cas de la composition $0,70\text{Li}_2\text{S}-0,30\text{P}_2\text{S}_5$, les chercheurs ont identifié la précipitation de la phase cristalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ composée des ions $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ et PS_4^{3-} arrangés dans une maille triclinique (groupe d'espace P-1). Dans le cas de la composition $0,80\text{Li}_2\text{S}-0,20\text{P}_2\text{S}_5$, c'est une structure $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ monoclinique qui est formée lors de la cristallisation du verre soufré [76].



Figure 1.19 – Evolution de la conductivité ionique d'un verre $0.80 \text{Li}_2\text{S}-0.20\text{P}_2\text{S}_5$ avec la température. Tg et Tc indiquent respectivement les températures de de transition vitreuse et de cristallisation [80].

Dans une autre étude, Hayashi *et al.* ont étudié l'influence de la température de recuit sur la conductivité ionique, les valeurs de conductivités sont présentées dans le tableau 1.5 [77]. On peut ainsi remarquer que la conductivité ionique augmente légèrement lorsque l'on augmente la température de recuit de 250 à 360°C. Ceci est attribué à une meilleure cristallisation de la phase $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. Cependant, l'utilisation d'une température de recuit encore plus élevée, 550°C, conduit à une chute brutale de la conductivité ionique, aux alentours de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Dans ce cas, les chercheurs ont observé la formation d'une nouvelle phase cristalline $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$, plus stable thermodynamiquement, et piégeant ainsi les ions Li^+ dans la structure du matériau. Il est donc nécessaire de recuire les verres à une température légèrement supérieure à la température de cristallisation.

Ces résultats peuvent néanmoins être nuancés lors de l'utilisation de ces électrolytes dans une batterie tout solide complète. Ohtomo *et al.* ont étudié les performances de batteries utilisant un verre de composition $0.75\text{Li}_2\text{S}-0.25\text{P}_2\text{S}_5$ et un électrolyte vitro-céramique de composition $0.70\text{Li}_2\text{S}-0.30\text{P}_2\text{S}_5$. Les matériaux d'électrodes positive et négative sont respectivement LiCoO₂ et du graphite [83]. La figure 1.20a présente les spectres d'impédances des deux cellules étudiées. Bien que la résistance R_a caractéristique de l'électrolyte soit plus faible dans le cas de l'électrolyte vitrocéramique, synonyme d'une conductivité ionique plus élevée, la résistance R_b caractéristique de l'interface entre LiCoO₂ est plus importante pour l'électrolyte vitro-céramique que pour l'électrolyte non recuit et augmente d'autant plus lors du cyclage du système (figure 1.20b). Ceci suggère que la résistance d'interface n'est pas seulement gouvernée par la conductivité ionique de l'électrolyte soufré. L'origine de cette résistance d'interface et les solutions proposées seront discutées plus en détail en section 1.4.3.



Figure 1.20 – (a) Spectres d'impédance de cellules tous solides C/LiCoO₂ avec comme électrolyte solide un verre 0.75Li₂S-0.25P₂S₅ et un vitro-céramique 0.70Li₂S-0.30P₂S₅.
(b) Evolution de la résistance d'interface entre LiCoO₂ et l'électrolyte solide soufré pendant le cyclage. Mesures effectuées à 4V [83].

Comme mentionné précédemment, les différents résultats et analyses présentées concernent des matériaux solides massifs, synthétisés par broyage ou fusion de poudres et compactés. Très peu d'études se sont focalisées sur le dépôt de couches minces de $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$. Historiquement, Creus *et al.* ont déposé des couches minces soufrés pour les microbatteries par évaporation thermique d'un verre $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ [84]. Jones *et al.* font également mention de pulvérisation cathodique de couches minces soufrées, notamment à partir d'une cible de composition $4\text{LiI-Li}_2\text{S-2Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ [85]. Les auteurs font néanmoins remarquer que des microbatteries ne peuvent pas être fabriquées avec ces matériaux à cause d'une importante contrainte interne dans l'électrolyte, générant de nombreux courts-circuits.

Plus récemment, une étude s'est intéressée au dépôt de couches minces de $Li_2S-P_2S_5$ par abrasion laser pulsée (PLD, *Pulsed Laser Deposition*) à partir d'une cible de composition $0.80Li_2S-0.20P_2S_5$ [86]. Des analyses DRX effectuées confirment bien la structure amorphe des couches minces déposées. De plus, les auteurs notent une influence notable de la pression d'argon sur la composition du film et ses propriétés électriques, comme le montre le tableau 1.6.

Pression (Pa)	Li :P	Recuit (°C)	$\sigma_{25^{\circ}C}~(\mathrm{S.cm}^{-1})$	$E_a \; (\mathrm{kJ.mol}^{-1})$
10^{-2}	85 :15	-	$7,2\times 10^{-5}$	40
1	82:18	-	$6,2\times10^{-5}$	42
5	80:20	-	$7,9 imes 10^{-5}$	43
5	80 :20	$200^{\circ}\mathrm{C}$ - $1\mathrm{h}$	$2,8\times 10^{-4}$	38

Tableau 1.6 – Influence de la pression d'Argon et le recuit sur la composition, la conductivité ionique et l'énergie d'activation de couches minces $Li_2S-P_2S_5$ déposées par PLD [86].

Des compositions de films semblables à la composition initiale de la cible ont été observées, avec une légère diminution de la composition en Li₂S avec la pression d'argon. De même, les chercheurs ont observé une augmentation notable de la conductivité ionique des films après recuit à 200° C pendant 1h (accompagné d'une diminution de l'énergie d'activation), passant de 7, 9 × 10⁻⁵ à 2, 8 × 10⁻⁴ S.cm⁻¹ pour le film déposé sous une pression d'argon de 5 Pa (figure 1.21). Des résultats similaires ont été observés par Ogawa *et al.* qui ont fabriqué des microbatteries avec des couches minces de de Li₂S-P₂S₅ déposées par PLD [87]. Ils ont ainsi observé que la tenue en cyclage des microbatteries augmentait avec la proportion de Li₂S. Des analyses XPS ont cependant montré une réduction partielle du phosphore contenu dans les électrolytes à plus faible taux de Li₂S avec le cyclage.



Figure 1.21 – Variation de la conductivité ionique d'une couche mince déposée par PLD à partir d'une cible de composition $0.80 \text{Li}_2\text{S}-0.20\text{P}_2\text{S}_5$ avant et après recuit à 200°C pendant 1h [86].

En parallèle, plusieurs études se sont intéressées au dépôt de films minces $Li_2S-P_2S_5$ par PLD pour des applications en batteries massives, comme revêtement des grains de $LiCoO_2$, avant de mettre le matériau d'électrode au contact de l'électrolyte solide massif synthétisé par broyage [88– 90].

Récemment, plusieurs travaux se sont concentrés sur une nouvelle génération d'électrolytes soufrés ouvrant la voie à de nouveaux concepts. Le système ternaire Li₂S-P₂S₅-GeS₂, abrégé LGPS, dont l'ajout de GeS₂ permet premièrement d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte solide [91]. Mais ce matériau permet également de synthétiser des matériaux d'électrodes positives et négatives en le mélangeant avec du carbone graphite, menant à la fabrication de batteries avec un unique matériau actif [92]. La fabrication de ce type de batteries est possible grâce à la très grande conductivité ionique de l'électrolyte (de l'ordre de 7, 4×10^{-3} S.cm⁻¹) et qui, une fois mélangé avec le carbone (bon conducteur électronique), peut stocker des ions lithium à haut et bas potentiel.

1.3.2 Dopage du LiPON par ajout de soufre

Alors que les matériaux soufrés présentés ci-dessus sont obtenus à partir de matériaux distincts, certaines études ont cherché à améliorer les propriétés du LiPON en y incorporant du soufre. Ce concept a fait l'objet d'un premier brevet par J.B. Bates en 2004 [93]. Dans le cadre de ce brevet, un électrolyte solide de composition $\text{Li}_w \text{PO}_x \text{N}_y \text{S}_z$ est fabriqué. Dans la suite de cette thèse, ce type de matériau sera noté LiPONS. En considérant les degrés d'oxydation usuels pour les différents atomes (Li +I, P +V, O -II, N -III et S -II), les compositions obtenues suivent la relation 2x+3y+2z = 5+w avec :

- $\circ w$ comprisentre 2,9 et 3,3;
- $\circ x$ comprise ntre 3,2 et 3,8;
- $\circ \, y$ compris entre 0,13 et 0,46 ;
- $\circ~z$ compris entre 0 et 0,2.

Les couches minces de LiPONS sont obtenues par pulvérisation cathodique r.f. magnétron d'une cible Li₃PO₄ sous diazote, comme pour le LiPON et le soufre peut être incorporé à la structure du matériau selon deux procédés. Premièrement, une quantité variable de poudre pressée de composés soufrés, tels que Li₂S ou Li₂SO₄, est disposée le long de l'anneau d'érosion de la cible Li₃PO₄, comme présenté en figure 1.22a. Pour information, lors de la pulvérisation cathodique d'une cible plane, le champ magnétique apporté par le magnétron pour augmenter la vitesse de dépôt concentre le plasma dans un anneau au-dessus de la cible (*cf.* annexe A). L'érosion de la cible sera ainsi plus importante le long de cet anneau. La deuxième méthode consiste à ajouter le soufre dans l'atmosphère réactive, en remplaçant une certaine proportion de N₂ par H₂S. On obtient ainsi un mélange de gaz $(1-t)N_2 + tH_2S$ avec t compris entre 0 et 1.



Figure 1.22 – (a) Représentation schématique d'une cible Li₃PO₄ vue d'en haut, et du placement de composés soufrés le long de l'anneau d'érosion;
(b) Conductivité ionique à température ambiante des couches minces LiPONS en

(b) Conductivité ionique à temperature ambiante des couches minces LiPONS en fonction du rapport S/P. Adapté de [93]. La figure 1.22b présente les conductivités ioniques des couches de LiPONS déposées, mesurées en fonction du ratio S/P déterminé par EDX. L'auteur observe ainsi une augmentation de la conductivité ionique de 40% pour un rapport S/P de 0,15 en comparaison avec les couches de LiPON non soufrés. Au-delà de ce rapport, la conductivité ionique décroit fortement. À noter que le brevet n'indique pas avec quelle méthode de dépôt ces résultats sont obtenus [93]. De cette façon, les microbatteries contenant le LiPON dopé au soufre présentent une résistance interne plus faible et sont capables de délivrer plus de puissance que les microbatteries fabriquées avec du LiPON conventionnel.

Les matériaux LiPONS ont également été étudiés sous forme de céramiques massives par Mascaraque *et al.*, qui ont synthétisé ces matériaux par fusion et trempe de poudres Li₂S et $Li_{1.22}PO_{2.60}N_{0.34}$ (obtenue par nitridation d'un mélange $55Li_2O-45P_2O_5$) [94]. Le matériau final obtenu a pour composition $Li_{1.62}PO_{2.84}N_{0.32}S_{0.11}$ et ne se décompose pas au contact de l'air. Comme pour les matériaux $Li_2S-P_2S_5$, il est également possible de synthétiser le LiPONS céramique en broyant mécaniquement le même mélange de poudres [95].

Les auteurs ont étudié la variation de la conductivité ionique des matériaux LiPONS avec la composition du mélange Li₂S-LiPON et la température appliquée lors du pressage de la pastille (25, 270 ou 360°C) [95]. Les résultats sont résumés dans le tableau 1.7. On remarque ainsi que la conductivité ionique augmente avec le taux de Li₂S mélangé, le maximum étant atteint pour 45% molaires de Li₂S avec une conductivité ionique à 25°C de 6, 76 × 10⁻⁷ S.cm⁻¹. Bien que cette valeur paraisse faible en regard des conductivités obtenues avec les couches minces de LiPON ou les électrolytes de type Li₂S-P₂S₅, elle s'avère 40 fois plus élevé que la conductivité ionique du composé synthétisé sans Li₂S (LiPON massif). Les auteurs notent également que la conductivité augmente avec la température utilisée lors du pressage de la pastille. Par exemple, le mélange 10Li₂S-90LiPON a une conductivité de 1, 45 × 10⁻⁸ S.cm⁻¹ lorsqu'il est pressé à température ambiante, et près de 10 fois supérieure lorsqu'il est pressé à 360°C (1, 02 × 10⁻⁷ S.cm⁻¹). Cette augmentation de la conductivité ionique est attribuée au fait que le traitement thermique permet d'obtenir des matériaux plus denses avec une faible porosité [95].

Teneur en Li_2S	Température de pressage	$\sigma_{25^{\circ}C}$
(% mol.)	$(^{\circ}C)$	$\rm S.cm^{-1}$
0	-	$1,58 \times 10^{-8}$
5	25	$1,02\times 10^{-8}$
	360	$3,47 imes 10^{-8}$
10	25	$1,45\times 10^{-8}$
	270	$6,17 \times 10^{-8}$
	360	$1,02\times 10^{-7}$
30	25	$1,70\times 10^{-7}$
45	25	$6,76\times10^{-7}$

Tableau 1.7 – Evolution de la conductivité ionique à 25°C de différents matériaux LiPONS, pressés à différentes températures. Adapté de [95].

Pour comprendre l'origine de ces propriétés, Mascaraque *et al.* ont analysé la structure électronique des matériaux par XPS. La figure 1.23 représente les spectres O1s, N1s et S2p d'un verre de composition $Li_{1.62}PO_{2.84}N_{0.32}S_{0.11}$ [94]. Comme pour le LiPON présenté auparavant, le pic O1s est déconvolué avec trois contributions, attribuées aux oxygènes non pontants P=O et Li⁺...⁻O-P (notés NBO) et aux oxygènes pontants P-O-P (BO). Le pic N1s est lui constitué de deux singulets caractéristiques des azotes divalents N_d et trivalents N_t. Par analogie avec le pic O1s, le pic S2p est déconvolué avec deux contributions attribuées aux soufres non-pontants Li⁺...⁻S-P (notés NBS) et pontant P-S-P (BS).



Figure 1.23 – Spectres XPS des niveaux de cœur O1s, N1s et S2p d'un verre massif de composition $Li_{1.62}PO_{2.84}N_{0.32}S_{0.11}$ [94].

Ceci permet aux auteurs de corréler la conductivité ionique du LiPONS avec sa structure électronique. Comme le montre la figure 1.24, le logarithme de la conductivité ionique à température ambiante augmente de façon linéaire avec la concentration de soufre contenue dans le LiPONS. Mais les rapports BO/NBO et BS/NBS diminuent linéairement avec la proportion de soufre dans le matériau. D'après les auteurs, l'incorporation de Li₂S dans la structure du LiPON cause la rupture des chaînes phosphates PO_4^{3-} , modificateur de réseau vitreux, via la substitution de l'oxygène par le soufre et l'azote. Lorsque la teneur du matériau en soufre augmente, l'environnement non pontant du soufre est favorisé, ce qui serait une cause directe de l'augmentation de la conductivité ionique.



Figure 1.24 – Variation de la conductivité ionique à 25°C et des rapports BO/NBO et BS/NBS en fonction de la composition en soufre des matériaux LiPONS (adapté de [95]).

Le couplage de ces analyses XPS avec des analyses RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) montre que les matériaux à fort taux de soufre présentent une structure de type ionique avec des environnements PO_4 , PO_3S et PO_2S_2 connectés aux groupes PO_3N et PO_2N_2 du LiPON, ce qui prouve la double substitution de l'oxygène par l'azote et le soufre, responsable de l'amélioration significative de la conductivité ionique [95].

En conclusion, il apparaît que les électrolytes soufrés comme $Li_2S-P_2S_5$ ou LiPONS présentent des propriétés électriques et une structure chimique intéressantes. L'utilisation du soufre, qui possède une polarisabilité supérieure à celle de l'oxygène, permet d'obtenir des électrolytes avec un réel gain de conductivité ionique par rapport aux matériaux phosphates comme le LiPON. De plus, de nombreuses analyses comme l'XPS ont permis d'identifier des structures soufrées favorables à une bonne conduction ionique. Il est cependant important de noter que la littérature concernant la fabrication de ce type de matériaux en couches minces est très faible, limitée à quelques publications. Le développement d'un électrolyte solide soufré adapté aux microbatteries constituera par conséquent le point central de ce travail de thèse.

1.4 Phénomènes de dégradation aux interfaces solide-solide

La capacité des microbatteries, ainsi que leur travail en puissance dépend fortement de leur résistance interne. Comme développé précédemment, cette résistance peut être directement liée à la conductivité ionique de la couche mince d'électrolyte solide et des mécanismes d'insertion du lithium dans le matériau d'électrode positive [9], mais elle dépend également d'un autre facteur, la résistance d'interface entre l'électrolyte et les électrodes, et en particulier l'électrode positive. Ce dernier facteur est notamment développé dans cette partie, ainsi que les différentes méthodes d'analyse mises en œuvre pour les étudier.

1.4.1 Généralités sur les phénomènes de dégradation aux interfaces

Depuis le début des développements d'accumulateurs conventionnels Li-métal et Li-ion, utilisant notamment des électrolytes liquides, les différents phénomènes physico-chimiques ayant lieu aux interfaces électrode/électrolyte et pouvant altérer les performances des cellules ont fait l'objet de nombreuses études. Ces phénomènes observés sur des accumulateurs fonctionnels ont été résumés par Vetter *et al.* (figure 1.25) [96] :

- Dans le cas des accumulateurs à électrolytes liquides, le vieillissement du système mène à la formation et la croissance d'une couche d'interphase solide (SEI, *Solid Electrolyte Interphase* entre l'électrolyte et les électrodes. Les facteurs favorisant cette SEI sont généralement le cyclage à haut courant et/ou bas potentiel ainsi que les hautes températures. Caractéristique de la dégradation de l'électrolyte, elle a pour conséquence d'augmenter significativement la résistance interne de la batterie, de piéger les ions lithium et d'entraîner ainsi une chute de la capacité et de la puissance du système.
- La surcharge des accumulateurs peut être à l'origine de perte de matériau actif, via la formation de fissures et de désordres structuraux dans les matériaux d'intercalations (*e.g.* cyclage de LiCoO₂ à un potentiel supérieur à 4,2 V) et/ou la dissolution des métaux de transition.
- Des pertes de contacts peuvent également être observées entre les électrodes et les collecteurs de courant, à cause de l'évolution du volume des électrodes pendant le cyclage (*e.g.* électrodes négatives en Silicium), faisant chuter la capacité de l'accumulateur.
- Le cyclage à potentiel élevé peut être aussi à l'origine de phénomènes de corrosion des collecteurs de courant, augmentant la résistance interne du système et causant une distribution hétérpgène du courant.

Dans le cas des microbatteries, l'utilisation d'un électrolyte solide permet d'avoir des interfaces solide/solide. Ainsi, plusieurs phénomènes comme la formation de la SEI ou la croissance dendritique sont *a priori* évités, bien que certains articles fassent mention de croissance dendritique intergranulaire ou de l'existence de SEI dans les électrolytes solides [97]. De plus, certains problèmes comme la présence d'une résistance d'interface non négligeable ou la réactivité entre l'électrolyte solide et les matériaux d'électrode, sont encore aujourd'hui rencontrés [98].



Figure 1.25 – Représentation schématique des mécanismes de dégradation entre l'électrolyte et les électrodes, adapté de [96].

1.4.2 L'interface électrolyte/électrode négative

Pour rappel, le LiPON est présenté comme un électrolyte solide stable au contact des électrodes, mais plusieurs phénomènes ont été observés. Du côté de l'électrode positive, Yu *et al.* ont étudié la stabilité en potentiel du LiPON lorsqu'il est mis au contact d'une électrode de lithium ou d'une électrode bloquante en platine [20]. A partir de mesures électriques, comme la spectroscopie d'impédance complexe ou la mesure du courant traversant les cellules soumises à un gradient de potentiel, ils ont pu conclure que le LiPON était très stable au contact du lithium métallique, dans une fenêtre électrochimique allant de 0 à 5,5 V vs. Li⁺/Li. Au-delà de 5,5V, la dégradation du LiPON peut entraîner la formation d'une couche réactive à l'interface avec le platine, et augmenter drastiquement la résistance interne du système (figure 1.26a).



Figure 1.26 – (a) Évolution de la résistance de la couche mince de LiPON et de la couche réactive en fonction du potentiel d'une cellule Pt/LiPON/Pt [20], (b) représentation en échelle logarithmique.

Cette conclusion peut néanmoins être discutée, car la représentation de ces même valeurs en échelle logarithmique permet d'observer l'apparition de la couche réactive à un potentiel plus faible, autour de 3,5-4 V (figure 1.26b). Ceci peut donc constituer un problème lors du cyclage de microbatteries entre 3 et 4,2 V (dans le cadre d'un système LCO/LiPON/Li par exemple).

Plusieurs études récentes se sont également penchées sur la stabilité chimique du LiPON au contact du lithium métallique. En 2015, Schwöbel *et al.* ont étudié par XPS l'influence du dépôt de lithium métallique sur une couche mince de LiPON [99]. L'utilisation d'un spectromètre XPS directement connecté à une chambre de dépôt a ainsi permis de caractériser la structure électronique d'un échantillon de LiPON (déposé avec les conditions standards) avant et après dépôt d'une fine couche de lithium métallique (déposée par évaporation thermique). Le détail des spectres O1s, N1s et P2p obtenus est donné dans la figure 1.27.



Figure 1.27 – Spectres XPS O1s, N1s et P2p déconvolués, mesurés sur un échantillon de LiPON avant et après 30s de dépôt de lithium métallique par évaporation thermique. L'erreur due à la déconvolution est représentée sous chaque spectre, adapté de [99].

Avec cette étude, les auteurs ont montré que des réactions entre le LiPON et le lithium métallique pouvaient avoir lieu. Alors que le LiPON initial a pour stœchiométrie $Li_{1.4}PO_{2.2}N_{0.7}$, ils ont observé la formation d'une fine couche réactive contenant des groupes Li_3PO_4 , Li_3P , Li_3N et Li_2O . Ils ont également observé que ce phénomène était réduit si le LiPON initial contenait plus de lithium et d'oxygène.

Wenzel *et al.* ont proposé une nouvelle méthode d'analyse XPS des interfaces entre le lithium métallique et un électrolyte solide de composition $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$, noté LLTO [100]. Le procédé d'analyse est illustré en figure 1.28. L'échantillon d'électrolyte est placé dans le spectromètre, aux côtés duquel une cible de lithium métallique est placée verticalement. Avec le faisceau d'ions Ar⁺ du spectromètre, destiné en premier lieu à abraser la surface des échantillons analysés, le lithium est abrasé *in situ* et vient se redéposer sous la forme d'une fine couche sur l'électrolyte (figure 1.28a et b). Enfin, l'échantillon après dépôt de lithium est analysé par XPS de façon à identifier si l'interface entre LLTO et Li est réactive ou non (figure 1.28c et d).

Cette méthode d'analyse a permis de montrer une réduction partielle du titane contenu dans l'électrolyte LLTO avec l'apparition d'ions Ti^{3+} et Ti^{2+} , mais également de titane métallique (Ti^{0}) alors que son degré d'oxydation dans LLTO est de +4. Notons cependant que ce phénomène peut

être simplement lié à l'impact des ions Ar^+ sur le LLTO. De plus, le spectre du lithium montre uniquement la présence d'une phase Li₂O. Il apparait alors que le dépôt du lithium capte les atomes d'oxygène à la surface de l'électrolyte, formant une couche réactive (MCI, *Mixed Conductive Interface*). Selon les auteurs, cette couche peut potentiellement permettre aux électrons de traverser l'électrolyte, et donc favoriser l'autodécharge du système.



Figure 1.28 – Représentation schématique de l'analyse XPS d'un échantillon de LLTO après dépôt in situ d'une fine couche de lithium [100].

1.4.3 L'interface électrolyte/électrode positive

Du côté de l'électrode positive, il a été montré que des changements structuraux, comme une réduction partielle du cobalt (accompagnée d'une oxydation partielle de l'oxygène) pouvait être observés lors des cycles de lithiation et délithiation de $LiCoO_2$, ce qui peut avoir une influence sur la structure de l'électrolyte utilisé [101].

Dans cette optique, Jacke *et al.* ont étudié par XPS la structure électronique de l'interface $LiCoO_2/LiPON$ en fonction de l'épaisseur de la couche de LiPON déposée [102]. En utilisant le même dispositif que dans le cadre de l'interface LiPON/Li (spectromètre XPS directement connecté à une chambre de pulvérisation cathodique [99]), de fines couches de LiPON dont l'épaisseur varie entre 0 et 50 Å sont déposées sur une couche mince de HT-LiCoO₂ standard (500 nm d'épaisseur). Au vu des spectres XPS présentés sur la figure 1.29, il apparaît que la structure électronique du LiPON évolue avec son épaisseur. Ces analyses montrent notamment une forte réactivité entre le LiPON et les oxygènes présents en extrême surface de la couche de LCO (*suboxides*). Ceci donne lieu à la formation d'un couche d'interface constituée de structures de type NO_2 sur les premiers nanomètres de LiPON, et dont les rapports entre les azotes "divalents" et "trivalents" ou les oxygènes "pontants" et "non-pontants" diffèrent de ceux mesurés dans le volume du LiPON. On note également une modification de l'environnement chimique vu par les atomes de phosphore (déplacement du pic P2p vers les hautes énergies de liaison).



Figure 1.29 – Spectres XPS N1s, O1s et P2p mesurés sur l'interface LiCoO₂/LiPON en fonction de l'épaisseur de LiPON déposée [102].

Grâce à ces observations, les auteurs ont conclu que lors du dépôt de LiPON sur LiCoO₂, une couche de quelques Angström se forme, appelée SESEI (*Solid Electrode Solid Electrolyte Interphase*). Cette instabilité du LiPON est notamment visible sur la figure 1.30, représentant l'évolution des rapports Ob/Od et Nt/Nd avec le temps de dépôt du LiPON [102].



Figure 1.30 – Évolution des ratios Ob/Od et Nt/Nd en fonction de la durée de dépôt de LiPON sur une couche mince de LiCoO_2 à température ambiante [102].

Cette interface peut être à l'origine de plusieurs contributions électriques : une première propre à cette couche SESEI, mais également une contribution due au tranfert de charges électriques correspondant aux processus d'intercalation et désintercalation des ions lithium dans la couche de LiCoO_2 . Cette résistance de transfert de charges, notée R_{ct+} dépend notamment de la concentration en lithium c_+ dans le matériau d'électrode à l'interface avec le LiPON, et décroit lorsque le potentiel de la microbatterie augmente (figure 1.31), tandis que les résistances associées à la couche d'électrolyte et au transfert de charges à l'interface Li/LiPON restent stables [103]. Ces résultats corroborent notamment les travaux d'Iriyama *et al.* qui ont montré l'existence de cette résistance interfaciale entre le LiPON et des électrode positive de LiMn_2O_4 [104] et de LiCoO_2 [105].



Figure 1.31 – Évolution de la résistance de transfert de charge $LiCoO_2/LiPON$ avec le potentiel d'une microbatterie [103].

Différentes solutions ont été proposées pour réduire cette résistance. Premièrement, Iriyama et al. ont observé qu'un traitement thermique du système après le dépôt du LiPON sur LiCoO₂ (473 K pendant 60 min) réduisait grandement la résistance d'interface, grâce à des changements structuraux dans la couche de LiPON, ce qui augmente le nombre de sites électrochimiquement actifs dans la zone de contact [105]. De leur côté, Jeong *et al.* ont pu réduire la résistance d'interface, et améliorer la tenue en cyclage des microbatteries en déposant une couche d'alumine de 100Å d'épaisseur entre l'électrode positive et l'électrolyte solide [106]. Alors que le simple dépôt de Al₂O₃ a tendance à ajouter une contribution résistive au système (figure 1.32a), une étape de recuit avant le dépôt de LiPON supprime cette contribution du spectre d'impédance (figure 1.32b). Les auteurs attribuent ainsi l'augmentation de la tenue en cyclage à la formation d'une solution solide de composition LiCo_{1-y}Al_yO₂ et au maintien de la structure et de la morphologie de LiCoO₂.



Figure 1.32 – (a) Spectres d'impédance d'une microbatterie LiCoO₂/LiPON/Li avec et sans couche intermédiaire de Al₂O₃; (b) influence du recuit (673 K pendant 5h) sur le spectre d'impédance d'une cellule LiCoO₂/Al₂O₃/LiPON/Li [106].

Dans le cas des électrolytes soufrés, et notamment les systèmes massifs fabriqués à base de $Li_2S-P_2S_5$, des phénomènes similaires de réactivité d'interface entre l'électrolyte solide et $LiCoO_2$ ont été observés. En effet, des analyses HAADF-STEM (microscopie électronique à transmission

et à balayage, en imagerie champ noir et en détection annulaire à grand angle) de l'interface $LiCoO_2/0.8 Li_2S-0.2 P_2S_5$ (composition molaire) ont permis d'observer l'apparition d'une couche d'interface après la première charge de la pile, comme le montre la figure 1.33 [107]. Une analyse EDX des éléments Co, S et P le long de cette interface ont par ailleurs montré que ces éléments diffusent mutuellement entre l'électrode et l'électrolyte.



Figure 1.33 – Observation en coupe (a) et grossissement (b) de l'interface LiCoO₂/Li₂S-P₂S₅ par HAADF-STEM [107].

De plus, il s'avère que le contact direct entre les deux matériaux forme une couche très résistive à l'interface qui limite la densité de courant [49]. À l'état chargé, l'électrode de stœchiométrie $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ ($x \approx 0, 5$ ou x < 1), la différence de potentiel électrochimique entre les deux matériaux fait apparaître une zone de charge d'espace dans l'électrolyte, caractérisée par une zone de déplétion dans l'électrolyte fortement résistive (figure 1.34) [49, 108, 109]. Afin de répondre à cette problématique, plusieurs études proposent le dépôt d'une couche tampon entre LiCoO_2 et $\text{Li}_2\text{S-}$ $P_2\text{S}_5$. Cette couche tampon, qui n'est autre qu'un électrolyte solide oxyde, diminue la différence de potentiels électrochimiques entre les matériaux et limite la formation de la zone de déplétion dans l'électrolyte sulfure (figure 1.34). Les études ont ainsi montré que la résistance d'interface entre les deux matériaux était quasiment supprimée avec des couches tampons de LiNbO₃ ou LiTaO₃ de 5 nm d'épaisseur [110].



Figure 1.34 – Représentation schématique du mécanisme de réduction de la résistance d'interface entre $LiCoO_2$ et $Li_2S-P_2S_5$ [49].

Il apparaît donc que malgré les nombreux avantages de l'utilisation d'un électrolyte solide, certains phénomènes sont présents au niveau des interfaces solide/solide et jouent un rôle notable dans les performances des batteries. Mais bien que les différentes études effectuées sur le sujet aient proposé des solutions pour limiter les réactions entre l'électrolyte solide (LiPON ou électrolytes soufrés) et les électrodes, leurs origines nécessitent encore d'être approfondies.

1.5 Conclusion : inscription du sujet de thèse dans l'état de l'art

Au vu de l'étude bibliographique présentée dans ce chapitre, il apparaît que les batteries toutsolide, et en particulier les microbatteries, ont été largement étudiées depuis leur apparition au début des années 1990. Mais certains éléments sont encore sujet à controverses et nécessitent d'être pleinement compris. L'objectif initial de ce travail de thèse est ainsi de développer des microbatteries à faible résistance interne. Nous allons donc présenter des résultats portant sur les facteurs influençant le plus la résistance interne : les propriétés de transport de l'électrolyte et les résistances aux interfaces.

Tout d'abord, il apparaît rapidement que le LiPON est le matériau d'électrolyte quasi-exclusif des microbatteries. Mais l'origine de ses propriétés de transport est sujet à controverse et les interprétations exposées sont parfois contradictoires. Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeux nous avons réalisé une étude approfondie et originale permettant de mettre en relation la structure chimique du LiPON et ses propriétés de transport ionique. Les résultats et les méthodes développées pour les obtenir sont présentés dans le chapitre 2.

Dans les batteries tout solides massives, de nouveaux électrolytes montrent d'excellents résultats en conductivité ionique : les électrolytes soufrés. Cependant, très peu d'études se sont attachées au développement de ces matériaux sous forme de couches minces. Le chapitre 3 présentera donc les différentes pistes explorées au cours de cette thèse pour développer des couches minces d'électrolyte soufré par pulvérisation cathodique, sur la base des matériaux présentés dans ce chapitre.

Enfin, le chapitre 4 se concentrera sur l'étude de l'interface solide/solide entre le matériau d'électrode positive LiCoO_2 et la couche de LiPON, notamment sur l'influence de cette interface sur la diffusion du lithium et la résistance de transfert de charge lors du cyclage de la microbatterie. Au cours de cette étude, nous avons également essayé de développer des procédés d'analyse des interfaces spécifiques aux microbatteries. Les premiers résultats seront exposés.

Pour tenter de répondre à ces problématiques, les différents chapitres proposeront le couplage de plusieurs techniques de caractérisation électriques comme la spectroscopie d'impédance (EIS) ou la titration galvanostatique intermittente (GITT), avec des analyses de la structure chimique comme la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS).

Chapitre

Étude des propriétés électrochimiques et structurelles du LiPON

Dans ce chapitre, une étude approfondie des propriétés électriques et de la structure chimique du LiPON a été effectuée. Bien que ce matériau soit considéré comme la référence des électrolytes solides pour les microbatteries, de nombreux travaux ont cherché à expliquer l'origine de ses propriétés électriques sans apporter une réponse définitive. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, nous avons proposé une relation entre la structure et les propriétés électriques du LiPON, par couplage de la spectroscopie d'impédance avec la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X. La démarche adoptée dans ce chapitre nous a également permis d'appréhender le développement d'un électrolyte solide soufré.

Sommaire

2.1	Fab	rication des couches minces de LiPON et des systèmes électrochimiques	44
	2.1.1	Dépôts de couches minces de LiPON par pulvérisation cathodique	44
	2.1.2	Systèmes électrochimiques	45
	2.1.3	Morphologie et épaisseur des couches-minces déposées	45
2.2	Mét	hodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques du LiPON	48
	2.2.1	Conductivité ionique, permittivité relative et énergie d'activation	48
	2.2.2	Conductivité électronique	52
	2.2.3	Propriétés de transport ionique dans la couche d'électrolyte	53
	2.2.4	Composition chimique et structures électroniques	58
2.3	Influ	uence de la pression partielle d'azote sur les propriétés du LiPON	64
	2.3.1	Influence du taux d'azote sur les propriétés électriques du LiPON	64
	2.3.2	Evolution de la structure électronique du LiPON avec le taux d'azote $\ldots \ldots \ldots$	67
		2.3.2.1 Analyse XPS des niveaux de cœur des éléments constitutifs du LiPON $\ . \ . \ .$	68
		2.3.2.2 Analyse XPS de la bande de valence et couplage aux calculs $ab~initio~\ldots$	75
2.4	Mod	lification des propriétés du LiPON par pulvérisation d'une cible surlithiée .	81
	2.4.1	Comparaison des propriétés électriques des LiPON standard et sur lithié $\ .\ .\ .\ .$	81
	2.4.2	Structure chimique des LiPON standard et surlithié	83
2.5	Con	clusion et perspectives	87

2.1 Fabrication des couches minces de LiPON et des systèmes électrochimiques

2.1.1 Dépôts de couches minces de LiPON par pulvérisation cathodique

Comme mentionné à plusieurs reprises dans le premier chapitre, la plupart des matériaux constitutifs des microbatteries, et en particuliers toutes les couches minces étudiées dans cette partie, sont réalisés par pulvérisation cathodique dont le principe général est explicité en annexe A. Les systèmes étudiés dans ce chapitre ont été réalisés dans un bâti industriel, appelé *Endura* (Applied Materials[®]), situé en salle blanche et compatible avec des tailles de substrat de 200 mm de diamètre. Ce bâti possède plusieurs chambres indépendantes qui permettent de déposer plusieurs matériaux différents (Ti, LiCoO₂, LiPON) sans changement de cible. Les systèmes décrits dans ce chapitre sont issus des procédés standards du laboratoire et sont considérés comme stables et reproductibles. Un suivi régulier des propriétés des différents matériaux permet de vérifier la bonne stabilité des procédés de dépôt.

Les différents systèmes fabriqués pour cette étude sont réalisés sur des substrats de Silicium (200 mm de diamètre) préalablement recouverts de couches barrières de SiO₂ (90 nm) et Si₃N₄ (160 nm) afin d'éviter toute diffusion d'ions Li⁺ dans le Silicium [13].

Le dépôt de LiPON est effectué par pulvérisation cathodique r.f. magnétron, qui permet de déposer des couches minces à partir de matériaux isolants. Dans le cadre de cette étude, deux types de LiPON différents ont été étudiés et comparés. Le premier, que l'on appellera par la suite *LiPON standard*, est obtenu par pulvérisation d'une cible de Li₃PO₄ pur, du fournisseur Umicore[®]. Le deuxième, appelé *LiPON surlithié*, est fabriqué selon le même procédé, à partir d'une cible composée d'un mélange $0,65Li_3PO_4-0,35Li_2O$ (soit 12,2% massique de Li₂O) fournie par Heraeus[®]. Le tableau 2.1 détaille les différents paramètres de dépôts et la configuration du bâti, communs à tous les matériaux déposés pour cette étude.

Pour étudier la relation entre la composition et la structure du LiPON sur ses propriétés électriques, l'influence du taux d'azote dans l'atmosphère réactive a été étudiée. Alors que le procédé standard du laboratoire est fait avec une atmosphère composée de 100% de diazote, des mélanges $Ar/N_2 50/50$ et 75/25 ont également été testés.

Configuration de bâti	Substrat Distance cible-substrat Fréquence r.f. Pression avant dépôt	${{\rm Si/SiO_2/Si_3N_4}}\ 8\ {\rm cm}\ 13,56\ {\rm MHz}\ 10^{-5}\ {\rm Pa}$
Paramètres de dépôt	Puissance Atmosphère Pression de travail Durée de dépôt	1.5 kW (1.8 W.cm ⁻²) N ₂ pur ou Ar :N ₂ 0,5 Pa 3 h

Tableau 2.1 – Configuration du bâti "Endura" et paramètres de dépôt des couches minces de LiPON standards et surlithiés.

Avant chaque dépôt, toutes les cibles subissent une étape de pré-pulvérisation dans les conditions de dépôt pour éliminer d'éventuels contaminants résiduels et conditionner la cible. La durée de cette étape est de 30 min si le dépôt précédent a été fait dans les mêmes conditions, mais est étendue à plusieurs heures si les conditions de dépôt sont différentes de celles du dépôt précédent, par exemple lors d'un changement de cible ou d'atmosphère réactive.

2.1.2 Systèmes électrochimiques

L'étude des propriétés électriques du LiPON se fait sur des systèmes (ou cellules) électrochimiques appelés *MEM* pour Métal/Électrolyte/Métal, par analogie aux systèmes MIM (Métal/Isolant/Métal) utilisés notamment en physique des semi-conducteurs. Ces systèmes sont constitués d'une couche mince de LiPON entre deux couches collectrices de courant, telles que schématisées sur la figure 2.1. Les collecteurs de courant, consistant en des couches de titane ou platine de 250nm d'épaisseur, sont déposés par pulvérisation cathodique sous atmosphère inerte (argon pur). Ces couches métalliques sont considérées comme des électrodes bloquantes, stables chimiquement et électrochimiquement au contact du matériau d'électrolyte, permettant ainsi d'étudier les propriétés de la couche de LiPON seule.



Figure 2.1 – Schématisation en coupe d'un système MEM Ti/LiPON/Ti utilisé pour l'étude.

Les cellules sont localisées sur le substrat par un dépôt des différentes couches minces à travers des masques différents. Cela permet d'obtenir des motifs identiques et calibrés pour tous les systèmes fabriqués sur la plaque de Silicium. Dans le cadre de cette étude, l'architecture sélectionnée, initialement développée par Applied Materials[®] est dénommée "*ESTAR*". Chaque substrat de Silicium de 200 mm de diamètre comporte ainsi 29 puces identiques (figure 2.2a) dont la surface active est égale à 1,04 cm² (figure 2.2b).

2.1.3 Morphologie et épaisseur des couches-minces déposées

Une fois les couches minces de LiPON déposées, il est nécessaire d'en connaître les dimensions pour calculer ses propriétés électriques. Alors que la surface active est calibrée par les masques de dépôt, l'épaisseur dépend fortement des paramètres de dépôt (puissance, pression globale, durée...). La méthode utilisée pour mesurer l'épaisseur est la microscopie électronique à balayage (MEB), effectuée sur un appareil Merlin de la marque Zeiss (figure 2.3).



Figure 2.2 – Cellules électrochimiques déposées avec le motif ESTAR

Bien que plus contraignante à mettre en œuvre que d'autres techniques comme l'ellipsométrie ou la profilométrie mécanique, elle a été choisie car elle offre la possibilité de faire des mesures sans exposer l'échantillon à l'air. En effet une valise de transfert a été développée pour le microscope utilisé et les échantillons peuvent être transférés de la boite à gants au MEB sans passage à l'air. En revanche, cette analyse est destructrice, la plaque de Silicium et les puces mesurées devant être clivées. Cette méthode de mesure s'accompagne également d'un autre inconvénient : l'analyse reste extrêmement ponctuelle, se concentrant sur un ou plusieurs échantillons d'une dizaine de millimètres extraits d'un substrat de plusieurs dizaines de centimètres de diamètre.



Figure 2.3 – Image MEB de cellules Ti/LiPON/Ti sur substrat Silicium en coupe, après optimisation du procédé de mesure; Grossissement x20000.

Le LiPON étant un isolant électronique, ainsi que tous les matériaux d'électrolytes déposés dans le cadre de cette thèse, des effets de charge et de réactivité *in situ* peuvent parfois être observés lors des analyses MEB, dû au bombardement de la surface de l'échantillon par les électrons. Cela peut entraîner une qualité d'image dégradée, ou l'apparition de "cloques" dans la couche de LiPON. Ces artefacts de mesure ne posent pas de problème particulier pour mesurer l'épaisseur de la couche, mais ils empêchent de voir la microstructure du matériau déposé. Afin de les limiter au maximum, les paramètres d'analyse ont été optimisés. Ainsi la tension appliquée entre la colonne et l'échantillon (et responsable du bombardement électronique) est fixée à 3 kV pour une distance de travail de 4 millimètres, et la vitesse de balayage est définie comme la plus faible possible pour ne pas exposer le LiPON trop longtemps tout en gardant une résolution suffisante.

L'épaisseur de la couche de LiPON mesurée, dépendante de la durée de pulvérisation, est généralement comprise entre 1 et 3 micromètres. Nous avons observé que l'épaisseur du LiPON pour les cellules en bord de plaque est un peu plus faible que sur le reste de la plaque [111], comme illustré en figure 2.4. L'épaisseur du LiPON a été mesurée pour quatre cellules localisées le long d'un rayon de plaque. Tandis que la cellule centrale et celle située en premier rayon ont toutes deux une épaisseur d'environ 2,2 µm, celle-ci décroit fortement lorsque l'on se rapproche du bord. Ainsi, seules les puces centrales et les puces adjacentes (premier rayon) seront considérées dans l'étude des propriétés électriques du LiPON.



Figure 2.4 – Mesure des épaisseurs de la couche de LiPON par MEB le long d'un rayon de la plaque ESTAR. Les puces mesurées sont encadrées en jaune sur la photographie.

2.2 Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques du LiPON

2.2.1 Conductivité ionique, permittivité relative et énergie d'activation

Du fait de l'architecture MEM et de la superposition de la couche d'électrolyte solide entre deux électrodes bloquantes, les seuls phénomènes observés lors de l'application d'un courant ou d'une tension aux bornes du système sont la migration des ions Li⁺ à l'intérieur de la couche de LiPON et une accumulation de charges au niveau des interfaces entre l'électrolyte et les électrodes métalliques. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique de choix pour mesurer les propriétés électriques et en déduire les propriétés électrochimiques des matériaux. Des mesures EIS ont été effectuées au laboratoire à l'aide de potentiostats VMP3 de Bio-logic[®] et en utilisant un système à 2 pointes pour connecter les bornes de la cellule au spectromètre (figure 2.5a). Par convention, et même si les cellules MEM sont symétriques, les bornes positives et négatives de ces systèmes sont définies de la même façon que pour une microbatterie complète, à savoir la couche de titane inférieure comme électrode positive et la couche de titane supérieure comme électrode négative.



Figure 2.5 – (a) Branchement d'un système MEM Ti/LiPON/Ti encapsulé à l'impédancemètre avec un système de pointes; (b) Spectre d'impédance classique d'une cellule Ti/LiPON/Ti mesuré à 25°C, et schéma équivalent associé.

Comme expliqué plus en détail en annexe B, la spectroscopie d'impédance consiste en l'application d'une perturbation sinusoïdale de faible amplitude en tension (ou courant) aux bornes de la cellule autour d'une valeur d'équilibre et de mesurer sa réponse sinusoïdale en courant (ou tension, respectivement), pour différentes fréquences. Ainsi, sous l'effet du champs diélectrique, la contribution électrique du LiPON (conductivité ionique, permittivité diélectrique) sont observées à haute fréquence, tandis que le comportement capacitif des interfaces électrolyte/électrode est observé à basse fréquence. Un spectre EIS classique d'une cellule Ti/LiPON/Ti représenté dans un repère de Nyquist (partie réelle Re(Z) contre l'opposé de la partie imaginaire -Im(Z) de l'impédance mesurée) ainsi que le circuit équivalent utilisé pour modéliser la courbe expérimentale sont donnés sur la figure 2.5b.

On distingue trois parties différentes dans ce circuit équivalent. Premièrement, la partie à très haute fréquence comporte la réponse de la connectique (pointes, câbles) caractérisée par une inductance L_c et une première résistance R_c en série. À haute fréquence, la réponse de la couche de LiPON et les phénomènes de transport ionique dans son épaisseur sont caractérisés par un circuit parallèle composé d'une résistance R_e et d'un élément à phase constante (CPE) Q_e associé au facteur α_e , qui se traduit sur le spectre EIS par un demi-cercle légèrement aplati de diamètre R_e . On définit également la fréquence caractéristique f_e de l'électrolyte analysé à l'apex du demi-cercle. La couche de LiPON pouvant être assimilée à un condensateur, il est possible de calculer une valeur de capacitance équivalente C_e de la couche de LiPON à partir des valeurs de R_e et Q_e en utilisant l'équation (2.1). Cette capacité idéale représente un circuit R/C ayant la même constante de temps (caractérisé par f_e) que le circuit R/CPE réel. Enfin, un dernier CPE Q_{acc} associé au facteur α_{acc} est observé à basse fréquence et modélise l'accumulation de charges à l'interface entre le LiPON et les électrodes bloquantes, se traduisant par une remontée quasi verticale du spectre EIS.

$$C_e = R_e^{\frac{1-\alpha_e}{\alpha_e}} \times Q_e^{\frac{1}{\alpha_e}}$$
(2.1)

La modélisation du spectre d'impédance en utilisant ce modèle équivalent permet de déterminer les valeurs de résistance et pseudo-capacitance caractéristiques des propriétés électriques et diélectriques de la couche de LiPON. Il est ainsi possible d'obtenir directement la conductivité ionique intrinsèque du LiPON, σ_i , en normalisant la résistance de la couche avec le facteur géométrique l/S (équation (2.2)). Les propriétés diélectriques du LiPON peuvent également être analysées en calculant sa permittivité relative ϵ_r grâce à la valeur de capacitance obtenue (équation (2.3)).

$$R_e = \frac{l}{\sigma_i \times S} \qquad \text{soit} \qquad \sigma_i = \frac{l}{S} \times \frac{1}{R_e} \qquad (2.2)$$

$$C_e = \epsilon_r \epsilon_0 \times \frac{S}{l}$$
 soit $\epsilon_r = \frac{l}{S} \times \frac{C_e}{\epsilon_0}$ (2.3)

Avec:

 $\circ~R_e$ et C_e : résistance (\Omega) et capacitance (F) de la couche d'électrolyte (\Omega)

◦ ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,84 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

- $\circ \ \epsilon_r$: permittivité diélectrique relative de l'électrolyte (sans unité)
- $\circ~l$ et S : épaisseur de la couche (m) et surface active de la cellule (m²). .

[•] σ_i : conductivité ionique de l'électrolyte (S.m⁻¹)

Les propriétés de transport des ions lithium dans le LiPON sont des phénomènes dont la dynamique dépend fortement de la température. Selon Deportes *et al.*, qui décrivent une approche microscopique du transport ionique dans les phases amorphes, le mécanisme global d'un déplacement est constitué de deux étapes : la formation de défauts chargés et leur migration dans le solide [112]. Le processus de formation d'un défaut dans un solide amorphe est analogue a la création d'un désordre de Frenkel cationique dans un cristal et la concentration en porteurs de charges ioniques p_0 (*i.e.* les ions Li⁺), égale à la concentration de sites anioniques laissés vacants, suit l'équation suivante :

$$p_0 = C_{Li} \, \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right) \tag{2.4}$$

Avec :

 $\circ p_0$: concentration en porteurs de charges mobiles (mol.m⁻³)

- C_{Li} : concentration totale en lithium dans le solide (mol.m⁻³)
- ΔG_f : enthalpie libre du processus de formation de défauts (J.mol⁻¹)
- R: constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

 $\circ~T$: température (K)

Ensuite, les défauts chargés créés migrent à travers le solide soumis au champs électrique et leur mobilité μ_i est définie par l'équation :

$$\mu_i = \frac{F}{RT} \frac{d^2}{6} \nu^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$
(2.5)

Avec:

- $\circ \mu_i$: mobilité ionique (m².V⁻¹.s⁻¹)
- F: constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)
- $\circ d$: distance moyenne de saut (m)
- $\circ~\nu^0$: fréquence de vibration des ions Li^+ en position interstitielle $({\rm s}^{-1})$

• ΔG_m : enthalpie libre moyenne du processus de migration des défauts (J.mol⁻¹)

Dans le cas du LiPON, où la conductivité électronique est supposée négligeable, la conduction est assurée seulement par les ions lithium. La conductivité ionique σ_i peut donc s'écrire comme le produit de la concentration en porteurs de charges mobiles et leur mobilité ionique :

$$\sigma_i = F \ p_0 \ \mu_i \tag{2.6}$$

soit en séparant l'enthalpie
libre entre l'enthalpie et l'entropie selon $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$:

$$\sigma_i = \frac{F^2}{RT} \frac{d^2}{6} \nu^0 C_{Li} \exp\left(\frac{\frac{\Delta S_f}{2} + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m}{RT}\right)$$
(2.7)

Cette relation est analogue a une relation d'Arrhenius de la forme :

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{2.8}$$

qui définit l'énergie d'activation E_a par :

$$E_a = \frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m \tag{2.9}$$

et le coefficient pré-exponentiel σ_0 , en négligeant les termes entropiques, par :

$$\sigma_0 = \frac{F^2}{R} \frac{d^2}{6} \nu^0 C_{Li} \tag{2.10}$$

Il est par conséquent possible de mesurer en pratique l'énergie d'activation du LiPON à partir des spectres EIS de cellules effectués à différentes températures. Pour ceci, un appareil *Prober* de Cascade[®] (station SUMMIT 12000B-M) a été utilisé. Il est équipé d'une cage de Faraday pour des mesures précises à très bas courant (< 0.1 nA) et d'un porte-échantillon thermalisé sous flux d'air sec, permettant d'effectuer des mesures sur une large gamme de température (de -60°C à 180°C) avec une précision de 1°C. Une fois la conductivité ionique mesurée pour chaque température, l'équation (2.8) induit une variation linéaire de $\ln(\sigma_i T)$ en fonction de $\frac{1000}{T}$ dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation E_a , comme observé sur la figure 2.6.



Figure 2.6 – Exemple de courbe d'Arrhenius obtenue pour un système Ti/liPON/Ti avec un LiPON standard déposé sous azote pur. Valeurs moyennes des mesures effectuées sur 4 cellules Ti/LiPON/Ti identiques (écart-type inférieur à la taille des points).

Le tableau 2.2 présente les valeurs calculées de conductivité ionique, énergie d'activation et permittivité relative du LiPON standard déposé sous azote pur, après moyenne sur 4 cellules identiques adjacentes. Les valeurs, cohérentes avec les différentes études de la littérature, sont accompagnées de faibles erreurs, de 0,7 à 2,5%, confirmant l'hypothèse que sur les puces sélectionnées, proches du centre, les propriétés du LiPON sont bien homogènes.

	σ_i ,	E_a	ϵ_r
	$(\mu S.cm^{-1})$	(eV)	
LiPON standard 100% N ₂	2.08 ± 0.02	0.534 ± 0.004	54.1 ± 1.4

Tableau 2.2 – Conductivité ionique, énergie d'activation et permittivité diélectrique relative d'échantillons de LiPON standard déposé sous azote pur (moyenne sur 4 puces identiques).

2.2.2 Conductivité électronique

Comme présenté dans la section 1.2.2, un bon matériau d'électrolyte doit avoir une bonne conductivité ionique, mais également une conductivité électronique la plus faible possible afin de forcer les électrons à alimenter le circuit électrique extérieur et éviter les phénomènes d'auto-décharge de la microbatterie. Lorsque la conductivité électronique est négligeable devant les phénomènes de transport ionique dans la couche de LiPON, il n'est pas possible de la mesurer et de la modéliser directement par EIS. Il est cependant possible de la mesurer au moyen d'une mesure potentiostatique. Cette mesure consiste à appliquer une différence de potentiel U_0 fixe aux bornes de la cellule et à mesurer le courant résiduel I la traversant. Lors de la mesure du courant pendant l'application de la différence de potentiel, deux phénomènes sont observés. Le début de la mesure est caractérisé par un fort courant dû essentiellement au processus capacitif interferrant (figure 2.7a). Lorsque le temps de mesure augmente, les ions Li⁺ s'accumulent aux interfaces avec les électrodes bloquantes et leur mouvement s'arrête. Une chute du courant mesuré est alors observée. Le transport des électrons à travers de l'électrolyte devient alors prépondérant et l'intensité résiduelle I_{∞} mesurée après cette stabilisation du système est caractéristique du transport électronique (figure 2.7b). La loi d'Ohm nous permet une relation entre la conductivité électronique σ_e du LiPON et les valeurs mesurées :

$$\sigma_e = \frac{l}{S} \times \frac{I_\infty}{U_0} \tag{2.11}$$

Avec :

 $\circ \sigma_e$: conductivité électronique (S.cm⁻¹)

 $\circ U_0$: tension appliquée (V)

• I_{∞} : courant résiduel mesuré après stabilisation (A)

Dans la pratique, en considérant la résistance électronique du LiPON aux alentours de 10⁻¹⁴ S.cm⁻¹, les courants résiduels mesurés sont très faibles, inférieurs au nanoampère, comme le montre la figure 2.7b. L'appareil VMP3 utilisé pour les caractérisations électriques des systèmes étudiés au laboratoire est calibré pour des mesures de courant supérieures au microampère. L'utilisation de voies bas-courants dédiées et de cages de Faraday est donc nécessaire pour obtenir une meilleure précision des mesures. Afin de s'assurer d'une bonne stabilisation du système, le temps de mesure doit être suffisamment long. Le procédé d'analyse développé par le laboratoire consiste ainsi à l'application d'une tension de 0,5V aux bornes de la cellule MEM pendant 100h.



Figure 2.7 – Mesure potentiostatique de la conductivité électronique d'une couche de LiPON standard (déposée sous azote pur), par l'application d'une tension $U_0 = 0, 5V$: (a) chute ohmique observable dans les premières secondes de mesures et (b) courant résiduel mesuré après stabilisation et moyenne calculée sur les 20 dernières heures de mesure.

Pour l'exemple donné en figure 2.7, dans lequel la conductivité électronique d'une couche de LiPON standard déposé sous azote pur est caractérisée, le courant résiduel moyen mesuré entre 80 et 100h de mesure est égal à 0,10 nA. La couche de LiPON ayant une épaisseur de 1,7 µm pour une surface de 1,04 cm², l'équation (2.11) donne une conductivité électronique de la couche de LiPON de 3×10^{-14} S.cm⁻¹, en accord avec les valeurs de la littérature.

Cette technique présente cependant certaines limites, comme observé sur la figure 2.7 :

- \circ le signal de l'intensité résiduelle est très bruité (0.1 \pm 0.2 nA pour l'exemple présenté),
- même après une centaine d'heures de mesure, le courant moyen n'est pas parfaitement stabilisé et continue de diminuer.

Néanmoins, une simple régression linéaire effectuée sur la courbe présentée donne une pente extrêmement faible $(-10^{-4} \text{ nA.h}^{-1})$. Cette méthode permet donc d'obtenir un ordre de grandeur de la conductivité électronique ce qui est généralement suffisant pour comparer les matériaux entre eux.

2.2.3 Propriétés de transport ionique dans la couche d'électrolyte

En plus des propriétés électriques directement obtenues par EIS comme présenté ci-dessus, plusieurs calculs ont été utilisés pour analyser les propriétés de transport ionique dans les différentes couches d'électrolytes. On peut ainsi déduire la longueur de Debye, la concentration en porteurs de charge, la mobilité ionique ainsi que le coefficient de diffusion des ions Li^+ dans la couche d'électrolyte. Ces équations ont été proposées par Klein *et al.* dans le cadre de la modélisation de la polarisation aux électrodes [113].

Longueur de Debye et validation du modèle aux électrodes bloquantes.

Dans le cas de systèmes MEM, les interfaces entre le LiPON et les couches métalliques collectrices de courant sont caractérisées par une différence entre les potentiels électriques des deux matériaux (figure 2.8). En considérant l'électrode bloquante aux ions lithium et sans réactivité avec le LiPON (*i.e.* formation d'une couche d'interphase), la capacité interfaciale peut être assimilée à une capacité de couche diffuse (Gouy-Chapman). La longueur de Debye, notée L_D , est par définition la longueur caractéristique sur laquelle des charges électriques vont s'accumuler pour écranter le champ électrostatique. Elle peut alors être calculée grâce aux valeurs de capacités de la couche d'électrolyte C_e et d'accumulation de charges aux interface C_{acc} , comme développé dans l'équation (2.12).



Figure 2.8 – Représentation schématique de la variation du potentiel électrique à l'interface bloquante entre l'électrolyte et l'électrode métallique.

$$\frac{l}{L_D} = \frac{C_{acc}}{C_e} \qquad \text{soit} \qquad L_D = l \times \frac{C_e}{C_{acc}} \qquad (2.12)$$

Avec :

 $\circ L_D$: longueur de Debye (m)

 $\circ C_e$: capacitance de la couche de LiPON (F)

• C_{acc} : capacitance d'accumulation de charges (F)

Comme explicité précédemment, la pseudo-capacitance de la couche de LiPON C_e peut facilement être calculée par les valeurs de résistance et CPE mesurées (équation (2.1)). La capacitance d'accumulations de charge ne peut pas être calculée de la même façon, les interfaces avec les électrodes bloquantes étant symbolisées par un seul CPE Q_{acc}. L'hypothèse faite est que la capacitance est égale à la valeur de Q_{acc}, le facteur α_{acc} associé étant indépendant de la température et constamment supérieur à 0,95, rendant le comportement du CPE quasiment identique à celui d'un condensateur idéal. On obtient ainsi l'équation suivante :

$$L_D \approx l \times \frac{C_e}{Q_{acc}} \tag{2.13}$$

Lorsque l'interface LiPON/Métal est réactive, on observe généralement la formation d'une couche d'interphase entre les deux matériaux et le modèle précédemment explicité n'est plus valide. Pour vérifier ceci, et valider notre modèle, des systèmes Ti/LiPON/Ti ont été comparés avec des systèmes Pt/LiPON/Pt, le platine s'oxydant moins facilement que le titane. La figure 2.9 présente

les mesures de conductivité ionique à 25°C et le rapport des capacitances électrolytique et interfaciale C_e/Q_{acc} pour différentes plaques MEM fabriquées avec des électrodes en titane et platine. Les résultats sont représentés de façon chronologique.



Figure 2.9 – Variation du rapport entre les capacitances du LiPON et d'accumulation de charges et de la conductivité ionique à 25°C pour différentes cellules fabriquées avec des collecteurs de courant en titane ou platine.

Au vu des variations du rapport des capacitances, aucune différence ne peut être faite entre l'utilisation du titane ou du platine concernant le rapport C_e/Q_{acc} étant fabriquées avec des matériaux différents. De plus, on peut remarquer que cette variation est similaire à celle de la conductivité ionique. Les différentes propriétés de transport calculées via ce rapport, à commencer par la longueur de Debye sont donc bien caractéristiques de la couche diffuse dans le LiPON à l'interface LiPON/Ti.

La variation avec la température de la longueur de Debye calculée pour une couche de LiPON standard déposé sous azote pur est donnée à titre d'exemple en figure 2.10.



Figure 2.10 – Variation avec la température de la longueur de Debye d'une couche mince de LiPON standard (calculée selon l'équation (2.12)).

Il apparaît alors que sur l'intervalle considéré, la longueur de Debye calculée est indépendante de la température et égale à $15, 9 \pm 0, 2$ Å. Ces résultats sont en accord avec une étude réalisée au laboratoire sur une couche de LiPON semblable, qui montre une longueur de Debye moyenne de 15 Å[114].

Concentration en porteurs de charges mobiles.

Au vu des conductivités ioniques et électroniques du LiPON, on peut considérer que les ions lithium (ou les lacunes/interstitiels de lithium) sont les seuls porteurs de charge mobiles au sein du matériau. Mais une partie de ces ions étant piégés dans le réseau vitreux de l'électrolyte, seule une fraction est mobile et participe activement au transport ionique. Elle est caractérisée par la concentration en porteurs de charge mobiles p_0 (nombre de charges par unité de volume) et se calcule à partir de la longueur de Debye selon l'équation :

$$p_0 = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{L_D^2 q^2} \tag{2.14}$$

Avec :

• ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8, 84 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

 $\circ \epsilon_r$: permittivité diélectrique relative de l'électrolyte (sans unité)

• q: charge ionique (pour Li : $q = 1, 6 \times 10^{-19}$ C)

La variation de la concentration en porteurs de charges mobiles dans une couche de LiPON déposée sous azote pur avec la température est donnée en figure 2.11. Sur l'intervalle de température étudié (de -20°C à 35°C), on peut remarquer que cette concentration évolue légèrement avec une relation exponentielle, en accord avec les processus microscopiques de formation de défauts explicités précédemment (équation (2.4)). Mais contrairement à la conductivité ionique, qui varie sur plusieurs ordres de grandeurs sur la même gamme de température (figure 2.6), la pente observée ici est très faible. On peut donc considérer que l'énergie de formation de défauts avec la température est négligeable devant l'énergie de migration de ces défauts, qui devient donc la seule composante de l'énergie d'activation du matériau. Par la suite, la concentration en porteurs de charges sera donc considérée comme constante avec la température et ici égale à environ $2, 8 \pm 0, 2 \times 10^{19}$ at.cm⁻³, en accord avec les données de la littérature [114].

De plus, des mesures de composition chimique ont été réalisées par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford couplée avec une analyse par réaction nucléaire, abrégé RBS-NRA (*cf.* section 2.2.4). Cette technique de mesure permet notamment de mesurer de façon absolue la concentration des éléments présents dans le matériau analysé. À titre d'information, une concentration en lithium de $5,7 \times 10^{22}$ at.cm⁻³ a été mesurée sur un échantillon de LiPON déposé sous azote pur. Cela permet, en comparant les deux concentrations, d'estimer la proportion d'ions lithium mobiles dans la structure du LiPON à environ 0,05%.

[•] p_0 : concentration en porteurs de charges (m⁻³)



Figure 2.11 – Variation de la concentration en porteurs de charges mobiles d'une couche mince de LiPON standard avec la température.

Mobilité ionique et coefficient de diffusion du lithium dans l'électrolyte.

Comme discuté précédemment, la conductivité ionique σ_i , définie comme la faculté du matériau à transporter les charges mobiles pour se déplacer à l'intérieur d'un matériau, est le produit de la concentration en porteurs de charges mobiles p_0 par leur mobilité ionique, notée μ_i , selon l'équation (2.15).

$$\sigma_i = p_0 \ q \ \mu_i$$
 soit $\mu_i = \frac{\sigma_i}{p_0 \times q}$ (2.15)

L'équation de Nernst-Einstein permet alors de calculer le coefficient de diffusion des ions lithium dans le matériau D_{Li} d'après la mobilité ionique :

$$D_{Li} = \frac{\mu_i k_B T}{q} = \frac{\sigma_i k_B T}{p_0 \ q^2}$$
(2.16)

Avec :

 $\circ~\mu_i$: mobilité ionique des ions Li^+ (m².V^-¹.s^-¹)

• D_{Li} : coefficient de diffusions des ions Li⁺ dans la couche d'électrolyte (cm².s⁻¹)

la figure 2.12 présente les variations avec la température (entre -20°C et 35°C) du coefficient de diffusion des ions lithium dans une couche mince de LiPON déposé sous azote pur. On observe alors que le coefficient de diffusion des ions lithium suit bien une loi d'Arrhenius dont l'énergie est caractéristique de l'énergie de migration des défauts dans la structure du LiPON, la concentration en porteurs de charges mobiles étant considérée comme constante. A titre d'information, la mobilité ionique calculée à 25°C pour ce système est de $4, 5 \times 10^{-7}$ cm².V⁻¹.s⁻¹, en accord avec la littérature $(3, 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1})$ [114].

Pour la suite de l'étude, il sera donc possible de comparer les valeurs moyennes de la longueur de Debye et de la concentration en porteurs de charges, ainsi que les valeurs de mobilité ionique et/ou du coefficient de diffusion à 25°C de différents matériaux.



Figure 2.12 – Variation avec la température du coefficient de diffusion des ions Li⁺ dans une couche mince de LiPON standard.

2.2.4 Composition chimique et structures électroniques

La méthode sélectionnée pour la caractérisation de la composition chimique des différentes couches minces déposées lors de cette thèse est la Spectroscopie Photoélectronique à rayons X, abrégée XPS, dont le principe général est explicité en annexe C.

L'appareillage utilisé est un spectromètre Versa Probe II de la marque ULVAC-PHI[®] pour lequel l'émission des photoéléctrons est due à l'irradiation des échantillons par la raie $K\alpha_{1.2}$ de l'aluminium, d'énergie $h\nu$ égale 1486,6 eV. Pour toutes les analyses de cette thèse, les spectres sont enregistrés avec un rayonnement X micro-focalisé 100 µm de diamètre, pour une puissance de radiation associée de 25 W. Les mesures sont effectuées sous ultra-vide, la pression résiduelle dans la chambre d'analyse XPS étant d'environ 7×10^{-8} Pa.

De même que pour les analyses MEB présentées en section 2.1.3, les transferts d'échantillons entre la boîte à gants et la chambre sous vide du bâti XPS ont été effectués avec l'aide d'une valise de transfert spécialement développée pour le spectromètre, les protégeant de l'air. Une fois les échantillons insérés dans la chambre sous ultra-vide, la distance les séparant de l'analyseur est automatiquement affinée par le spectromètre pour obtenir le maximum d'intensité. Un premier spectre de survol, couvrant l'ensemble des énergies de liaison est effectué avec une énergie de passage de 117 eV (figure 2.13). Ce spectre permet d'observer les pics caractéristiques des éléments présents dans la couche, avec une faible résolution, et déceler d'éventuelles pollutions de surface, nécessitant parfois de sélectionner un autre point de mesure.

On remarque ainsi sur le spectre de survol la présence d'une raie caractéristique du carbone C1s, d'intensité non-négligeable. La profondeur d'analyse de l'XPS, estimée à environ 5 nanomètres, ne permet d'analyser la composition chimique et la structure électronique des éléments qu'en extrême surface. Cette surface peut être parfois polluée par des hydroxydes ou carbonates, comme dans ce cas avec le LiPON. Pour s'affranchir de ce problème, il est possible d'abraser localement *in situ* la surface de l'échantillon pour éjecter sous ultra-vide les atomes et pollutions de surface, puis d'analyser la composition chimique au fond du cratère formé.



Figure 2.13 – Exemple d'un spectre XPS de survol et des raies observées pour un échantillon de LiPON standard, avant et après abrasion GCIB.

Deux méthodes d'abrasion sont disponibles sur l'appareillage utilisé. La première, classique, consiste à pulvériser sur la surface de l'échantillon un faisceau d'ions Ar⁺ monoatomiques de forte énergie (généralement 1 à 2 keV). Cependant, une étude antérieure au laboratoire a montré que la structure chimique du LiPON était modifiée par cette abrasion rapide (environ 3 nm.min⁻¹ pour une énergie de faisceau de 2 keV et 5 nm.min⁻¹ à 4 keV) [115]. Les mesures XPS effectuées par la suite ne sont plus représentatives du matériau déposé. La deuxième méthode, beaucoup plus douce, permet de pulvériser sur la surface de l'échantillon des clusters d'ions d'argon (2500 atomes pour le procédé utilisé) d'énergie de 5, 10 ou 20 keV. On appelle cette méthode l'abrasion par faisceau d'ions d'agrégats gazeux (GCIB, Gas Cluster Ion Beam). Contrairement à l'abrasion monoatomique, les clusters d'ions vont se désintégrer au contact de l'échantillon et chaque ion Ar⁺ aura une énergie de l'ordre de quelques eV/atome (énergie du faisceau de cluster divisée par nombre d'atomes le constituant). Cette technique permet dans certaines conditions de garder intacte la structure du LiPON mesurée, mais est beaucoup plus lente, avec un taux d'abrasion inférieur à 1 nm.min⁻¹ pour une énergie de 8 eV/at par exemple [115]. Les spectres XPS N1s et O1s d'une couche de LiPON, mesurés après diverses techniques d'abrasion (GCIB à 8 et 10 eV/at, et faisceau monoatomique d'énergie 2 et 4 keV) sont présentés en figure 2.14. On remarque clairement que les spectres obtenus dépendent fortement de l'énergie d'abrasion et se dégradent fortement lorsqu'elle augmente. Par exemple, l'utilisation de l'argon monoatomique forme des structures NO₂ ou Li₂O non visibles lorsque le LiPON est abrasé avec un faisceau GCIB de faible énergie [115].

Pour l'ensemble des échantillons de LiPON analysés dans cette étude, l'abrasion choisie est une abrasion GCIB à 2500 atomes sur une surface de 1 mm², d'énergie 10 keV (soit 4 eV/at) et de courant 5 nA, les conditions les plus douces possibles pour préserver la chimie du LiPON. Lorsque


Figure 2.14 – Evolution des pics N1s et O1s mesurés après abrasion GCIB (8 et 10 eV/atome) ou monatomique (2 et 4 keV) [115].

la surface est trop polluée, notamment dans le cas où l'échantillon était auparavant encapsulé et présente des résidus importants de paraffine ou alors pour abraser des épaisseurs importantes, l'abrasion monoatomique est nécessaire. Elle est ensuite suivie d'une abrasion de 60 minutes par GCIB, pour revenir à la structure non endommagée du LiPON. Le spectre de survol de la couche de LiPON obtenu après cette abrasion GCIB est visible sur la figure 2.13.

Afin de quantifier avec précision la composition du LiPON, des spectres haute résolution pour chaque niveau de cœur caractéristique observé sur le spectre de survol (Li1s, P2p, O1s, N1s) sont ensuite réalisés avec une énergie de passage de 23 eV (résolution en énergie de 0,6 eV). De plus, l'analyse de la bande de valence (BV), située sur la plage d'énergie de 0-30 eV et correspondant à une visualisation expérimentale de la densité électronique du matériau, permet d'apporter des informations supplémentaires sur la structure électronique du LiPON. Ces analyses seront présentées et discutées en section 2.3.2.2. A titre d'exemple, la composition atomique mesurée pour une couche de LiPON standard déposée sous azote pur est reportée dans le tableau 2.3. Au vu de ces compositions, on peut remarquer que l'étape d'abrasion permet bien de nettoyer la surface des composés carbonés présents en surface de l'échantillon.

A partir de ces valeurs de composition atomique, la stœchiométrie $\text{Li}_x \text{PO}_y \text{N}_z$ peut ainsi être calculée, via les rapports de composition Li/P(x), O/P(y) et N/P(z). Les stœchiométries ainsi calculées à partir des analyses XPS pour une couche de LiPON standard déposé sous azote pur ainsi qu'une poudre de $\text{Li}_3\text{PO}_4(\text{XPS})$ pur de référence sont données dans le tableau 2.4. Par souci de

	Li (at%)	P (at%)	O (at%)	N (at%)	C (at%)
Avant GCIB	21,5	11,4	$27,\!3$	7,1	32,7
Après GCIB	$31,\!9$	$15,\!6$	$44,\!6$	$7,\!9$	0

Tableau 2.3 – Composition atomique du LiPON standard déposé sous azote pur mesurée par XPS avant et après abrasion GCIB (40min - 2500 atomes - 10 keV - 5nA).

comparaison, la stœchiométrie de quelques échantillons de LiPON a également pu être mesurée par mesures RBS-NRA. Contrairement aux analyses XPS, la mesure RBS (pour *Rutherford Backscattering Spectrometry*) est une technique de diffusion d'ions permettant de quantifier la composition de couches minces sans utiliser de normes de référence. Des ions He^{2+} à haute énergie (2 MeV) sont envoyés sur des couches minces de LiPON de 200 nm d'épaisseur et sont rétrodiffusés vers un détecteur. Les différents éléments présents dans la couche, dont les sections transversales de rétrodiffusion sont connues, peuvent ainsi être quantifiés. Le couplage de la mesure RBS avec une analyse NRA (pour *Nuclear Reaction Analysis*), consiste à envoyer des protons H⁺ sur la surface qui vont induire des réaction nucléaires avec les éléments de l'échantillon à faible numéro atomique (B, C, N et O), et à analyser les particules formées de façon similaire. Ceci permet donc de quantifier précisément la concentration des éléments légers dans les couches de LiPON. Les stœchiométries obtenues par cette méthode pour une couche de LiPON standard déposé sous azote pur sont également données dans le tableau 2.4.

Lorsque l'on compare les stœchiométries du LiPON mesurées par XPS et RBS-NRA, on remarque que les rapport Li/P sont différents (2,1 et 2,8 respectivement). Les analyses XPS tendent à sous-estimer la composition atomique en Lithium dans le LiPON, ce qui se répercute légèrement sur les rapports O/P et N/P mesurés, bien qu'ils restent comparables avec les mesures RBS-NRA (2,9 contre 2,7 pour le rapport O/P et 0,51 contre 0,55 pour le rapport N/P). Cette sous-estimation est également visible sur la stœchiométrie de la poudre Li₃PO₄ pure, estimée à Li_{2.5}PO_{5.2}. Ce phénomène peut être attribué, à une profondeur d'analyse XPS différente pour le lithium, qui a une faible énergie de liaison (autour de 55 eV), ce qui se traduit par une énergie cinétique et un libre parcours moyen du lithium sondé plus élevés que pour des éléments à plus forte énergie de liaison comme l'oxygène à environ 530 eV ou l'azote à environ 400 eV (cf. annexe C.3). De plus, même si l'abrasion GCIB est une méthode adaptée pour l'étude du LiPON, il se peut que l'abrasion induise un réarangement des ions dans le LiPON à l'endroit analysé (abrasion préférentielle ou diffusion du lithium vers l'intérieur de la couche). Par commodité, les compositions atomiques des différentes couches déposées seront cependant mesurées par XPS, l'analyse pouvant être plus facilement effectuée au laboratoire que l'analyse RBS-NRA. Malgré l'incertitude de mesure sur la teneur en lithium dans les matériaux, les variations de stœchiométries en fonction des conditions de dépôt restent valides, tant que les conditions d'analyses XPS sont constantes.

	$\mathrm{Li/P}$	O/P	N/P
LiPON (XPS)	2,1	2,9	0,51
LiPON (RBS-NRA)	2,8	2,7	$0,\!55$
$Li_3PO_4(XPS)$	2,5	5,2	-

Tableau 2.4 – Comparaison des stœchiométries d'une couche mince de LiPON standard déposé sous azote pur et d'une poudre de $Li_3PO_4(XPS)$ pure mesurées par XPS ou RBS-NRA.

Les spectres XPS obtenus sont traités et analysés au moyen du logiciel Multipak (ULVAC-PHI[®]), qui permet de lisser, calibrer et déconvoluer les spectres ainsi que de quantifier les différents éléments et structures présents dans le matériau. La déconvolution est effectuée sur la base de matériaux de références et des études reportées dans la littérature. Les spectres sont tout d'abord calibrés en prenant le pic du carbone comme référence à 284,8 eV. L'aire sous le spectre de chaque niveau de cœur mesuré est ensuite calculée par le logiciel et permet de remonter à la composition atomique générale du matériau. La figure 2.15 montre les spectres obtenus avant et après 40 minutes d'abrasion GCIB pour les 4 niveaux de coeur constitutifs du LiPON : Li1s, P2p, O1s et N1s.



Figure 2.15 – Spectres XPS des niveaux de coeur Li1s, P2p, O1s et N1s avant et après 40 min d'abrasion GCIB (4 mm², 10 keV, 5 nA). Intensités normalisées.

Bien que les spectres obtenus avant et après l'étape d'abrasion soient très semblables, une première vision qualitative nous permet de remarquer néanmoins plusieurs points :

- Le spectre Li1s est symétrique, centré autour d'une énergie de liaison de 55,3 eV et composé d'un seul singulet.
- Le pic P2p est également symétrique, centré autour de 133 eV. Comme les différentes contributions sont des doublets $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$ dus au couplage spin-orbite, il est nécessaire de déconvoluer ce pic avec plusieurs contributions différentes. On remarque également la présence d'une légère contribution réduite autour de 128 eV. Ceci peut être attribué à la formation négligeable de liaisons P-P lors de l'abrasion [99].
- Le spectre O1s, centré sur 531 eV peut être déconvolué en utilisant des singulets. En effet, on peut remarquer un épaulement du spectre à plus haute énergie de liaison (environ 532 eV), caractéristique d'une deuxième contribution minoritaire. On remarque également que l'épaulement à droite du spectre est plus prononcé sur l'analyse effectuée avant l'abrasion GCIB. Ce phénomène peut être expliqué par la présence d'oxygènes non stœchiométriques à l'extrême surface de l'échantillon (*"suboxides"*) qui disparaissent avec l'étape d'abrasion.
- Le pic N1s est plus impacté par l'abrasion GCIB. Avant abrasion, deux singulets sont clairement observés, centrés autour de 397 et 399 eV, et généralement attribués dans la littérature aux azotes "di-" et "trivalents" notés respectivement N_d et N_t (*cf.* chapitre 1). La contribution correspondant à l'état le plus oxydé disparaît après l'étape d'abrasion, n'étant plus qu'un épaulement du spectre. On remarque également une légère contribution autour de 403 eV qui disparaît avec l'abrasion GCIB. Elle peut être attribué à des espèces du type NO_x présentes en extrême surface du LiPON [116].

Il apparaît que plusieurs éléments constitutifs du LiPON sont présents sous plusieurs formes aux états d'oxydation caractéristiques. Les spectres expérimentaux ont été déconvolués en modélisant le spectre expérimental avec plusieurs composantes, chacune étant la combinaison de fonctions gaussiennes (dérivée de la fonction instrumentale) et lorentziennes (dues aux processus photo-électroniques) ayant le même sommet. Dans la pratique, un mélange de 80% de fonction gaussienne pour 20% de fonction lorentzienne a été adopté, conformément aux optimisations réalisées auparavant avec l'appareillage. Par cette méthode, on obtient ainsi la composition atomique générale du LiPON, notée $Li_xPO_yN_z$, ainsi que les proportions des différentes formes chimiques de chaque élément. Le détail des différentes analyses effectuées sera présenté ultérieurement.

2.3 Influence de la pression partielle d'azote sur les propriétés du LiPON

Afin de mieux comprendre les origines des phénomènes de transport des ions lithium au sein de la couche de LiPON, les propriétés physico-chimiques de couches minces aux compositions différentes ont été étudiées. Deux pistes ont été explorées pour modifier la composition du LiPON. Premièrement, différentes pressions partielles de diazote dans le bâti de pulvérisation ont été utilisées. Ensuite, l'utilisation d'une cible de composition différente (Li₃PO₄ + Li₂O) a permis d'obtenir et comparer les propriétés d'un LiPON standard avec un LiPON surlithié.

2.3.1 Influence du taux d'azote sur les propriétés électriques du LiPON

La modification du réseau Li₃PO₄ via l'incorporation d'azote est considérée dans la littérature comme la cause principale au transport ionique dans le LiPON (*cf.* section 1.2.2.2). Dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le transport des ions lithium au sein des couches de LiPON, des couches minces de LiPON fabriquées avec différents taux d'azote ont été comparés dans cette étude. Le LiPON de référence est déposé sous une atmosphère réactive composée de diazote pur, les autres LiPON ont été préparés avec les mélanges Ar/N_2 1/1 et 3/1. La pression totale dans la chambre et le débit total de gaz (Ar et N₂) étant constants, égaux à 0,5 Pa et 100 sccm, on peut considérer la fraction de débit paramétrée comme la pression partielle du gaz en question. Ainsi, si les débits d'argon et diazote entrant dans la chambre de dépôts sont 1/1 (ou 3/1), la pression partielle de N₂, notée p_{N2} sera de 50% (ou 25% respectivement).

La figure 2.16a représente les spectres d'impédance mesurés pour 3 systèmes Ti/LiPON/Ti dont les couches d'électrolytes ont été déposés avec les pressions partielles explicitées ci-dessus. Les mesures comparées ont été effectuées à 25° C et sur la même position de plaque (facteurs géométrique *l* et *S* semblables). Bien que le diamètre du demi-cercle (*i.e.* la résistance ionique de la couche de LiPON) diminue lorsque l'on abaisse la pression partielle de diazote, la fréquence caractéristique reste constante, égale à 60,5 kHz. Ceci nous informe que la pression partielle d'azote utilisée lors du dépôt n'influe pas sensiblement sur le matériau final.

On remarque cependant sur la figure 2.16b que l'épaisseur du LiPON déposé sous diazote pur est plus épais d'environ 500nm que ceux déposés avec 25 et 50% de N₂. Les conductivité ioniques à 25°C et les énergies d'activation sont représentées en figure 2.17 et les valeurs explicitées dans le tableau 2.5.

p_{N2}	σ_i à 25°C (S.cm ⁻¹)	$E_a (eV)$	ϵ_r
100	$2,09 imes 10^{-6}\pm 1,0\%$	$0,53\pm0,8\%$	$54,1\pm2,6\%$
50	$1,84 imes 10^{-6} \pm 3,9\%$	$0,53\pm1,8\%$	$46,7\pm3,4\%$
25	$1,95 imes 10^{-6} \pm 1.3\%$	$0,55 \pm 0,03\%$	$47,5\pm1,5\%$

Tableau 2.5 – Influence de la pression partielle de N_2 sur la conductivité ionique, l'énergie d'activation et la permittivité diélectrique du LiPON.



Figure 2.16 – Influence de la pression partielle d'azote sur les spectres d'impédances mesurés à 25°C (a) et sur l'épaisseur (b), mesures effectuées à des positions de plaque identiques.



Figure 2.17 – Influence de la pression partielle d'azote sur la conductivité ionique (a) et l'énergie d'activation (b) du LiPON.

Les statistiques des mesures effectuées sur plusieurs puces proches du centre pour chaque plaque donnent des erreurs très faible, inférieures à 4%. Malgré un impact limité de la pression partielle de N_2 sur les propriétés électriques des couches de LiPON, on remarque néanmoins plusieurs points :

- \circ L'abaissement de la pression partielle de N_2 conduit a une diminution de la conductivité ionique du LiPON d'environ 7%.
- $\circ\,$ Le LiPON déposé avec 25% de N_2 a une énergie d'activation plus élevée de 0,02 eV que les LiPON déposés avec 50 ou 100% d'azote.
- La variation de la conductivité ionique avec la pression partielle d'azote est semblable à celle

de la permittivité diélectrique relative du LiPON. Alors que les LiPON déposés avec 25 et 50% d'azote ont une permittivité autour de 47, celle du LiPON déposé sous N_2 pur présente une permittivité plus élevée, proche de 54.

Les analyses de composition chimique et de stœchiométrie ont été réalisées pour les différentes pressions partielles étudiées par XPS (après abrasion GCIB) et RBS-NRA et sont résumées en figure 2.18. Comme mentionné précédemment (c.f. section 2.2.4), la différence entre les deux techniques réside principalement dans la mesure du rapport Li/P, celui ci étant sous-estimé par XPS, ce qui se répercute plus faiblement sur le rapport O/P. Mais il est important de noter que les variations des trois rapports sont cohérents entre les deux techniques de mesures. Ainsi, le rapport Li/P est constant, quelle que soit la pression partielle d'azote utilisée pour le dépôt. La mesure XPS donne un rapport autour de 2,1 et la mesure RBS un rapport d'environ 2,7. Avec les deux mesures, on observe une augmentation du rapport N/P avec la pression partielle d'azote, de 0.3 à 0.5 environ, confirmant une incorporation d'azote dans la structure du LiPON directement liée au procédé de dépôt. De même, une diminution du rapport O/P lorsque la pression de diazote augmente de 25 à 100% est observée (de 3,3 à 2,9 pour la mesure XPS, et de 3,1 à 2,7 pour la mesure RBS-NRA). Cette évolution de la stœchiométrie du LiPON est cohérente avec la thèse d'une substitution de l'oxygène par l'azote et en accord avec la littérature, puisque Fleutot et al. ont observé les mêmes variations lorsqu'ils modifient le débit de diazote dans la chambre de pulvérisation [59]. De plus, on remarque avec les deux analyses que l'augmentation de la composition en oxygène diminue plus fortement que la composition en azote augmente. Ceci nous permet de penser que l'incorporation d'azote ne se traduit pas uniquement par un mécanisme de substitution de l'oxygène par l'azote dans la structure.



Figure 2.18 – Influence de la pression partielle d'azote sur les rapports Li/P, O/P et N/P dans les couches minces de LiPON standard, mesurés par XPS (a) et RBS-NRA (b).

Pour aller plus loin dans la compréhension de l'influence de la pression partielle du LiPON sur ses propriétés électriques, les propriétés de transport ont été calculées (figure 2.19). Comme pour la conductivité ionique et l'énergie d'activation, ces paramètres s'avèrent relativement peu impactées par le taux d'azote utilisé :

• la longueur de Debye et le coefficient de diffusion (donc la mobilité ionique) des ions lithium sont constants au regard des erreurs associées aux mesures, bien que l'on puisse déceler une

très faible augmentation de L_D et une faible diminution de D_{Li} entre 25 et 50% de diazote;
o la concentration en porteurs de charges augmente légèrement entre 50 et 100% de N₂, passant de 2,3 à 2,6 ±0,2 × 10¹⁹ cm⁻³.



Figure 2.19 – Influence de la pression partielle d'azote sur les propriétés de transport des ions lithium dans les couches de LiPON : (a) longueur de Debye, (b) concentration en porteurs de charges mobiles et (c) coefficient de diffusion.

En comparant ces résultats, il est intéressant de noter que la meilleure conductivité ionique obtenue lorsque le LiPON est déposé sous azote pur semble être due à une augmentation de la concentration en porteurs de charges plutôt qu'à leur mobilité ionique au sein de la couche d'électrolyte. Au vu du rapport Li/P constant, on peut en déduire que l'ajout d'azote permet donc d'augmenter la proportion d'ions lithium mobiles participant à la conduction ionique, via l'incorporation d'atomes d'azote modifiant le réseau vitreux du LiPON.

2.3.2 Evolution de la structure électronique du LiPON avec le taux d'azote

Les mesures électriques ont montré une influence limitée du taux d'azote utilisé pendant le dépôt du LiPON sur ses propriétés de transport. Nous avons alors étudié la structure électronique des différentes couches minces par XPS. Alors que l'analyse des niveaux de coeur des différents constituants du LiPON permet d'identifier les différentes structures et liaisons présentes dans les matériaux, les analyses XPS nous offrent également la possibilité d'étudier l'évolution de la bande de valence du LiPON en fonction des différentes conditions de dépôt et de la comparer avec des calculs *ab initio*.

2.3.2.1 Analyse XPS des niveaux de cœur des éléments constitutifs du LiPON

Une fois les différents spectres calibrés par rapport au pic C1s relatif aux carbones de contamination, ils sont déconvolués de façon à séparer et identifier les structures présentes pour chaque élément. Le spectre Li1s étant représenté par un seul pic symétrique, seuls les déconvolutions des niveaux de cœur O1s, N1s et P2p seront présentées. La figure 2.20 présente l'évolution de ces trois pics enregistrés après abrasion GCIB ainsi que leur déconvolution en fonction de la pression partielle de diazote utilisée lors du dépôt du LiPON standard. Ils sont également comparés avec les spectres O1s et P2p mesurés sur une poudre de référence de Li₃PO₄ pur (Sigma-Aldrich[®]) et une couche mince de LiPO, issu de la pulvérisation d'une cible Li₃PO₄ sous argon pur. Notons que ce matériau a été déposé et analysé dans le cadre du développement d'électrolytes soufrés (*c.f.* chapitre 3) et n'a, par conséquent, pas été fabriqué à partir de la même cible, ni avec le même équipement et conditions de dépôt que les échantillons de LiPON étudiés ici. Il est cependant intéressant de comparer les structures entre elles pour comprendre l'origine de la conduction des ions lithium dans les couches de LiPON. Les énergies de liaison des différentes contributions identifiées et leurs largeurs à mi-hauteur sont résumées dans le tableau 2.6. Par la suite, les différentes positions de pics sont données avec une précision de 0,1 eV.

		Énergie de liaison (eV)	Largeur à mi hauteur (eV)
	P1	131,2 - 132,0	1,3
P2p	P2	132,8 - 133,7	$1,\!2$
	P3	133,7 - 134,6	$1,\!2$
$N1_{c}$	N1	397,1	1,4
INTS	N2	$398,\! 6$	1,7
O1s	O1	531,2	1,3
	O2	$532,\!0$	$1,\!6$

Tableau 2.6 – Énergie de liaisons et largeurs à mi-hauteur des différentes contributions utilisées pour la modélisation des pics P2p, N1s et O1s du LiPON déposé sous azote pur.

Le spectre P2p a été déconvolué en utilisant trois doublets (P₁, P₂ et P₃), associés aux interactions spin-orbite caractérisées par un écart de 0,84 eV entre les pics $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, avec un rapport d'aires de 1/2 et des largeurs à mi-hauteur identiques (tableau 2.6). Dans tous les cas, la contribution P₂ reste majoritaire quelle que soit la pression partielle d'azote utilisée. Alors que le doublet P₃ semble diminuer, le doublet P₁, très minoritaire, apparait avec l'ajout d'azote dans le matériau et augmente lorsque p_{N2} augmente.



Figure 2.20 – Analyses des spectres XPS des pics O1s, N1s et P2p après 40 min d'abrasion GCIB pour des échantillons de LiPON standard déposés sous 25, 50 et 100% de N₂ et sous argon pur (LiPO). Comparaison avec une poudre de Li₃PO₄ pur. La ligne noire représente le spectre expérimental, et la ligne pointillée verte le résultat de la déconvolution avec les différentes contributions représentées. Intensités des pics normalisées.

Le niveau de coeur N1s a pu être déconvolué en utilisant deux singulets : un premier N₁ à 397,1 eV et un second N₂ à 398,6 eV. On remarque également l'apparition d'une contribution supplémentaire aux alentours de 395 eV pour le LiPON déposé sous azote pur (signalé par un astérisque). Ceci peut être attribué à une formation négligeable de Li₃N suite à l'abrasion [99]. On remarque alors que l'environnement N₂ est largement minoritaire comparé aux azotes N₁. Comme il a été discuté précédemment, cette contribution est beaucoup plus présente avant l'étape d'abrasion GCIB. Elle semble de plus diminuer lorsque la pression partielle d'azote augmente, pour être quasi négligeable dans le cas du LiPON déposé sous azote pur. La position du pics N₂ et les largeurs à mi-hauteurs sont constantes, mais on remarque un léger décalage de la contribution N₁ lorsque la pression partielle d'azote évolue (0,3 eV d'écart entre les LiPON déposés avec 25 et 100% d'azote), caractéristique d'une évolution de l'environnement électronique des atomes d'azote sondés.

Dans le cas du pic O1s, deux contributions suffisent à déconvoluer le spectre. La première O_1 , majoritaire, correspond à une énergie de liaison de 531,2 eV et la seconde O_2 à une énergie de 532,0 eV. Dans le cas du LiPON, la contribution O_2 semble diminuer lorsque l'on incorpore plus d'azote dans la structure. De même que pour le spectre P2p, le pic majoritaire O_1 est légèrement décalé de 0,2 eV pour le LiPON déposé avec 25% d'azote (énergie de liaison 531,4 eV). Les spectres O1s obtenus pour les échantillons dépourvus d'azote sont légèrement différents. En effet, le pic O_1 a une énergie de liaison plus faible de 0,2 eV (531,0 eV) et une largeur à mi-hauteur plus importante (1,41 eV contre 1,34 eV pour tous les échantillons de LiPON) et le pic O_2 est décalé d'environ 0,3 eV vers les hautes énergies de liaison.



Figure 2.21 – Evolution des contributions majoritaires (a) et minoritaires (b) des spectres P2p, O1s et N1s avec la pression partielle d'azote utilisée pendant le dépôt du LiPON.

Les variations de ces différentes contributions avec le taux d'azote utilisé lors des dépôts de LiPON sont représentées en figure 2.21. On remarque que les contributions majoritaires P_2 , O_1 et N_1 augmentent bien avec la pression partielle d'azote (figure 2.21a). De plus, les proportions respectives de P_2 et O_1 suivent exactement la même tendance, ce qui peut laisser penser que ces structures sont liées. Du point de vue des contributions minoritaires du phosphore, l'environnement à plus haute énergie de liaison (P₃) diminue avec le taux d'azote incorporé (figure 2.21b) et l'environnement P₁, d'énergie de liaison plus faible, augmente constamment avec p_{N2} et peut donc être lié à l'incorporation d'azote dans la structure du matériau.

Comme indiqué par B. Wang *et al.*, il existe plusieurs structures cristallines pour le composé Li_3PO_4 , appelées β -Li_3PO_4 et γ -Li_3PO_4 [63]. La structure γ est notamment obtenue par traitement thermique de la structure β à 520°C et diffère principalement par une orientation différente de certains tétraèdres PO₄. Pour la suite, les interprétations et calculs *ab initio* sont effectués à partir de la structure γ , représentée en figure 2.22. Des tétraèdres PO₄ (en bleu) sont entourés de tétraèdres LiO₄ (en gris), et liés entre eux par les atomes d'oxygènes (en rouge).



Figure 2.22 – Représentation schématique de la structure cristalline tétraédrique d'une maille de γ -Li₃PO₄ dans les projections (001) et (100).

La structure expérimentale de Li_{2.88}PO_{3.73}N_{0.14} décrite par Wang *et al.* [63] a été utilisée pour simuler la substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote dans γ -Li₃PO₄. Cette structure possède trois positions d'atomes d'oxygène non-équivalentes, chacune possédant 3 atomes de lithium plus proches voisins. Ainsi, pour obtenir la structure ayant l'énergie libre la plus faible, neuf combinaisons de structures sont générées en substituant différents atomes d'oxygène. Chaque structure est relaxée pour obtenir la structure la plus stable d'un point de vue énergétique. Les relaxations sont effectuées par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en en particulier la méthode d'*onde augmentée à potentiel maximal et orbitale locale (APW + lo)* implémentée dans le code de *WIEN2k* développé par Blaha *et al.* [117].

Pour information, nous avons travaillé dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) développées par Perdew, Burke et Ernzerhof [118]. Dans chaque structure les rayons des sphères atomiques adoptés sont $r_{Li} = 1,52$ bohr, $r_P = 1,33$ bohr, $r_O = 1,47$ bohr et $r_N = 1,52$ bohr (1 bohr = 0,52 Å soit le premier rayon de l'électron dans un atomes d'hydrogène). Les fonctions d'ondes ont été développées sur une grille de $2 \times 2 \times 2$ vecteurs k situés sur des sites de haute symétrie de la première zone de Brillouin. L'énergie de coupure des ondes planes est fixée à 20 Ry (1 Ry = 13,6 eV, soit l'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène). La convergence des calculs pour chaque structure est considérée comme atteinte lorsque la force entre deux atomes voisins est inférieure à 1 mRy.bohr⁻¹. A l'issue de ces calculs effectués sur les neufs combinaisons de structures possibles, les énergies libres ont été comparées et la structure possédant la plus faible a été sélectionnée. Il est important de noter également que les calculs effectués sur une structure cristalline pauvre en azote ne peuvent pas être corrélés à 100% avec les valeurs expérimentales, obtenues dans le cadre de couche minces amorphes.

Ces calculs *ab initio* ont permis de converger vers une structure stable représentée en figure 2.23, dans laquelle la substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote dans la structure γ -Li₃PO₄ s'accompagne de la "suppression" d'un deuxième atome d'oxygène mais également d'un atome de lithium, ce qui donne la stœchiométrie Li₄₇P₁₆O₆₂N. Ce phénomène peut ainsi expliquer la stœchiométrie en lithium plus faible pour le LiPON que pour Li₃PO₄, mesurée par XPS mais également par RBS-NRA.



Figure 2.23 – Représentation schématique de la structure d'une supermaille de $Li_{47}P_{16}O_{62}N$ après substitution d'un oxygène de γ -Li₃PO₄ par un atome d'azote.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Rabaâ *et al.* sur la base de calculs DFT moléculaires dans l'étude de l'incorporation d'azote dans la structure de Li_3PO_4 [119, 120]. En s'appuyant également sur les travaux de Wang *et al.* [63], les auteurs identifient trois types d'atomes d'oxygène (notés O_I , O_{II} et O_{III}) et deux types d'atomes de lithium (notés Li_I et Li_{II}) entourant chaque atome de phosphore, caractérisés par des liaisons P-O et Li-O et des angles O-P-O et O-Li-O différents. La figure 2.24 donne une représentation schématique de leur mécanisme de substitution.

Leurs calculs montrent alors que l'incorporation d'un atome d'azote se fait préférentiellement en lieu et place d'un oxygène O_{II} du fait de son électronégativité plus faible (position pontante entre 3 atomes de lithium). Afin de stabiliser la structure du matériau, il est nécessaire d'enlever un atome de lithium pour former une première lacune. La position Li_{II} est alors privilégiée pour minimiser la répulsion cation-cation entre les différents atomes de lithium. Enfin, un atome d'oxygène doit également être enlevé pour obtenir la neutralité de la stœchiométrie du matériau. Les auteurs notent ainsi que la création d'une lacune à la position O_{III} serait favorable à la stabilité de la structure.



Figure 2.24 – Représentation schématique de l'incorporation d'azote dans Li_3PO_4 : [A] structure initiale, [C] substitution d'un O_{II} par un atome d'azote, [D] création d'une lacune en position Li_{II} , [E] création d'une lacune en position O_{III} [119].

Ces observations nous permettent ainsi d'identifier les trois doublets observés sur les spectres P2p. Premièrement, la contribution P_1 n'apparaît pas dans les matériaux dépourvus d'azote et augmente avec p_{N2} . Cette contribution peut donc être attribuée aux interactions P-N formées lors de la substitution d'un oxygène par un atome d'azote dans les tétraèdres PO₄. Les doublets P_2 et P_3 peuvent alors être attribuées aux interactions P-O caractérisées par des longueurs de liaisons P-O différentes, une liaison plus longue se traduisant par une énergie de liaison du phosphore plus faible (électrons moins attirés par l'oxygène). La liaison P-O_{II} étant la plus courte dans Li₃PO₄ (1,533 Å contre 1,539 Å pour P-O_I et 1,547 Å pour P-O_{III} [63]), elle peut être reliée au doublet P_3 . La substitution préférentielle de l'azote sur cette position est ainsi cohérente avec la diminution de l'intensité de ce doublet avec p_{N2} (figure 2.21b. Dans ce cas, le doublet P_2 peut être attribué aux interactions entre le phosphore et les oxygènes O_I et O_{II} d'électronégativités semblables [119].

Par analogie, les contributions O_1 et O_2 observées sur le spectre O1s peuvent également être attribuées aux différentes interactions P-O..Li caractérisées par des liaisons P-O et Li-O différentes. Les atomes O_{III} plus électronégatifs [119] peuvent ainsi correspondre à la contribution O_2 d'énergie de liaison plus élevée. La contribution O_1 est ainsi caractéristique des oxygènes O_I et O_{II} . Dans le cas des deux spectres P2p et O1s, les légers décalages des spectres observés lors du passage de Li₃PO₄ au LiPON peuvent ainsi être la conséquence de la distorsion du réseau avec l'incorporation d'azote. En effet, la formation de lacunes peut causer une modification des longueurs de liaisons P-O et/ou Li-O, faisant évoluer l'énergie d'activation des différentes contributions. Il est important de noter que la littérature attribue majoritairement ces singulets O_1 et O_2 aux oxygènes dits "nonpontants" (P=O ou Li..O-P) et "pontants " (P-O-P), comme détaillé en section 1.2.2.2. Mais cette analyse peut être discutée : les tétraèdres PO₄ étant entourés de tétraèdres LiO₄, leur éloignement rend la formation de liaisons P-O-P liant deux tétraèdres PO₄ ensemble peu probable. Il reste donc à attribuer les deux singulets N_1 et N_2 observés sur les spectres N1s. D'après de nombreuses études, ces contributions sont respectivement caractéristiques des atomes d'azotes dits "divalents" (-N=, notés N_d), et "trivalents" (-N<, notés N_t) [53, 59, 60, 116, 121]. Très récemment, les travaux de Lacivita *et al.* ont proposé une interprétation des spectres N1s alternative à ces attributions controversées [122]. En s'appuyant sur leurs hypothèses, nous pouvons proposer trois réactions possibles quant à l'incorporation d'azote dans la structure du LiPON (équation (2.17)).

avec V_O et V_{Li} des lacunes d'oxygène et lithium, et Li_i des interstitiels de lithium (notation de Kröger et Vink). Les ions apparaissant dans les équations sont considérés comme des espèces présentes dans le plasma.

Selon les auteurs, l'équation (I) donne naissance à un azote dit "apical" (noté N_a) situé au sommet d'un tétraèdre PO₃N. L'équation (II), qui correspond au mécanisme explicité précédemment, se traduit par la formation d'azotes "pontants" (notés N_d) liant deux tétraèdres PO₃N entre eux. La dernière équation (III) permet de former les azotes "trivalents" N_t . La simulation de la structure du LiPON et une représentation des configurations N_a et N_d est donnée en figure 2.25. Le spectre XPS du matériau analysé est semblable à ceux observés dans cette étude, avec un pic majoritaire à 397,8 eV et un pic minoritaire à 399,2 eV qu'ils attribuent respectivement à N_a et N_d . Le couplage avec d'autres méthodes d'analyse, notamment la diffusion des neutrons, confirme la présence de ces deux configurations et l'absence des azotes trivalents.



Figure 2.25 – Représentation schématique de la structure simulée de $Li_{2.94}PO_{3.50}N_{0.31}$ (vert : Li, gris : P, rouge : O, bleu : N) et configurations N_a et N_d des atomes d'azote [122].

Pour justifier l'absence de N_t , les auteurs précisent que les réactions (I) et (II) sont favorisées lorsque le rapport Li/P est proche de 3 et le rapport (O+N)/P est inférieur ou égal à 4, contrairement à la réaction (III). Dans notre étude, les analyses RBS-NRA (ne présentant pas de sousstœchiométrie en lithium) donnent des rapports Li/P et (O+N)/P en accord avec ces conditions. Ils concluent également qu'un mélange N_d/N_t est favorisé pour des rapports Li/P inférieurs à 2,5, et que l'azote est uniquement dans sa configuration apicale lorsque le rapport Li/P est supérieur à 3,5. Il apparaît alors que la présence d'azotes N_d favorise plus le transport ionique dans le LiPON. En effet, un azote dans cette configuration a un nombre de charges non compensées plus faible qu'un azote N_a . Un ion Li⁺ à proximité d'un azote N_d y est donc moins lié et peut plus facilement se déplacer à travers le volume libre créés par les lacunes. Au contraire, la réaction (I) montre que la formation d'azotes N_a s'accompagne de la formation de lithium interstitiel dont la forte interaction avec les atomes d'azote rend la mobilité plus difficile.

Au vu de ces différentes informations, il est difficile d'attribuer avec certitude les contributions N_1 et N_2 observées sur nos spectres XPS. Bien que nos résultats soient globalement en accord avec les travaux de Lacivita *et al.*, la contribution N_1 est largement majoritaire (plus de 90%) et ne peut donc expliquer la conductivité ionique de nos matériaux si on l'attribue aux azotes N_a . Cette analyse est néanmoins en accord avec le faible taux de lithium mobile dans le LiPON (0,05% du lithium total). Nous avons également mis en évidence que les propriétés de transport ionique dans les couches de LiPON sont dues à la formation de lacunes de lithium et d'oxygène dans la structure lors de l'incorporation d'azote et non à la simple présence d'azotes trivalents, comme l'ont présenté de nombreuses études de la littérature.

2.3.2.2 Analyse XPS de la bande de valence et couplage aux calculs ab initio

En parallèle de l'analyse des niveaux de cœur, la bande de valence des différents matériaux étudiés a également été mesurée par XPS. D'un point de vue théorique, la bande de valence d'un matériau correspond à une visualisation expérimentale des densités d'états électroniques (*Density* of States, DOS) des niveaux d'énergie occupés [123]. Elle permet ainsi de sonder les électrons directement impliqués dans les liaisons chimiques du matériau. Les spectres de la bande de valence étant généralement complexes et constitués de nombreuses contributions, la méthode utilisée précédemment pour modéliser les niveaux de coeur avec plusieurs contributions bien définies n'est plus adaptée. Une première observation qualitative a permis d'émettre certaines hypothèses, puis une comparaison avec les DOS obtenus sur la structure simulée par les calculs *ab initio* a été réalisée pour confirmer ces hypothèses.

La figure 2.26 représente la bande de valence mesurée sur la poudre Li₃PO₄ pur. Plusieurs bandes sont observées : à 23,2 eV, on retrouve la bande caractéristique du niveau de cœur O2s, qui ne sera par la suite pas considérée lors de l'analyse de la bande de valence, mais constitue un point de repère pour la calibration des spectres. Deux bandes notées A et B apparaissent aux énergies de liaisons 11,8 et 9,2 eV (\pm 0,2 eV). Une troisième bande C, beaucoup plus large est également observée entre 3 et 8 eV environ. On définit également la différence d'énergie ΔE entre le niveau de Fermi E_F à 0 eV et le début de la bande de valence, caractéristique du seuil de la bande de valence et du caractère isolant des matériaux étudiés. Par lecture graphique, on mesure un ΔE de 3,1 eV pour la poudre de Li₃PO₄.

Pour expliquer l'origine des différentes bandes observées, le spectre expérimental a été comparé avec les calculs *ab initio*. A partir de la structure de Li_3PO_4 présentée en figure 2.22, les densités d'états électroniques DOS des orbitales s et p des différents atomes constitutifs (Li, P et O) ont été modélisés. La figure 2.27 présente les résultats obtenus, d'une part pour chaque élément (les



Figure 2.26 – Bande de valence mesurée par XPS sur une poudre de Li_3PO_4 pur. Intensités normalisées.

orbitales s et p ayant été sommées), et d'autre part pour le matériau dans son intégralité, en sommant toutes les densités d'états électroniques calculées. Comme les calculs couvrent la bande de valence sous le niveau de Fermi et la bande de conduction, le signe des énergies de la bande de valence est par convention négatif. La bande de valence mesurée par XPS correspond cependant bien aux densités d'état modélisées ici. On remarque premièrement que le seuil de la bande de valence ΔE n'est pas pris en compte par les calculs et la bande de valence commence dès le niveau de Fermi E_F . On observe ainsi un décalage des énergies de liaisons de quelques eV entre les DOS représentées et la bande de valence expérimentale.



Figure 2.27 – (a) Densités d'états (s et p) des éléments constitutifs de Li_3PO_4 et (b) densité d'états totale du matériau (somme des différentes DOS). Intensités normalisées.

La figure 2.27 nous permet de noter qualitativement plusieurs points :

- Le lithium n'étant constitué que d'orbitales s sphériques, l'intensité des DOS calculées est très inférieures à celles des orbitales s et p de l'oxygène et du phosphore.
- A forte énergie de liaison, on peut retrouver le pic O2s qui hybride également avec les orbitales P3s.
- A plus faible énergie de liaison (environ 7 eV), un premier pic fin est observé et correspond au pic A apparaissant sur la bande de valence expérimentale. Au vu des densités d'état, cette bande est attribuée à l'hybridation des orbitales P3s avec les orbitales O2p.
- La deuxième bande B aux alentours de 4 eV correspond à une hybridation entre les orbitales
 O2p et P3p. Cette bande s'avère moins intense et plus large que la bande A.
- La large bande C entre 0 et 3 eV est attribuée aux interactions entre l'oxygène O2p et le lithium Li2s ainsi que le phosphore P2p dans une plus faible mesure.

On remarque ainsi que la somme de toutes ces densités d'états donne une bande de valence dont la position des pics est très proche de celle observée expérimentalement par XPS. Les différentes hybridations données ci-dessus sont également en accord avec la littérature, Du et Holzwarth ayant obtenu des résultats similaires à partir de leurs calculs [61]. Ils attribuent respectivement les pics A, B et C aux hybridations $O2p(\sigma)$ -P3s, $O2p(\sigma)$ -P3p et Li2s-O2p-P2p(Π).

La bande de valence a été également mesurée par XPS pour les différentes couches minces de LiPON déposées ainsi que pour la couche de LiPO déposée sous argon pur. La comparaison des différentes bandes de valence est donnée en figure 2.28, et plusieurs observations qualitatives peuvent être faites. Tout d'abord, une bande caractéristique du niveau de cœur N2s apparaît aux alentours de 20 eV. Ensuite, les trois bandes A, B et C sont toujours présentes. On remarque cependant que tandis que l'intensité du pic A est supérieure à celle du pic B pour les matériaux dépourvus d'azote (poudre Li₃PO₄ et couche mince LiPO), une inversion de ces intensités est observées pour les trois couches de LiPON. Les rapports d'intensités A/B mesurés pour chaque matériaux sont résumés dans le tableau 2.7. L'inversion des pics se traduit par un rapport supérieur à 1 dans le cas des matériaux dépourvus d'azote et inférieur à 1 pour les différents LiPON. De même, il est possible d'observer un élargissement des pics A et B lorsque la teneur en azote augmente.

Il est également possible d'observer l'apparition de légères bandes, sous la forme d'épaulements, aux alentours de 14 et 2 eV, entourées et notées I et II sur la figure 2.28 et visible sur toutes les couches minces, même celle déposée sans azote. L'épaulement II a également un effet direct sur le ΔE (*i.e.* le seuil de la bande de valence) du LiPON. Les différentes valeurs de ΔE , estimées par lecture graphique sur la figure 2.28 sont consignées dans le tableau 2.7. Bien que ces valeurs ne soient qu'une observation qualitative du phénomène, on observe une diminution progressive de ΔE de 3,1 à 1,6 eV lorsque la pression partielle d'azote augmente, synonyme de conductivités électroniques et ioniques supérieures. On notera par ailleurs que dans le cas de la couche de LiPO, déposée dans le cadre du développement d'un électrolyte soufré, la conductivité ionique mesurée est relativement élevée (environ $1 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, *c.f.* chapitre 3) alors que Li₃PO₄ est considéré comme un fort isolant ionique et électronique [63]. Cette analyse est également partagée par Li *et al.*, qui ont modélisé la formation de lacunes de lithium et d'oxygène et les chemins de diffusion des ions lithiums dans un modèle Li₃PO₄ lacunaire [124].



Figure 2.28 – Bandes de valence des différentes couches minces de LiPON mesurées par XPS. Intensités normalisées.

Matériau	p_{N2} (%)	$\Delta E (eV)$	A/B
	100	$1,\!6$	0,79
LiPON	50	2,0	0,71
	25	2,5	$0,\!90$
LiPO	0	2,8	$1,\!10$
${\rm Li}_3{\rm PO}_4$	-	3,1	$1,\!13$

Tableau 2.7 – Rapports des intensités des pics A (11,8 \pm 0,2 eV) et B (9,2 \pm 0,2 eV) identifiés dans la bande de valence, et différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de valence.

Comme précédemment, les densités d'états électroniques ont été calculés lorsque de l'azote est incorporé dans la structure Li_3PO_4 pour donner le matériau LiPON de stœchiométrie $Li_{47}P_{16}O_{63}N$ (figure 2.23). Les DOS calculés pour les différents constituants sont représentées sur la figure 2.29, de même que la densité d'état totale du matériau. Par analogie avec Li_3PO_4 , les différentes bandes A, B et C sont toujours visibles et il est également possible de visualiser l'élargissement des pics A et B. De même, le pic B apparaît plus intense que le pic A, en accord avec les bandes de valence expérimentales.

Alors que les différentes hybridations identifiées précédemment sont toujours visibles, on observe que l'atome d'azote substitué dans la structure interagit principalement à faible énergie de liaison, proche du niveau de Fermi. La bande C auparavant attribuée à l'hybridation des orbitales Li2s, O2p et P2p est désormais caractéristique de l'hybridation de ces mêmes orbitales avec l'orbitale N2p(II). On remarque également que l'épaulement noté II sur les bandes de valence expérimentales, et la diminution du seuil de la bande de valence, sont la conséquence directe de l'incorporation d'atomes d'azote dans la structure du LiPON. Une deuxième bande caractéristique de l'atome d'azote est également visible au delà du niveau de Fermi (à environ +1,5 eV). Cette bande ne fait pas partie de la bande de valence mais est due à la création d'états électroniques dans le band gap, entre les bandes de valence et de conduction du matériau, qui facilitent les conductions ionique et électronique dans le matériau.



Figure 2.29 – (a) Densités d'états (s et p) des éléments constitutifs d'un LiPON de stœchiométrie $Li_{47}P_{16}O_{63}N$ et (b) densité d'états totale du matériau (somme des différentes DOS). Intensités normalisées.

Seul l'épaulement I observé sur les bandes de valence expérimentales (figure 2.28) n'est pas modélisé par les calculs de densités d'états, dû au choix de la fonctionnelle de densitée utilisée pour ce calcul. On peut donc penser qu'il est la conséquence de l'élargissement du pic A, dû à l'apparition de défauts ou lacunes, de type substitutionnels ou interstitiels, dans la structure du LiPON lors de l'incorporation d'azote, mais également lors du dépôt d'une couche mince LiPO sans azote. Ainsi, ces lacunes sont probablement l'origine de la bonne conductivité ionique de la couche de LiPO, les ions lithium pouvant sauter de lacune en lacune au sein de la couche mince.

Ces différentes observations sur les bandes de valence de Li₃PO₄ et du LiPON peuvent être rapprochées des résultats obtenus par Rabaâ *et al.* présentés précédemment [119]. En effet, nous avons vu que la structure initiale de Li₃PO₄ comporte deux populations d'atomes de lithium, liées à leur position dans la maille et des interactions formées avec les atomes d'oxygène. Ce phénomène peut être à l'origine de la séparation de la bande C (caractéristiques des hybridations Li-O) en deux parties. Lors de la fabrication du LiPON, les atomes d'azote incorporés vont modifier cette hybridation Li-O, ce qui a une influence sur la bande C à proximité du niveau de Fermi, comme observé sur les bandes de valence expérimentales et théoriques. Les différents résultats XPS et la comparaison avec les calculs *ab initio* a donc permis de faire plusieurs hypothèses quant à l'origine des propriétés de transport de charges dans le LiPON, et de proposer une nouvelle approche pour expliquer le mécanisme d'incorporation d'azote dans la structure du matériau. Mais les faibles variations des propriétés électriques du LiPON avec la pression partielle d'azote utilisée lors des dépôts ne permettent pas de lier précisément la structure électronique du LiPON avec ses propriétés de transport ionique.

2.4 Modification des propriétés du LiPON par pulvérisation d'une cible surlithiée

Afin de confirmer les conclusions issues de l'étude de l'influence du taux d'azote sur le LiPON, nous avons décidé de faire varier un autre paramètre pour modifier la composition du LiPON : la concentration en Li. Grâce à l'utilisation d'une cible surlithiée, enrichie en Li₂O et correspondant à la stœchiométrie globale Li_{4,1}PO_{4,5}. En théorie, ce procédé permet de modifier la concentration en porteurs de charges mobiles dans la couche de LiPON

Au vu de la faible variation des propriétés électriques du LiPON et de sa composition avec la pression partielle de N_2 dans l'atmosphère de pulvérisation, seules des couches minces de LiPON déposées sous azote pur seront ici étudiées.

2.4.1 Comparaison des propriétés électriques des LiPON standard et surlithié

La figure 2.30 permet de comparer les spectres d'impédance obtenus à 25°C pour les deux LiPON étudiés, les épaisseurs considérées étant égales à 2,57 µm pour le LiPON standard, et 2,34 µm pour le LiPON surlithié. On observe ainsi une forte diminution du diamètre du demi-cercle, correspondant à une diminution de la résistance de la couche de LiPON d'une quarantaine d'Ohms. Contrairement au paragraphe précédent, l'utilisation d'une cible différente se traduit par une faible augmentation de la fréquence caractéristique, passant de 60 kHz pour le LiPON standard, à 62 kHz pour le LiPON surlithié. Cette différence de réponse à la perturbation électrique opérée lors de la mesure EIS traduit une évolution des propriétés électriques du matériau.



Figure 2.30 – Comparaison des spectres d'impédances mesurés à 25°C de couches de LiPON standard et surlithié déposés sous diazote pur. Mesures effectuées à des positions de plaque identiques.



Figure 2.31 – Comparaison de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation des LiPON standard et surlithié.

La figure 2.31 et le tableau 2.8 présentent les variations de la conductivité ionique à température ambiante, l'énergie d'activation et la permittivité diélectrique relative des LiPON standard et surlithié déposés sous azote pur. Plusieurs observation peuvent être faites :

- $\circ\,$ la conductivité ionique du LiPON sur lithié est plus élevée que celle du LiPON standard, de 32%, passant de 2,09 à 2,76 S.cm⁻¹;
- l'énergie d'activation augmente légèrement de 0,02 eV avec le LiPON surlithié;
- $\circ\,$ la permittivité diélectrique relative augmente fortement, de 54 pour le LiPON standard à 79 pour le LiPON surlithié (+ 46%).

LiPON	σ_i à 25°C (S.cm ⁻¹)	$E_a (eV)$	ϵ_r
Standard	$2,09 imes 10^{-6}\pm 1,0\%$	$0,53\pm0,8\%$	$54,1\pm2,6\%$
$\operatorname{Surlithi\acute{e}}$	$2,76 \times 10^{-6} \pm 1,6\%$	$0,55\pm0,2\%$	$79,2\pm3,8\%$

Tableau 2.8 – Conductivité ionique, énergie d'activation et permittivité diélectrique des LiPON standard et surlithié déposés sous azote pur.

Le changement de composition de cible nous a donc permit d'obtenir une variation notable des propriétés électriques des couches minces de LiPON, l'écart entre les valeurs étant beaucoup plus important que l'erreur associée aux différentes mesures effectuées (inférieure à 4%), contrairement à l'influence de la pression partielle d'azote dans le bâti de dépôt. Des observations similaires ont été faites par Suzuki *et al.* qui observent, pour une composition de cible et des conditions de dépôt comparables (Ratio Li₃PO₄ :Li₂O de 1 :0,5 et dépôt sous azote pur), une augmentation de la conductivité ionique à 25°C de 2,1 à 3,1 μ S.cm⁻¹ [65].

Les propriétés de transport du LiPON standard et du LiPON surlithié sont représentées en figure 2.32. On peut remarquer que les différences sont beaucoup plus significatives que lorsque l'on

fait varier la pression partielle de diazote. Plusieurs points sont à noter :

- La longueur de Debye et le coefficient de diffusion des ions lithium (*i.e.* la mobilité ionique) sont beaucoup plus élevés pour le LiPON surlithié, par exemple d'un facteur 3 pour le coefficient de diffusion.
- La concentration en porteurs de charges mobiles du LiPON surlithié est 2,2 fois plus faible que celle du LiPON standard.

Il apparaît donc que la concentration en porteurs de charge mobiles diminue lorsque l'on passe d'une cible standard à une cible surlithiée, alors que la pulvérisation d'une cible enrichie en Li_2O peut laisser penser que la couche de LiPON comporterait plus d'ions lithium mobiles. Le matériau final comporte donc globalement plus d'atomes de lithium, mais une plus faible partie d'entre eux participent à la conduction ionique. Ceci est compensé par une mobilité ionique et donc un coefficient de diffusion plus élevés pour le LiPON surlithié, ce qui explique l'augmentation globale de la conductivité ionique observée.



Figure 2.32 – Comparaison des propriétés de transport dans les LiPON standard et surlithié : (a) longueur de Debye, (b) concentration en porteurs de charges mobiles et (c) coefficient de diffusion.

2.4.2 Structure chimique des LiPON standard et surlithié

Tout d'abord, la composition du LiPON surlithié a été mesurée par XPS, dans les mêmes conditions que le LiPON standard. La figure 2.33 présente la comparaison des rapports Li/P, O/P et N/P pour les deux systèmes étudiés, mesurés après abrasion GCIB. La composition atomique en phosphore est comparable pour les deux LiPON : 15,5% atomiques pour le LiPON standard et 14,8% atomiques pour le LiPON surlithié. Les stœchiométries obtenues sont respectivement $Li_{2,1}PO_{2,9}N_{0,5}$ et $Li_{2,2}PO_{3,1}N_{0,5}$ pour les LiPON standard et surlithié. On remarque ainsi que le rapport N/P est indépendant de la cible utilisée. De plus, les rapports Li/P et O/P augmentent légèrement avec l'utilisation de la cible surlithiée, passant respectivement de 2,1 à 2,2 et de 2,9 à 3,1 ce qui coïncide avec l'utilisation d'une cible enrichie en Li₂O. Mais il est important de noter que ces variations dans la stœchiométrie sont assez faibles et ne permettent pas à elles seules d'expliquer l'augmentation de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation.

Pour information, la composition de la couche de LiPON sulithié a également été mesurée par RBS-NRA. La stœchiométrie mesurée par cette technique est $Li_{3,3}PO_{2,9}N_{0,6}$. Comme précédemment, le rapport Li/P mesuré est bien supérieur à celui mesuré par XPS, ce qui est compensé par un rapport O/P légèrement inférieur (2,9 par RBS-NRA contre 3,1 par XPS). Le rapport N/P calculé est également légèrement supérieur par RBS-NRA que par XPS (0,6 contre 0,5).



Figure 2.33 – Rapports Li/P, O/P et N/P dans les couches minces de LiPON standard et surlithié. Mesures par XPS.

Les spectres XPS des niveaux de coeur P2p, O1s et N1s mesurés pour le LiPON surlithié sont donnés en figure 2.34 et sont comparés avec ceux du LiPON standard déposé dans les même conditions ($p_{N2} = 100\%$). On remarque ainsi que les spectres sont quasiment identiques :

- Le spectre P2p, est constitué des trois doublets P_1 (131,2 132,0 eV), P_2 (132,8 133,7 eV) et P_3 (133,7 134,6 eV), caractérisés par un couplage spin-orbite d'écart 0,84 eV et de rapport d'aires 1/2, et une largeur à mi-hauteur constante (1,31 eV pour le doublet P_1 et 1,23 eV pour les doublets P_2 et P_3).
- Le spectre O1s comporte les deux singulets O_1 et O_2 à des énergies de liaison respectives de 531,2 et 532,0 eV et des largeurs à mi-hauteurs fixées à 1,3 et 1,6 eV respectivement). On note cependant un léger décalage du pic O_1 vers les basses énergies de liaison, d'environ 0,2 eV, synonyme d'une modification de l'environnement électronique des atomes d'oxygène sondés. Ceci peut être dû à la pulvérisation du Li₂O de la cible qui va modifier la structure de la couche mince de LiPON surlithié.
- Le spectre N1s est caractérisé par les deux singulets N_1 à 397,1 eV et N_2 à 398,7 eV. Les largeurs à mi hauteur sont identiques, 1,3 eV pour le premier pic et 1,7 eV pour le second. On note également la présence du petit épaulement à faible énergie de liaison (environ 395 eV, signalé par une astérisque sur la figure 2.34) dans les deux matériaux, et caractéristique de la formation négligeable de Li₃N pendant l'abrasion GCIB.



Figure 2.34 – Analyses des spectres XPS des pics O1s, N1s et P2p après abrasion GCIB pour des échantillons de LiPON standard et surlithié déposés sous N_2 pur. La ligne noire représente le spectre expérimental, et la ligne pointillée verte le résultat de la modélisation avec les différentes contributions représentées. Intensités des pics normalisées.

La différence majeure observée entre les deux échantillons se situe dans la proportion relative des différentes contributions, visibles notamment pour les singulets et doublets minoritaires P_3 , O_2 et N_2 . Les proportions relatives de ces trois contributions sont représentées en figure 2.35. On peut ainsi clairement observer que ces environnements sont beaucoup plus présents au sein de la couche de LiPON surlithié que dans la couche de LiPON standard. Ceci est en accord avec les observations effectuées sur les diverses couches minces de LiPON standard, ces trois contributions observant les même variations (figure 2.21). Il est cependant à noter qu'alors que les environnement P_3 et O_2 sont soumis à des augmentations d'environ 70-80% entre les deux matériaux, la contribution N_2 augmente de plus de 400% entre le LiPON standard et le LiPON surlithié.



Figure 2.35 – Proportion relative des contributions P_3 , O_2 et N_2 dans les spectres P_2 p, O_1 s et N_1 s respectivement, pour les LiPON standard et surlithié déposés sous azote pur.

Ces observations nous permettent de faire une première hypothèse quant à la différence de structure entre les LiPON standards et surlithié. En effet, nous avons vu précédemment que la substitution d'un oxygène par un atome d'azote dans la structure Li_3PO_4 s'accompagne de la création de lacunes de lithium et d'oxygène, responsables du transport ionique dans la couche de LiPON. Nous avons vu précédemment que les contributions O_2 et P_3 sont caractéristiques des environnements P-O, avec l'atome d'oxygène présent dans des sites favorisant sa substitution avec l'azote (O_{III} d'après [119]). L'augmentation simultanée de ces contributions lors du passage du LiPON standard au LiPON surlithié confirme le fait que ces contributions sont liées, mais il semblerait alors que l'azote incorporé (avec un rapport N/P global constant) se substitue moins facilement sur cette position dans le cas du LiPON surlithié. Cela peut être expliqué par l'utilisation d'une cible enrichie en lithium et oxygène, ce qui peut modifier la structure du LiPON (probablement via la formation de lithium intersitiel) et stabiliser ces atomes d'oxygène.

La forte augmentation de la proportion d'azotes N_2 peut également poser question. L'étude précédente sur le LiPON standard n'a pas permis de conclure précisément sur les différentes configurations d'azote présentes. Mais si l'on se penche à nouveau sur le modèle de Lacivita *et al.* [122], attribuant la contribution majoritaire à la configuration apicale (N_a) et la contribution minoritaire aux azotes pontants (N_d), il a été défini que cette deuxième forme favorise une mobilité plus grande des ions lithium dans les matériaux LiPON. Ceci est cohérent avec les résultats observés ici, où l'augmentation de la proportion d'azotes pontants N_2 entre les LiPON standard et surlithié est cohérente avec l'augmentation de la mobilité ionique.

Comme pour les différentes couches de LiPON, la bande de valence du LiPON surlithiée a été mesurée par XPS, après abrasion GCIB. Cependant, elles n'ont pu être comparées avec des calculs *ab initio* faute de temps et de structure de référence pour le matériau Li_3PO_4 enrichi en Li_2O . La figure 2.36 compare les bandes de valence des deux couches minces de LiPON standard et surlithiée déposée sous azote pur. De la même façon que pour les niveaux de cœur précédemment décrits, on remarque que les deux bandes de valence sont quasiment identiques. Les trois bandes A, B et C sont présentes, et l'on remarque que le pic B est également plus intense que le pic A dans le cas du LiPON surlithié. On peut également noter la présence des épaulements I et II, attitrés respectivement aux lacunes et hybridations entre l'azote et les autres éléments.

La comparaison de ces spectres XPS nous permet donc d'affirmer que le fait de pulvériser une cible constitué d'un mélange Li_3PO_4 - Li_2O a une influence sur la structure finale de la couche de LiPON. L'incorporation d'azote dans les deux matériaux mène à la création de lacunes de lithium et d'oxygène, responsables des phénomènes de transport ionique dans l'électrolyte, mais l'incorporation d'azote dans le LiPON surlithié mène à la formation de structures plus favorables à la mobilité des ions lithium dans sa structure (N pontant entre deux tétraèdres PO_3N).



Figure 2.36 – Bandes de valence des couches minces de LiPON standard et surlithié déposées sous diazote pur. Mesures par XPS après abrasion GCIB et intensités normalisées.

2.5 Conclusion et perspectives

En conclusion, le couplage de différentes méthodes de caractérisations comme la spectroscopie d'impédance et les mesures XPS sur différentes couches minces de LiPON nous a permis de comprendre l'origine des propriété de transport dans le matériau. Alors que les différentes mesures électriques montrent une influence limitée de la pression partielle d'azote utilisée lors du dépôt et les propriétés électriques du LiPON (conductivité ionique, concentration en porteurs, mobilité...), l'analyse approfondie des spectres XPS et la comparaison avec des calculs *ab initio* permet d'effectuer plusieurs conclusions :

- L'incorporation d'azote dans la structure du LiPON a pour conséquence l'apparition de lacunes de lithium et d'oxygène.
- Ces lacunes induisent une redistribution des électrons dans la structure du LiPON, qui se réorganisent et forment des sites disponibles pour la diffusion des ions lithium et favorisent leur migration au sein du matériau.
- Les atomes d'azote se retrouvent dans deux configurations principales, dont la configuration "pontante" favorisant le transport ionique dans les couches de LiPON.
- Contrairement à ce qui a été détaillé dans de nombreuses études, la présence d'azotes trivalents ne semble pas être à l'origine de la conductivité ionique du LiPON et leur formation peut être également discutée.

L'utilisation d'une cible surlithiée a permis de confirmer ces hypothèses, montrant une augmentation de la proportion d'azotes pontants dans la structure du LiPON. Bien que la fabrication du LiPON avec cette cible enrichie en lithium diminue le nombre de porteurs de charges mobiles, les ions lithium participant au transport ionique présentent une mobilité accrue, ce qui confère globalement une plus grande conductivité ionique à la couche d'électrolyte solide.

Plusieurs travaux supplémentaires peuvent être intéressants pour compléter cette étude. Nous avons observé la présence de structures du type NO_2 , ainsi qu'une présence plus importante des azotes N_2 en extrême surface du LiPON. Il peut être alors intéressant de déterminer si ceci est le fait d'une modification locale de la surface du LiPON lors de brèves expositions à l'air ou bien d'une dégradation spontanée du matériau lors de son vieillissement. Il est également possible d'étudier l'influence d'un procédé de recuit sur les différentes propriétés du LiPON, étape qui peut avoir une influence notable sur les lacunes présentes dans le matériau. Enfin, la comparaison des analyses XPS effectuées sur la couche de LiPON surlithié avec des calculs *ab initio* peut permettre de confirmer les différentes hypothèses formulées.

Chapitre

Étude et développement d'un nouvel électrolyte solide soufré pour les microbatteries

Les différentes approches pour développer un électrolyte soufré par pulvérisation cathodique seront exposées dans ce chapitre. Premièrement, l'étude du dépôt de couches minces à partir de $Li_2S-P_2S_5$ et les difficultés rencontrées seront présentées. Ensuite, l'étude de l'ajout de soufre dans la structure du LiPON et la dégradation des propriétés électriques de ces matériaux LiPONS sera décrite. Une méthode de dépôts de couches minces de composition $Li_x PO_yS_z$, appelées LiPOS et présentant des conductivités ioniques intéressantes, sera enfin proposée. Par analogie avec les travaux effectués sur le LiPON, les mesures d'impédance électrochimiques seront comparées avec des analyses de structures électronique par XPS pour comprendre l'origine de la variation de conductivité ionique des différents matériaux.

Sommaire

3.1	Li_2S	$-P_2S_5$: un matériau soufré prometteur mais difficile à déposer $\dots \dots \dots 90$
	3.1.1	Procédé de dépôt de couches minces $Li_2S-P_2S_5$
	3.1.2	Propriétés électriques des couches minces déposées
	3.1.3	Composition et structure électronique des matériaux synthétisés
		3.1.3.1 Influence de l'abrasion GCIB sur une couche mince de $Li_2S-P_2S_5$ 96
		3.1.3.2 Influence de la puissance de dépôt sur la structure des couches minces 97
3.2	Inco	rporation de soufre dans le LiPON par plasma réactif
	3.2.1	Dépôts Li PONS par pulvérisation d'une cible $\rm Li_3PO_4$ sous une atmosphère $\rm N_2/H_2S~$. 102
	3.2.2	Influence de l'ajout de soufre sur les propriétés électriques du LiPONS 105
	3.2.3	Etude de la structure électroniques des couches de LiPONS déposées
3.3	Dév	eloppement d'un électrolyte LiPOS aux propriétés électriques améliorées 117
	3.3.1	Dépôts LiPOS par pulvérisation d'une cible $\rm Li_3PO_4$ sous une atmosphère $\rm Ar/H_2S$ $$ 117
	3.3.2	Propriétés de transport ionique des matériaux LiPOS
	3.3.3	Etude de la composition et structure électroniques des couches de LiPOS déposées 122
	3.3.4	Intégration d'électrolyte LiPOS dans une microbatterie complète
3.4	Con	clusions et perspectives

3.1 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$: un matériau soufré prometteur mais difficile à déposer

Malgré tous les efforts fournis depuis sa découverte, la conductivité du LiPON reste inférieure à 10^{-5} S.cm⁻¹. C'est pourquoi, bien qu'il n'existe aucune étude de la pulvérisation cathodique dans la littérature, la réalisation d'électrolytes soufrés en couches de matériaux Li₂S-P₂S₅ pour les adapter dans les microbatteries paraît très prometteuse car elle pourrait permettre d'atteindre des conductivités ioniques bien supérieures.

3.1.1 Procédé de dépôt de couches minces $Li_2S-P_2S_5$

Pour effectuer cette étude très exploratoire, un bâti de dépôt appelé "MaDI" et conçu par Alliance Concept[®] a été utilisé. Beaucoup plus petit que le bâti industriel utilisé pour l'étude du LiPON, il permet de pulvériser des cibles de 7,5 cm de diamètre (3 pouces) sur des substrats de 10 cm de diamètre (4 pouces). Il offre également la possibilité de pulvériser deux cibles différentes simultanément, associées à deux générateurs radiofréquence distincts. Ce procédé est appelé *copulvérisation* et permet de faire varier la composition de la couche mince déposée en modulant les puissances appliquées sur les deux cibles.

Comme décrit dans le chapitre 1, la composition des électrolytes soufrés massifs étudiés dans la littérature montrait que les propriétés électriques les plus avantageuses étaient obtenues pour des teneurs en Li₂S entre 75 et 80% atomiques. L'objectif est d'étudier l'influence de la teneur en Li₂S sur les propriétés de l'électrolyte. Deux cibles ont été commandées : une cible de référence de composition $0,67Li_2S-0,33P_2S_5$ (pourcentages atomiques, Heraeus[®]) et une cible de Li₂S pur. La teneur en Li₂S de la cible de référence est la teneur minimale pour obtenir un électrolyte fonctionnel. Cet électrolyte sera amélioré dans un second temps avec l'ajout de Li₂S par co-pulvérisation. La première étape consiste donc à déterminer les paramètres de dépôt de l'électrolyte seul et l'étape suivante est de l'enrichir en Li₂S de façon à optimiser ses performances.

Le tableau 3.1 résume la configuration du bâti MaDI et les différents paramètres de dépôts utilisés pour la pulvérisation de la cible $0.67 \text{Li}_2 \text{S}-0.33 \text{P}_2 \text{S}_5$.

Configuration de bâti	Substrat Distance cible-substrat Fréquence r.f. Pression avant dépôt	${{\rm Si/SiO}_2/{\rm Si}_3{ m N}_4}\ 6,5\ { m cm}\ 13,56\ { m MHz}\ 10^{-5}\ { m Pa}$
Paramètres de dépôt	Puissance Atmosphère Pression de travail Durée de dépôt	10 - 20 - 30 W Argon pur 1 Pa de 2 à 12h

Tableau 3.1 – Configuration du bâti "MaDI" et paramètres de dépôt des couches minces Li₂S-P₂S₅.

Pour cette étude, l'atmosphère de dépôt reste inchangée. Les couches minces $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ sont déposées sous atmosphère inerte, composée d'argon pur, avec une pression de travail constante et égale à 1 Pa. Les paramètres variants sont la puissance r.f. appliquée et la durée de dépôt afin d'obtenir des couches suffisamment épaisses pour être caractérisées. La figure 3.1 représente les mesures d'épaisseur effectuées par MEB de différentes couches minces déposées, avec une puissance de 20 ou 30 W (0,44 et 0,66 W.cm⁻² respectivement) et des durées de dépôt allant de 2 à 12h. L'augmentation de la puissance améliore bien la vitesse de dépôt, qui passe d'environ 90 nm.h⁻¹ à 20 W à plus de 320 nm.h⁻¹ à 30 W.



Figure 3.1 – Variation de l'épaisseur des dépôts $Li_2S-P_2S_5$ avec la durée de pulvérisation et la puissance r.f. utilisée. Mesures effectuées par MEB.

La forte hygroscopie des matériaux $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ est une de leurs limites majeures qui a pu être observée qualitativement de plusieurs manières. Tout d'abord nous avons observé quelques morceaux de substrat à l'air, sous hotte. Les dépôts ont initialement un aspect lisse et translucide mais ils réagissent très rapidement quand ils sont exposés à l'air : ils deviennent troubles et se couvrent d'aspérités. Une très forte odeur a également été notée, confirmant la formation de gaz H₂S. Par comparaison, des échantillons similaires ont été exposés à l'air en salle anhydre. Aucune réaction n'a été observée à l'œil nu pendant plusieurs dizaines de minutes et aucune odeur de H₂S n'a été notée. Ceci confirme bien la forte réactivité de Li₂S-P₂S₅, et en particulier des couches-minces, avec les molécules d'eau contenues dans l'air.

Cette réactivité a pu également être observée par MEB lors des mesures d'épaisseurs alors que la méthode exposée en section 2.1.3 était encore en développement. Deux images MEB de cellules Ti/Li₂S-P₂S₅/Ti sont présentées en figure 3.2. La première image a été observée dans de bonnes conditions d'analyses (sans fuite d'air) et la couche de Li₂S-P₂S₅ présente une morphologie et une épaisseur relativement homogènes (figure 3.2a). Sur le deuxième échantillon, une très brève exposition à l'air (quelques secondes) a été effectuée lors du transfert dans le microscope. De nombreuses bulles de tailles variables sont visibles à la surface de l'échantillon (figure 3.2b). Il est donc nécessaire de prendre de grandes précautions quant aux conditions de transport, de manipulation et d'analyse des couches minces soufrées, afin d'éviter la dégradation des matériaux.



Figure 3.2 – Images MEB en coupe transverse de Li₂S-P₂S₅ sans passage à l'air (a) et avec passage à l'air (b).

L'obstacle majeur rencontré lors de cette étude concerne la stabilité de la cible utilisée. Les photographies de la figure 3.3 montrent l'évolution de la cible à différents stades d'usure, quantifiés par l'énergie cumulée (en kW.h) vue par la cible depuis sa première utilisation. On remarque qu'à l'état initial (figure 3.3a) la cible a un aspect blanc, parsemée de cristaux jaunes de petite taille. Après 0,20 kWh de dépôt (soit l'équivalent de 10h de dépôt avec une puissance de 20W), la cible commence à se dégrader, comme observé sur la figure 3.3b. La cible jaunit, un sillon d'érosion est observé à mi-rayon et le redépôt d'un composé sombre peut être observé en son centre. Après 0,42 kWh, la cible s'est encore dégradée, les zones sombres au centre et au bord s'élargissant. On observe également que certains morceaux de matériau se décollent du centre de la cible (figure 3.3c). Au vu de l'état de la cible, un nettoyage manuel a été effectué à l'aide d'une spatule, pour ôter les parties sombres et pulvérulentes (figure 3.3d). Après une dizaine de dépôts (1,14 kWh), la poudre sombre recouvre la quasi-totalité de la cible, à l'exception du sillon d'érosion (figure 3.3e). Lorsque la cible a été démontée pour un nettoyage, elle s'est avérée fissurée et plusieurs morceaux se sont décollés du porte-cible, la rendant inutilisable (figure 3.3f).

Pour comprendre l'origine de cette instabilité de cible, des dépôts de couches minces à partir d'une cible de Li₂S pur ont été effectués dans les mêmes conditions de pression et puissance. Comme montré en exemple sur la figure 3.4a, dont l'échantillon a été obtenu par pulvérisation de la cible Li₂S sous argon pur pendant 2 heures avec une puissance r.f. de 30W, l'épaisseur de Li₂S déposée est mesurée à environ 50 nm avec une rugosité notable. Les différentes conditions de dépôt testées ont permis d'estimer la vitesse de dépôt de Li₂S entre 20 et 30 nm.h⁻¹, bien en deçà de la vitesse de dépôt de Li₂S-P₂S₅ (320 nm.h⁻¹).



(a) Initial

(b) 0,20 kWh

(c) 0,42 kWh



(d) 0,42 kWh, après nettoyage

(e) 1,14 kWh

(f) 1,14 kWh après nettoyage

Figure 3.3 – Photographies de la cible $0,67 \rm{Li}_2S\text{-}0,33P_2S_5$ à divers stades d'usure.



 (a) Observation MEB d'une couche mince Li₂S déposée pendant
 (b) État de la cible Li₂S après 0,36 kWh d'utili-2h avec une puissance de 30W, recouverte d'une couche de titane standard.

Figure 3.4 – Dépôt de couches minces à partir d'une cible de Li_2S pur.

De plus, la cible utilisée après seulement 0,36 kWh d'usage est présentée sur la figure 3.4b. À l'origine de couleur blanche, on peut observer que cette cible est devenue entièrement noire, tant le long du sillon d'abrasion que sur les parties de la cible les moins sollicitées lors de la pulvérisation (centre et bords). Cette modification de l'état de la cible s'est également accompagnée d'une forte instabilité du plasma rendant les dépôts ultérieurs impossibles à réaliser.

Au vu de ces éléments, l'hypothèse d'une pulvérisation préférentielle de P_2S_5 lors du dépôt de $Li_2S-P_2S_5$ a été privilégiée. Bien que Li_2S soit majoritaire dans la cible $Li_2S-P_2S_5$ (67 % atomiques), sa pulvérisation plus difficile que P_2S_5 (faible vitesse de dépôt et modification de l'état de surface de la cible) peut induire de fortes contraintes locales à l'intérieur de la cible et la dégrader rapidement.

Il n'a malheureusement pas été possible de commander de nouvelles cibles pour poursuivre cette étude. En effet, le fournisseur Heraeus[®] a arrêté son activité de fabrication de cibles, aucun autre fournisseur ne possédait les moyens techniques suffisants pour fabriquer de nouvelles cibles $Li_2S-P_2S_5$, du fait de la forte hygroscopie de ces matériaux. Cette étude a donc dû être arrêtée et d'autres stratégies ont été explorées pour développer un électrolyte soufré en couches minces. Mais ces quelques dépôts et leurs caractérisations électriques et chimiques ont néanmoins permis de faire des observations intéressantes.

3.1.2 Propriétés électriques des couches minces déposées

Parmi les différents dépôts $Li_2S-P_2S_5$ effectués, deux empilements MEM ont été réalisés avec des conditions de dépôt semblables :

- $\circ\,$ atmosphère constituée d'argon pur, avec une pression de 1 Pa;
- puissance r.f. de 20W $(0,44 \text{ W.cm}^{-2})$;
- \circ la durée du dépôt Li₂S-P₂S₅ a été fixée à 8h pour le premier échantillon, et 12h pour le second.

Les substrats de dépôt sont en silicium de 4 pouces de diamètre, recouverts des couches barrières SiO_2 et Si_3N_4 . Le procédé suivant a été utilisé pour réaliser les collecteurs de courant métalliques. Une couche de titane inférieure est premièrement déposée de façon uniforme sur toute la surface du substrat (*full sheet*). Les différents motifs sont ensuite gravés par procédé de lithographie-gravure. Pour ce faire, une résine photosensible est déposée et recuite sur le métal puis insolée avec une lampe au mercure à travers un masque. L'étape de développement permet ensuite de retirer toute la résine insolée et de ne laisser couverts que les motifs désirés. Ensuite, le titane découvert est dissout dans une solution aqueuse de H_2O_2 et NH_4O_4 . Une fois que le titane est totalement gravé et le substrat rincé, la résine restante est dissoute dans l'acétone sous ultra-sons. La couche d'électrolyte et la seconde couche de titane supérieure sont ensuite déposées directement à travers des masques, permettant de former 12 cellules MEM. Alors que les 12 motifs d'électrolyte sont tous identiques, le masque utilisé pour le dépôt du titane présente trois tailles différentes, permettant d'obtenir plusieurs surfaces actives : 9,36 - 15,74 et 27,41 mm². Les différents motifs de puces peuvent être observés en figure 3.5a.



Figure 3.5 – (a) Photographie d'un substrat comportant 12 cellules MEM Ti/Li₂S-P₂S₅/Ti (Ar pur, 1 Pa, 20 W, 12h); (b) Spectres d'impédance des différentes puces identifiées sur la photographie, normalisés par leur surface.

Les mesures d'impédance ont été effectuées sur le premier groupe de cellules, dont la couche de $Li_2S-P_2S_5$ a été déposée pendant 8 heures. Toutes les cellules MEM se sont avérées en court-circuit dit "franc", et donc non exploitables. C'est pourquoi une durée de dépôt plus longue a été choisie pour le second échantillon (12 heures), afin d'obtenir une couche d'électrolyte plus épaisse, et limiter l'obtention de courts-circuits. Les différents résultats obtenus avec cette seconde série sont résumés sur la figure 3.5.

Pour cet échantillon, 50% des cellules testées sont en court-circuit franc. Les spectres d'impédance des autres cellules sont représentés sur la figure 3.5b. Il est ainsi possible d'observer que tous les spectres sont caractérisés par un demi-cercle de diamètre variable, non-suivi par une remontée verticale comme attendu pour un système MEM. Ceci peut être attribué à de fortes fuites électroniques dans le matériau. Il est ainsi possible de modéliser les courbes avec le circuit équivalent présenté en figure 3.6. Le circuit R-CPE caractéristique de la couche d'électrolyte et le CPE correspondant à l'accumulation des charges aux électrodes bloquantes sont mis en parallèle d'une résistance de shunt R_{elec} , caractéristique des fuites électroniques dans le matériau.



Figure 3.6 – Circuit équivalent d'une cellule MEM avec fuites électroniques.

La modélisation des spectres en utilisant ce circuit équivalent donne des valeurs de R_{elec} cohérentes avec le diamètre du demi-cercle observé sur les spectres d'impédance. À partir de ces valeurs de R_{elec} , la conductivité apparente σ de la couche de Li₂S-P₂S₅ a pu être calculée (d'après l'équation $\sigma = \frac{l}{R \times S}$) et les valeurs obtenues sont résumées en figure 3.7. À noter que cette conductivité est "mixte" et ne permet *a priori* pas de connaître les valeurs exactes de la conductivité ionique et électroniques. Les valeurs obtenues varient ainsi entre 10^{-6} et 10^{-5} S.cm⁻¹ et sont donc très élevées
en comparaison avec la conductivité électronique d'une couche standard de LiPON (environ 10^{-14} S.cm⁻¹), et du même ordre de grandeur que la conductivité ionique espérée. Ces fuites électroniques importantes empêchent donc d'obtenir un matériau viable comme électrolyte solide.



Figure 3.7 – Conductivité de la couche de $Li_2S-P_2S_5$ déposée, pour chaque cellule considérée.

3.1.3 Composition et structure électronique des matériaux synthétisés

L'influence de la puissance appliquée pendant le dépôt sur la structure du matériau a été analysée par XPS et des mesures ont été également réalisées sur un morceau de la cible après sa rupture, ainsi que sur des poudres Li_2S et $P_2\text{S}_5$ de référence. On notera que pour certains échantillons, l'étape d'abrasion GCIB n'a pu être effectuée comme dans le chapitre 2. L'influence de cette étape d'abrasion sera donc premièrement discutée avec un échantillon couche mince, et les structures des différents échantillons seront par la suite comparées avant cette étape d'abrasion. Les informations ainsi obtenues par XPS sur les couches minces de $\text{Li}_2\text{S}-P_2\text{S}_5$ se révéleront très utiles pour la suite du travail sur les autres électrolytes soufrés.

3.1.3.1 Influence de l'abrasion GCIB sur une couche mince de $Li_2S-P_2S_5$

Pour commencer, l'influence de l'abrasion sur la mesure de composition atomique par XPS a été étudiée sur une couche mince de $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ déposée avec une puissance de 20W (0,44 W.cm⁻²). L'échantillon a été abrasé avec un faisceau GCIB de 2500 atomes, une énergie de 20 keV (soit 8 eV/atome) et une densité de courant de 5 nA sur 2 mm². Le tableau 3.2 résume les compositions atomiques mesurées avant et après cette étape d'abrasion. On remarque ainsi qu'en surface, l'échantillon comporte beaucoup de carbone et d'oxygène (27 et 31 at% respectivement). L'étape d'abrasion permet bien de supprimer les espèces carbonées, mais on remarque que le cœur du matériau reste composé de beaucoup d'espèces oxydées, avec presque 50 at% d'oxygène dans la couche mince. À titre de comparaison, la composition atomique d'un morceau de la cible utilisée, mesurée par XPS dans les mêmes conditions d'abrasion, est également donnée dans le tableau.

	Abrasion	Li (at%)	P (at%)	S (at%)	O (at%)	C (at%)
Couche mince	Non	4,8	13,2	$23,\!5$	$31,\!3$	27,2
	GCIB	7,2	$19,\! 6$	25,2	48,0	$0,\!0$
Cible	GCIB	24,3	20,8	47,6	7,4	0,0

Tableau 3.2 – Compositions atomiques d'une couche mince de Li₂S-P₂S₅ déposée avec une puissance de 20W et de la cible utilisée lors du dépôt, mesurées par XPS.

En partant de l'hypothèse que les matériaux analysés sont des mélanges des trois structures Li_2S , P_2S_5 et PO_x , un calcul rapide permet d'estimer la stœchiométrie de la couche mince à partir de ces compositions. Ainsi, la stœchiométrie générale de la couche mince après abrasion GCIB peut s'écrire 3,6Li_2S-4,3P_2S_5-11PO_{4,4} et celle de la cible 12,2Li_2S-7,1P_2S_5-6,6PO_{1,1}. Même si ces calculs ne tiennent pas compte des différentes structures électroniques présentes dans le matériau, on remarque que la composition en $Li_2S-P_2S_5$ est bien différente de celle attendue. En effet, si l'on s'intéresse au rapport Li_2S/P_2S_5 , la stœchiométrie de la cible nous donne un ratio de 1,7 (sans tenir compte de la structure phosphate présente). La composition théorique de la cible étant 67Li_2S-33P_2S_5, le rapport attendu est égal à 2. La différence entre la valeur théorique et la valeur mesurée peut être expliquée par la sous-stœchiométrie en lithium propre à l'analyse XPS (*cf.* chapitre 2). Dans le cas de la couche mince, la stœchiométrie mesurée donne un rapport Li_2S/P_2S_5 beaucoup plus faible, égal à 0,8. Cette première observation est en accord avec l'hypothèse formulée précédemment : même si la cible contient deux fois plus de Li_2S que de P_2S_5 , la pulvérisation préférentielle de ce dernier composé donne des couches minces très appauvries en Li_2S .

Par ailleurs, on remarque que la cible contient une proportion non-négligeable d'oxygène (7,4% atomiques) mais bien en deçà de la proportion mesurée dans la couche mince déposée (48 %). Cette présence d'oxygène peut être expliquée par une pollution du matériau lors de la fabrication de la cible puis de son transport dans des protections plastifiées, ou directement dans le bâti de dépôt (traces de résidus d'oxydes). La nature très réactive de Li₂S-P₂S₅ peut ainsi favoriser le dépôt de composés oxydés. Pour la suite de cette étude, les analyses XPS seront discutées avant abrasion GCIB, étant donné que les composés de référence, en poudre, n'ont pu être abrasés.

3.1.3.2 Influence de la puissance de dépôt sur la structure des couches minces

Pour commencer, les compositions atomiques de couches minces déposées avec différentes puissances ont été mesurées. Pour chaque échantillon, la cible $0,67\text{Li}_2\text{S}-0,33\text{P}_2\text{S}_5$ a été pulvérisée pendant 2 heures à 10, 20 et 30W de puissance, dans les conditions d'atmosphère standard (1 Pa d'argon pur). La variation de composition atomique des couches minces déposées avec la puissance utilisée est représentée sur la figure 3.8. Les mesures ont été effectuées par XPS avant abrasion et présentent ainsi une teneur en carbone de contamination de l'ordre de 15 à 25 % atomiques environ, non représentés sur la courbe.

Bien que ces mesures de surface puissent être légèrement différentes de la composition réelle du matériau en volume, plusieurs observations peuvent être effectuées :

• La concentration en phosphore reste globalement stable lorsque la puissance de dépôt augmente, autour de 20 % atomiques (\pm 3 at%).

- La concentration en lithium est globalement constante $(13 \pm 1 \text{ at}\%)$ mais chute entre 20 et 30 W (environ 5 % atomiques).
- $\circ\,$ La concentration en oxygène augmente constamment avec la puissance appliquée (entre 38 et 46 % atomiques).
- De façon symétrique, la concentration en soufre diminue lorsque la puissance augmente (entre 32 et 28 % atomiques).



Figure 3.8 – Variation des compositions atomiques des couches minces de $Li_2S-P_2S_5$ déposées sous argon pur en fonction de la puissance r.f. utilisée. Mesures effectuées par XPS sans abrasion GCIB.

Ces mesures confirment le caractère extrêmement réactif des dépôts, étant donné que les couches minces comportent systématiquement plus d'oxygène que de soufre. Comme précédemment, les stœchiométries ainsi que le rapport $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5$ ont été calculées à partir de ces mesures de composition. Ces calculs donnent des rapports égaux à 1,0 pour le dépôt effectué à 10 W, et 0,6 pour les dépôts à 20 et 30W. Dans tous les cas, ce rapport est bien inférieur au rapport de 2 attendu, même s'il peut légèrement augmenter après abrasion GCIB de la surface.

Pour aller plus loin, les spectres de haute résolution des niveaux de cœur S2p, P2p et O1s ont été mesurés et sont représentés en figure 3.9. Le spectre du niveau de cœur S2p présente une forme de trident, caractéristique de la présence de deux doublets $S2p_{3/2-1/2}$ notés S₁ et S₂. Les positions de ces doublets sont (162,1-163,3) et (163,6-164,8) eV respectivement. Les largeurs à mi-hauteur ont été fixées à 1,2 eV (sur la base d'études de spectres de référence). Même si le doublet S₂ reste largement majoritaire, sa proportion diminue légèrement de 78 à 74% lorsque la puissance de dépôt augmente de 10 à 30W.

Le spectre du phosphore 2p présente 3 doublets (1/2-3/2) séparés de 0,8 eV et de largeurs à mi-hauteur de 1,0 eV. Les positions des trois doublets, notés P₁, P₂ et P₃, sont respectivement (132,4-133,4), (133,6-134,6) et (134,5-135,5) eV respectivement, et évoluent peu en fonction de la puissance r.f. appliquée. Cependant, ont remarque que la proportion du doublet P₁ diminue de 18 à 7% lorsqu'on augmente la puissance de 10 à 30 W, et que les doublets P₂ et P₃ "s'inversent" lorsque la puissance passe de 20 à 30 W.



Figure 3.9 – Spectres XPS normalisés des pics O1s, S2p et P2p pour des couches minces de Li_2S -P₂S₅ déposées sous argon pur, avec une puissance r.f. de 10, 20 ou 30W. La ligne noire représente le spectre expérimental, et la ligne pointillée verte le résultat de la déconvolution avec les différentes contributions représentées.



Figure 3.10 – Niveaux de cœur S2p et P2p pour les matériaux de référence (a) Li₂S et (b) P₂S₅.

Enfin, les spectres O1s sont composés de deux singulets O_1 à 531,7 eV et O_2 à 533,3 eV. Les largeurs à mi-hauteur sont constantes et égales à 1,4 eV pour les deux pics. Bien que d'importances comparables, on remarque que la proportion des pics évolue légèrement avec la puissance de dépôt, avec une légère augmentation du pic O_2 de 45 à 57% du spectre global.

A titre de comparaison, les spectres S2p et P2p ont été également analysés sur des poudres Li₂S et P₂S₅ de référence et sont présentés sur la figure 3.10. Plusieurs différences majeures avec les couches minces sont observées. Sur la figure 3.10a, le spectre S2p de Li₂S pur présente un seul doublet à 160,1-161,3 eV (largeur à mi-hauteur de 1,2 eV). Cette structure électronique est donc beaucoup plus réduite que les contributions S₁ et S₂ observées sur les couches-minces, avec une énergie de liaison décalée de plus de 2 eV vers les basses énergies. De même, le spectre S2p de P₂S₅ (figure 3.10b) présente trois doublets à 162,2, 163,3 et 164,5 eV. La grande particularité des analyses XPS sur les composés soufrés est que l'énergie de liaison du soufre varie sur une large bande en fonction du degré d'oxydation de l'élément, comme schématisé sur la figure 3.11. On peut donc en déduire que la poudre Li₂S contient exclusivement des soufres au degré d'oxydation -2, comme attendu, et que la poudre de P₂S₅ est constituée d'un mélange de polysulfures S²⁻_n avec des liaisons S-S. Lorsque le nombre d'atomes de soufres dans la chaîne augmente, l'état d'oxydation vu par ces atomes se rapproche du soufre pur (S⁰). Ces observations sont partagées par Wang *et al.* qui attribuent les différents doublets du soufre à des environnements S²⁻, S⁻ et S⁰ [125].



Figure 3.11 – Représentation schématique de l'énergie de liaison d'un atome de soufre en fonction de son état d'oxydation. Adapté de [126, 127].

Ce mélange de phases est également visible sur le spectre P2p mesuré sur la poudre P_2S_5 avec la présence de 3 doublets à (131,5-132,3), (133,1-133,9) et (134,7-135,5) eV. Ils peuvent être attribués à différentes phases de stœchiométrie P_2S_y ainsi qu'à des groupes phosphates P_2O_x , l'échantillon contenant environ 8% atomiques d'oxygène. Ainsi les pics O_1 et O_2 , observés au niveau du spectre O1s, sont attribués à des phases $Li_xP_2S_yO_z$ et $Li_{x'}P_2O_{z'}$ respectivement. L'intensité du doublet P_3 diminue au même titre que celle du pic O_2 , indiquant que le dépôt dans des conditions de puissance élevées favoriserait la formation de phases riches en phosphates $Li_{x'}P_2O_{z'}$.

Ces observations sont cohérentes avec l'analyse des bandes de valences expérimentales mesurées sur la cible $0.67 \text{Li}_2 \text{S}-0.33 \text{P}_2 \text{S}_5$ et la couche mince déposée avec une puissance de 20W, reportées sur la figure 3.12. Les deux bandes de valences sont assez semblables et trois bandes caractéristiques sont observées : une première bande A centrée autour de 2,5 eV, une seconde B entre 4 et 7 eV, et une dernière bande C entre 8 et 11 eV environ. On remarque également que le seuil de la bande de valence est proche du niveau de Fermi (environ 1 eV). Ceci est en accord avec la conduction électronique élevée des couches minces soufrées.



Figure 3.12 – Bandes de valences expérimentales de la cible 0,67Li₂S-0,33P₂S₅ et de la couche mince déposée avec une puissance de 20W.

Les bandes de valence expérimentales ont été comparées avec les densités d'états modélisées de matériaux $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ issues de la littérature. K. Ohara *et al.* ont notamment montré par calculs DFT que différentes phases telles que $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$, PS_4^{3-} et $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ étaient présentes dans des verres $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ comportant 67, 70 et 75% atomiques de Li_2S [128]. L'hybridation des densités d'état partielles des orbitales S(3p) et P(3p) de ces différentes phases dans le cadre d'un verre de composition 70 $\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ montrent bien la présence des trois bandes observées expérimentalement figure 3.13. Ce résultat corrobore les observations faites sur les spectres des niveaux de cœur S2p et P2P. Néanmoins, à l'état actuel il n'est pas possible d'identifier avec certitude la structure vitreuse des électrolytes soufrés déposés dans ces conditions.



Figure 3.13 – Densités d'états partielles des orbitales S(p) et P(p) d'un verre de composition 70Li₂S-30P₂S₅ [128].

À cause de la pulvérisation préférentielle, de la forte réactivité des dépôts et de la conductivité électronique élevée, le dépôt de couches minces de composition $Li_2S-P_2S_5$ s'avère non viable pour une application en microbatteries. Une nouvelle stratégie a donc été adoptée pour le développement d'un électrolyte solide soufré en couches minces, en partant d'un matériau dont la méthode de dépôt est maîtrisée : le LiPON.

3.2 Incorporation de soufre dans le LiPON par plasma réactif

Alors que le dépôt de couches minces de composition $Li_2S-P_2S_5$ n'a pas donné les résultats escomptés et ne permet pas d'obtenir des couches minces ayant de bonnes propriétés physicochimiques en vue d'une utilisation comme électrolyte solide pour microbatteries, il a été décidé de se tourner vers la fabrication de couches minces appelées LiPONS. Comme explicité dans le chapitre 1, ce matériau a été notamment développé par J.B. Bates *et al.* de deux façons différentes : par disposition de composés soufrés tels que Li_2S sur la cible Li_3PO_4 et pulvérisation sous atmosphère azotée, ou bien par pulvérisation de la cible Li_3PO_4 dans une atmosphère réactive constituée d'un mélange de diazote et de sulfure d'hydrogène [93]. C'est cette deuxième approche qui a été sélectionnée pour l'étude décrite ci-dessous. L'objectif visé par cette étude est l'amélioration des propriétés électriques du LiPON en le dopant avec du soufre afin de profiter de sa plus grande polarisabilité en comparaison avec l'oxygène. Le procédé de dépôt du LiPON étant connu et maîtrisé, la fabrication de couches minces LiPONS ne présente pas de risques majeurs contrairement aux couches $Li_2S-P_2S_5$.

3.2.1 Dépôts LiPONS par pulvérisation d'une cible $\rm Li_3PO_4$ sous une atmosphère $\rm N_2/H_2S$

Pour réaliser les couches minces LiPONS, un bâti de dépôt Alcatel[®] SCM 650 a été utilisé (par la suite dénommé "Alcatel"). Contrairement aux deux autres appareils présentés précédemment, ce bâti permet d'utiliser des cibles et substrats de 6 pouces de diamètre (environ 150 mm). La cible utilisée est composée de Li_3PO_4 pur, et est fournie par l'entreprise Praxair[®]. Comme elle sera pulvérisée sous atmosphère soufrée, cette cible est exclusivement dédiée à cette étude. Le tableau 3.3 résume la configuration du bâti Alcatel utilisé et les différents paramètres de dépôt appliqués.

Le bâti a pour particularité de posséder quatre positions de dépôt, dont une réservée à l'évaporation thermique de Lithium. Pour cette étude il a donc été possible de placer simultanément la cible Li_3PO_4 ainsi qu'une cible métallique de Titane pour réaliser les empilements MEM Ti/LiPONS/Ti facilement.

Configuration de bâti	Substrat Distance cible-substrat Fréquence r.f. Pression avant dépôt	$\begin{array}{c} {\rm Si/SiO_2/Si_3N_4} \\ {\rm 9.5~cm} \\ {\rm 13,56~MHz} \\ {\rm 1-5~\times 10^{-4}~Pa} \end{array}$
Paramètres de dépôt	Puissance Atmosphère Débit total de gaz Pression de travail Durée de dépôt	350 W (1,9 W.cm ⁻²) t H ₂ S + (1 - t) N ₂ (0 < t < 0,05) 80 sccm 0,7 Pa 4,75 h

Tableau 3.3 – Configuration du bâti "Alcatel" et paramètres de dépôt des couches minces LiPONS.

Le procédé de dépôt utilisé est basé sur le procédé de dépôt de LiPON de référence dans cet appareil. La cible Li₃PO₄ est pulvérisée pendant 4h45 avec une puissance de 350W, sous une pression de 0,7 Pa et un débit de 80 sccm d'azote. La durée de dépôt de 4h45 est alors définie pour obtenir une couche de LiPON d'environ 2 µm d'épaisseur. Alors que l'atmosphère réactive pour le dépôt de LiPON correspond à du diazote pur, une faible proportion de N₂ est remplacée par H₂S pour les dépôts de LiPONS, entre 0 et 5% du débit total. Le débit total et la pression de travail sont maintenus constants dans la chambre. Les différentes pressions partielles de H₂S testées ainsi que les débits de gaz associés sont listés dans le tableau 3.4. A l'origine, le flux de H₂S dans le bâti est géré grâce à un débitmètre de 100 sccm maximum. Pour plus de précision, il a été remplacé par un second débitmètre de 5 sccm maximum pour les pressions partielles inférieures à 1%.

Pression partielle H ₂ S	Débit H_2S	Débit N_2
(%)	(sccm)	(sccm)
0	0	80
$0,\!25$	0,2	$79,\!8$
$0,\!5$	$0,\!4$	$79,\! 6$
$1,\!25$	$1,\!0$	79,0
3	2,4	77,8
5	4,0	76,0

Tableau 3.4 – Pressions partielles de H_2S pour les dépôts de LiPONS et débits de N_2 et H_2S associés.

L'introduction des substrats dans le bâti de dépôt se fait directement depuis une boite à gants connectée à l'appareil, mais le montage et démontage des cibles ne peut se faire qu'à l'air libre. Comme la cible utilisée est pulvérisée avec une atmosphère soufrée, elle peut devenir très réactive à l'air lors de sa manipulation (le bâti de dépôt étant partagé entre différentes études). Une longue étape de pré-pulvérisation de la cible a donc été appliquée au début de chaque campagne de dépôt, de façon à nettoyer sa surface d'éventuels produits de décomposition et de réaction avec l'air. Cette étape de nettoyage consiste généralement en une pulvérisation de 5h sous atmosphère inerte (Argon pur). Elle est suivie par une étape de conditionnement de la cible correspondant à 5 à 10h de pulvérisation sous l'atmosphère de dépôt visée. Lors d'un changement de pression partielle de H_2S effectué sans passage de la cible à l'air, seul un conditionnement de 5h avec les nouvelles conditions de dépôt est effectuée.

Des cellules MEM à base de LiPONS ont été réalisées, les deux couches de titanes étant également déposées dans le bâti Alcatel. L'architecture des cellules utilisée est la même que pour les dépôts de LiPON étudiés dans le chapitre 2 (architecture ESTAR). Pour s'assurer de la stabilité du procédé de dépôt, trois plaques identiques contenant 15 cellules MEM sont fabriquées successivement pour chaque condition de dépôt.

Après la réalisation des différentes cellules, les analyses par MEB ont été effectuées pour, d'une part, mesurer l'évolution de l'épaisseur des couches LiPONS avec la pression partielle de H_2S , et comparer d'autre part leur morphologie avec celle du LiPON. Un exemple est donné en figure 3.14. Dans le bâti Alcatel, le LiPON obtenu a une texture semblable à ce qui a été observée dans le chapitre 2, les couches apparaissent bien homogènes et planes (figure 3.14a). L'épaisseur mesurée est autour de 2 µm, conformément à ce qui est attendu pour le procédé de dépôt utilisé.



Figure 3.14 – Observations MEB de couches minces de LiPON (a) et LiPONS (b) déposées dans le bâti Alcatel avec 0 et 3% de H_2S respectivement (Grossissement $\times 10^4$).

Lorsque la pression partielle de H_2S augmente, l'aspect des couches LiPONS évolue légèrement bien que la texture générale reste semblable à celle du LiPON. Par exemple, pour les couches déposées avec 3 et 5% de H_2S , on observe une moins bonne planéité de la surface, avec des couches par endroit plus ou moins épaisses (environ 100-200 nm de différence). Ce phénomène est notamment visible sur la figure 3.14b dans le cas du LiPONS déposé avec 3% de H_2S .

On remarque également sur les deux images une épaisseur globale de la couche de LiPONS plus importante que celle du LiPON. L'évolution de l'épaisseur des couches minces déposées en fonction du taux de H_2S et du débitmètre utilisés est donnée en figure 3.15.



Figure 3.15 – Variation de l'épaisseur des couches minces de LiPONS avec la pression partielle de H_2S et le débitmètre utilisé. Mesures par MEB.

Il est alors possible de remarquer une variation notable de l'épaisseur, et donc de la vitesse de dépôt, entre les dépôts effectués sans et avec H₂S. Alors que les dépôts de LiPON sont épais d'environ 2 μ m, comme définit par les paramètres de dépôts utilisés, les couches minces soufrées sont plus épaisses, allant jusqu'à plus de 3,5 μ m pour le dépôt avec 1,25% de H₂S. Si on se concentre

sur les dépôts réalisés avec le débitmètre de 5 sccm maximum, on peut noter une augmentation linéaire de l'épaisseur des dépôts avec la pression partielle de H₂S. Cette augmentation d'épaisseur entre le LiPON de référence et le LiPONS 1,25% est également observée pour le débitmètre de 100 sccm, malgré une légère différence ($\approx 100\text{-}200 \text{ nm}$) entre les deux débitmètres. Cette différence peut être attribuée à la plus faible précision du débitmètre de 100 sccm pour les faibles débits. Ensuite, les dépôts réalisés avec une pression partielle de H₂S de 3 et 5% voient leur épaisseur diminuer légèrement, tout en restant proches de 3 µm.

3.2.2 Influence de l'ajout de soufre sur les propriétés électriques du LiPONS

Les spectres d'impédance électrochimique à température ambiante ont été réalisés sur les différents systèmes MEM déposés. Des exemples caractéristiques de l'évolution des spectres EIS avec la pression partielle de H_2S , normalisés par les différentes épaisseurs mesurées, sont représentés en figure 3.16. On peut noter que contrairement aux couches minces $Li_2S-P_2S_5$ étudiés précédemment, les spectres obtenus présentent bien l'allure attendue d'un empilement MEM, à savoir un demi-cercle caractéristique du transport ionique dans la couche d'électrolyte suivi d'une remontée quasi-verticale, due à l'accumulation de charges aux électrodes bloquantes.



Figure 3.16 – Spectres d'impédances de cellules MEM Ti/LiPONS/Ti en fonction de la pression partielle de H_2S .

Cependant, il apparaît que le diamètre du demi-cercle augmente fortement avec la pression partielle de H₂S. Alors que la résistance des couches de LiPON est de 75 Ω .µm⁻¹ (avec une erreur de 5% sur l'ensemble des cellules mesurées), les couches de LiPONS ont des résistances beaucoup plus élevées, allant de 110 Ω .µm⁻¹ (± 12%) pour le LiPONS 0,25% à environ 30 k Ω .µm⁻¹ (± 13%) pour le LiPONS 3%. Tous les systèmes réalisés avec une pression partielle de H₂S de 5% se sont révélés être en court-circuit. De plus, La fréquence caractéristique f₀ des différentes couches minces chute fortement (d'environ 50 kHz pour le LiPON à quelques dizaines de Hz pour le LiPONS 3%). Ces observations nous indiquent un changement net de la structure du matériau d'électrolyte et des mécanismes de transport avec l'incorporation de soufre. L'allure des spectres d'impédances obtenus pour les échantillons synthétisé avec des pressions partielles de H_2S plus élevées, en particulier à 3%, pose néanmoins quelques interrogations. En effet, le demi-cercle observé est très aplati ce qui est d'ailleurs impossible à modéliser avec un seul circuit R/CPE parallèle, comme décrit dans le chapitre 2. On peut ainsi penser que l'impédance des couches minces de LiPONS est la somme de plusieurs demi-cercles, caractéristiques de la formation d'une couche d'interphase entre le LiPONS et les électrodes de titane par exemple.

Pour lever cette incertitude, les échantillons déposés avec 0 et 3% de H₂S ont été analysés et comparés par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS, *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*). Les profils obtenus sont présentés sur les figures 3.17 et 3.18. Cette méthode permet de faire des analyses élémentaires et moléculaires à très haute sensibilité. La surface de l'échantillon est bombardée par des ions primaires avec une énergie de quelques keV, ce qui produit des ions secondaires, analysés par la suite dans un spectromètre en temps de vol. Il est également possible de réaliser des profils en profondeur grâce à l'alternance d'un faisceau d'abrasion d'ions ions Cs^+ et d'un faisceau d'analyse d'ion ions Bi^{3+} . À chaque étape de mesure, le temps de parcours des ions secondaires, proportionnel à la racine carrée de leur masse, est analysé. Ceci permet d'obtenir une information sur la composition chimique de la surface de l'échantillon. Il faut noter que cette méthode n'est pas quantitative. Elle est généralement utilisée pour suivre l'évolution de la concentration d'un élément ou d'une molécule sur un profil en profondeur ou pour détecter des traces. Pour analyser les profils présentés (figures 3.17 et 3.18), plusieurs intensités d'ions secondaires caractéristiques des matériaux sondés ont été sélectionnées : Ti⁺, ⁶Li⁺, Cs₂P⁺, Cs₂O, LiNO⁺ et S⁺.



Figure 3.17 – Profils ToF-SIMS d'une cellule MEM Ti/LiPONS 3%/Ti.

Dans les deux profils, on peut remarquer qu'environ 100 secondes d'analyse suffisent à abraser la couche supérieure de titane, alors que les couches d'électrolyte sont beaucoup plus longues à abraser (environ 1100 s pour la couche de LiPONS). Bien que les intensités diffèrent légèrement, les profils du LiPON et du LiPONS sont assez semblables. Mais il est important de remarquer que les interfaces entre le titane et le matériau d'électrolyte sont clairement définies dans les deux cas. On peut noter tout de même que l'intensité de l'ion ⁶Li⁺ décroît de façon moins abrupte que les autres ions secondaires à l'interface avec le titane inférieur (à partir de 1200 s d'abrasion). Ceci peut être caractéristique d'une faible diffusion du lithium dans la couche de titane inférieure.



Figure 3.18 – Profils ToF-SIMS d'une cellule MEM Ti/LiPON/Ti.

On note ainsi qu'aucune couche d'interphase n'est observée sur le profil de la cellule Ti/LiPONS/Ti. L'obtention d'un demi-cercle très large et aplati sur le spectre EIS n'est donc pas due à la présence de plusieurs couches au sein de l'électrolyte. Une hétérogénéité de la composition locale des couches de LiPONS (formation de micro-domaines ou cristaux isolants), non visible par des analyses chimiques macroscopiques comme le ToF-SIMS ou l'XPS, peut ainsi expliquer la distribution des propriétés électriques au sein des matériaux.

A défaut de pouvoir modéliser correctement les spectres EIS obtenus avec les échantillons à fort taux de soufre, la conductivité ionique a donc été simplement calculée en normalisant le diamètre de la contribution observée avec la surface des cellule et l'épaisseur des couches mesurée par MEB. En parallèle, l'énergie d'activation des matériaux a également été mesurée en plaçant les cellules à différentes températures, comme explicité dans le chapitre 2. Les droites d'Arrhenius obtenues sont données en figure 3.19a. On observe alors que malgré la forme très aplatie des contributions EIS, les droites obtenues sont très bien définies et permettent d'extraire facilement l'énergie d'activation des matériaux. La figure 3.19b présente ainsi les variation de la conductivité ionique à 25° C et de l'énergie d'activation des couches minces de LiPONS avec la pression partielle de H₂S.

Contrairement à ce qui est reporté dans la littérature, l'ajout d'une faible proportion de soufre dans la structure du LiPON mène à une dégradation des propriétés de transport ionique des matériaux à 25°C. Avec une pression partielle de H₂S de seulement 0,5%, la conductivité est divisée par 3 (de 1, 46 × 10⁻⁶ à 4, 89 × 10⁻⁷ S.cm⁻¹) puis chute fortement pour les pressions partielles supérieures avec un minimum d'environ 3×10^{-9} S.cm⁻¹ pour le LiPONS 3%. Inversement, l'énergie d'activation augmente fortement, avec un écart d'environ 0,2 eV entre les couches de LiPON et de LiPONS 3%. Grâce au modèle microscopique de transport ionique dans les solides amorphes (*cf.* chapitre 2), ces résultats nous indiquent que l'énergie nécessaire à la migration des défauts (et donc des ions Li⁺) est beaucoup plus importante dans le cas des couches minces LiPONS 1 et 3% que dans les couches déposées avec une faible pression partielle de H₂S.



Figure 3.19 – (a) Courbes d'Arrhenius de différentes cellules MEM Ti/LiPONS/Ti,
(b) Évolutions de la conductivité ionique à 25°C et de l'énergie d'activation des matériaux LiPONS avec la pression partielle de H₂S.

Enfin, les conductivités électroniques des matériaux LiPONS déposés avec 3 et 5% de H₂S ont été mesurées et comparées à celle obtenue pour le LiPON de référence, selon la méthode potentiostatique décrite dans le chapitre 2. Les courbes d'intensité du courant mesuré en fonction du temps de mesure sont données en figure 3.20. La conductivité électronique du LiPONS est du même ordre de grandeur que celle du LiPON ($\approx 10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$), légèrement plus élevée quand le taux de soufre augmente fortement ($\approx 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la couche de LiPONS 5%).



Figure 3.20 – Mesure potentiostatique de la conductivité électronique sur des cellules Ti/LiPONS/Ti (potentiel appliqué : 0,5V). Encadré : évolution de la conductivité électronique des couches de LiPONS avec la pression partielle de H₂S.

En conclusion, l'incorporation d'une faible proportion de soufre dans la structure du LiPON dégrade fortement ses propriétés électriques. On observe notamment une diminution très importante de la conductivité ionique. Ces résultats sont contraires à ce qui a été montré dans la littérature [93]. Pour comprendre l'origine de cette dégradation des propriétés de transport, la composition et la structure électronique des différents matériaux déposés ont été analysés par XPS.

3.2.3 Etude de la structure électroniques des couches de LiPONS déposées

Par analogie avec les études précédentes, la composition générale et la stœchiométrie des différentes couches minces LiPONS déposées a été analysée par XPS. Chaque échantillon est préalablement abrasé par GCIB, avec des clusters d'argon de 2500 atomes, d'énergie 10 keV et avec une densité de courant de 5 nA.mm⁻². L'influence de la pression partielle de H₂S sur la composition atomique du matériau final est donnée en figure 3.21.



Figure 3.21 – Influence de la pression partielle de H_2S sur la composition chimique des couches minces LiPONS. Mesures effectuées par XPS (précision de l'ordre de 5%).

Plusieurs points peuvent alors être notés :

- La concentration en phosphore des couches minces de LiPONS diminue légèrement avec la pression partielle de H_2S . Alors que la couche de LiPON de référence contient environ 14% atomiques de phosphore, le LiPONS déposé avec 5% de H_2S n'en contient que 10%.
- La teneur en lithium décroît légèrement d'environ 4% atomiques entre les échantillons déposés avec 0 et 5% de H₂S. On remarque cependant une faible augmentation de la teneur en Li entre le LiPON et le LiPONS 0.25%, de 32 à 35% atomiques.
- La teneur en soufre augmente logiquement avec la pression partielle de H₂S. Elle augmente fortement pour des pressions partielles jusqu'à 1,25%, passant de 0% à 12% atomiques. Audelà, elle augmente plus doucement pour un atteindre un maximum de 18%
- \circ Les compositions atomiques en oxygène et en azote sont également impactées par l'augmentation de la pression partielle de H₂S dans l'atmosphère de dépôt. Alors que la teneur en oxygène diminue fortement (passant de 40 à 22% environ), la concentration en azote augmente de 13 à 22% environ.
- A partir d'une pression partielle de H_2S égale à 0,5%, l'évolution des compositions en N et S augmentent de façon très similaire.

On peut ainsi noter que la composition atomique en oxygène diminue beaucoup moins fortement que les compositions en azote et soufre n'augmentent. Pour confirmer cette observation, les différentes évolutions des rapports stœchiométriques des couches minces obtenues, sous la forme $Li_x PO_y N_z S_w$, sont calculées en normalisant les compositions avec celle du phosphore, par analogie avec les matériaux LiPON. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.5.

p_{H2S} (%)	$\mathrm{Li/P}(x)$	O/P(y)	N/P(z)	S/P(w)
0	2,2	2,8	0,9	0,0
$0,\!25$	2,6	2,5	$1,\!0$	0,2
$_{0,5}$	2,9	3,1	$1,\!0$	$0,\!4$
$1,\!25$	2,8	2,6	$1,\!5$	$1,\!1$
3	2,9	2,2	2,1	$1,\!6$
5	2,9	2,3	2,3	$1,\!9$

Tableau 3.5 – Stœchiométrie des couches minces de LiPONS.

Tout d'abord la stœchiométrie du LiPON de référence obtenu par le procédé de dépôt dans le bâti Alcatel, évaluée à $Li_{2,2}PO_{2,8}N_{0,9}$, est assez proche de celle des couches de LiPON étudiées dans le chapitre 2 ($Li_{2,1}PO_{2,9}N_{0,5}$). On remarque cependant que la stœchiométrie en azote est presque deux fois supérieure. Ceci peut être la conséquence de la configuration de bâti (cible, distance cible-substrat) et des conditions de dépôt (pression, puissance r.f.) différentes entre les deux bâtis utilisés.

Il apparaît alors que l'ajout de gaz soufré dans l'atmosphère réactive augmente significativement le rapport Li/P dans les couches de LiPONS, ce dernier étant de l'ordre de 2,9 au-delà de 0.5%de H₂S. Le rapport S/P augmente bien avec la pression partielle de H₂S, de 0 à presque 2. Mais il est intéressant de noter que les stœchiométries en soufre obtenues sont bien supérieures à celles des matériaux LiPONS brevetés par J.B. Bates, où le rapport S/P maximum est égal à 0,2 [93]. Enfin, il s'avère que l'ajout de soufre dans la structure du LiPONS favorise l'incorporation d'azote, le rapport N/P augmentant jusqu'à 2,3 dans le cas du LiPONS déposé avec 5% de H₂S.

L'évolution des rapports (O+N)/P et (O+N+S)/P est reportée sur la figure 3.22 (erreurs liées aux mesures XPS de l'ordre de 5%). Alors que le rapport (O+N)/P est quasiment constant avec une valeur moyenne autour de 4,3, le rapport (O+N+S)/P augmente fortement avec la pression partielle de H₂S, passant de 3,7 pour le LiPON à 6,5 pour le LiPONS 5%. Ceci signifie que le soufre et l'azote ne se substituent pas simplement à l'oxygène. Ce résultat est en contradiction avec les travaux de N. Mascaraque *et al.* qui ont travaillé sur un mélange de poudres de LiPON et Li₂S [94, 95].

Pour aller plus loin et confirmer ces premières observations, les différents niveaux de cœur des éléments constitutifs du LiPONS (O1s, N1s, P2p et S2p) ont été analysés par XPS. L'évolution des spectres O1s, N1s et P2p et leur déconvolution en fonction de la pression partielle de H_2S est représentée en figure 3.23.



Figure 3.22 – Evolution de la stœchiométrie du LiPONS avec la pression partielle de H₂S.

De façon générale, les spectres O1s sont constitués de 2 singulets : O_1 majoritaire, et O_2 beaucoup plus faible. Dans le cas de la couche de LiPON, les pics O_1 et O_2 ont des énergies de liaison respectives de 531,0 et 532,0 eV, et des largeurs à mi-hauteur de 1,4 eV. L'ajout de soufre dans le procédé de dépôt n'a pas d'influence significative sur la position et la largeur de ces deux singulets.

Concernant la structure électronique des atomes d'azote, tous les spectres sont constitués de deux bandes N_1 et N_2 , de façon similaire aux résultats obtenus lors de l'étude du LiPON. Dans le cas du dépôt non soufré, l'énergie de liaison du pic N_1 est de 396,9 eV, avec une largeur à mi-hauteur de 1,4 eV et celle du pic N_2 , très minoritaire, est égale à 398,4 eV, avec une largeur à mi-hauteur de 1,6 eV. L'incorporation de soufre a une influence notable sur le spectre de l'azote. En effet, le pic N_2 est légèrement décalé vers les hautes énergies (398,7 eV) pour les couches minces de LiPONS déposées avec 0,25 et 0,5% de H₂S. De même, le pic N_1 a une énergie de liaison plus élevée (397,2 eV) lorsque la pression partielle de H₂S est supérieure à 1,25%. À noter que la couche déposée sous azote pur présente un épaulement autour de 395 eV, repéré par une astérisque. Comme discuté lors de l'étude du LiPON, ceci peut être dû à une faible formation de Li₃N.

Le spectre P2p présente deux doublets P₁ (132,5-133,3 eV) et P₂ (133,3-134,2 eV) associés aux interactions entre le phosphore et l'oxygène, comme discuté en section 2.3.2. Un léger épaulement (repéré par un astérisque) est observé vers les basses énergies de liaison, centré à environ 131 eV, correspondant à des phosphores plus réduits dans un environnement riche en lithium. Cet environnement chimique pourrait être induit par une abrasion GCIB préférentielle dans le matériau. Mais par analogie avec le LiPON, cet épaulement peut être également attribué aux liaisons P-N créées lors de la substitution de l'oxygène par l'azote. Il est cependant important de noter que cette faible contribution disparaît totalement avec l'ajout de soufre, malgré un rapport N/P qui augmente avec p_{H2S} .



Figure 3.23 – Evolution des spectres XPS des pics O1s, N1s et P2p de couches minces LiPONS avec la pression partielle de H_2S (après abrasion GCIB). La ligne noire représente le spectre expérimental et la ligne pointillée verte le résultat de la modélisation avec les différentes contributions représentées. Intensités des pics normalisées.

L'évolution de la proportion relative des pics majoritaires P_1 , O_1 et N_1 par rapport aux spectres globaux P2p, O1s et N1s respectivement, est représentée sur la figure 3.24. On remarque ainsi que l'ajout de soufre dans la structure du LiPONS cause une diminution de la proportion des azotes N_1 de 94 à 77% et donc une augmentation de la proportion d'azotes N_2 . Comme la teneur globale en azote augmente avec l'ajout de soufre dans le LiPONS, une redistribution des électrons lors de l'incorporation simultanée de soufre et d'azote peut amener à la formation de structures soufrées de type "POS" et la recombinaison de tétraèdres via des atomes d'azote pontants.

La proportion du pic P_1 évolue différemment. Elle commence par diminuer passant de 85% pour le LiPON à 57% pour le LiPONS 1,25%, puis augmente pour atteindre 83% pour le LiPONS 5%. Il est cependant difficile d'expliquer précisément les modifications des structures liées au phosphore lors de l'ajout de soufre. En effet, les atomes d'oxygènes liés aux atomes de phosphore peuvent être substitués par des atomes d'azote, causant un réarrangement des liaisons simples et doubles, mais également par des atomes de soufre, sans savoir exactement dans quelles mesures.

Enfin, la proportion du pic O_1 suit une variation difficile à interpréter également. Une première augmentation de 75 à 97% est observée pour les très faibles pressions partielles de H₂S. Après une chute à 83% pour le LiPONS 1,25%, elle se stabilise autour de 93% pour les dépôts de LiPONS réalisés avec 3 et 5% de H₂S. On remarque cependant qu'à partir de 0,5% de H₂S, la proportion des oxygènes O_1 a une variation semblable à celle des phosphores P_1 , comme lors des analyses XPS effectuées sur les échantillons de LiPON.



Figure 3.24 – Variation des proportions relatives des contributions P_1 , O_1 et N_1 (identifiées dans les spectres XPS P2p, O1s et N1s) avec la pression partielle de H_2S .

Les spectres S2p et leur déconvolution sont représentés sur la figure 3.25. Dans les analyses effectuées précédemment dans le cadre des couches minces $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, le spectre S2p est attribué principalement à des soufres réduits, associés aux ions S^{2-} et S^- (entre 160 et 164 eV environ) formant le réseau $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$. On remarque ici des pics supplémentaires entre 166 et 170 eV, caractéristiques de structures plus oxydées. Pour la suite de l'analyse, les contributions soufrées seront divisées en deux types : les soufres réduits, notés S_{red} , et les soufres oxydées S_{ox} .



Figure 3.25 – Evolution du niveau de cœur S2p après abrasion GCIB d'échantillons de LiPONS en fonction de la pression partielle de H₂S. La ligne noire représente le spectre expérimental, et la ligne pointillée verte le résultat de la déconvolution avec les différentes contributions représentées. Intensités des pics normalisées. En ce qui concerne les soufres réduits, trois doublets ont été utilisés pour déconvoluer le spectre expérimental. Le premier doublet, noté S_{red1} (160,2-161,3 eV) peut être associé à des structures de type Li₂S, par analogie avec les matériaux Li₂S-P₂S₅ (figure 3.11). Le second doublet S_{red2} (161,7-162,9 eV) correspond à des liaisons sulfures du type Li⁺..S-P, comme relevé dans la littérature [94]. Le troisième doublet S_{red3} (163,4-164,6 eV) est attribué quant à lui aux liaisons P-S-P, par analogie avec la structure du LiPON [94, 95]. Nous avons mis en évidence dans le chapitre 2 que les liaisons P-O-P peuvent être difficilement présentes dans le matériau. Une substitution de l'oxygène par le soufre ne peut donc à priori pas donner lieu à des liaisons P-S-P. Ce doublet peut en revanche être caractéristique de polysulfures P-S-S-P dont l'énergie de liaison augmente avec le nombre d'atomes de soufre formant la chaîne polysulfures (plus le nombre de soufres formant la chaîne est élevé, plus la charge globale autour de chaque atome tend vers 0).

Concernant les soufres oxydés, ils n'apparaissent qu'à partir de 0,5% de H₂S. On note deux contributions, représentées par les deux doublets S_{ox1} (166,1-167,3 eV) et S_{ox2} (167,6-168,8 eV), dont la proportion augmente avec la pression partielle de H₂S utilisée. Bien qu'il n'existe pas de littérature faisant mention de telles structures, les énergies de liaison de ces doublets mettent en évidence la présence de liaisons S-O (comme dans SO₂ ou SO₃) ou bien de liaisons S-N. À titre d'exemple, J. Li *et al.* ont analysé par XPS des électrolytes à base de Li₂SO₄ dans les piles à combustibles H₂S-air et observent également des contributions entre 164 et 168 eV [129]. De même, Y. Diao *et al.* observent des soufres oxydés entre 167 et 170 eV dans le cadre des batteries Lithium-Soufre et les attribuent à des structures du type SO₃ et SO₂ [130].

L'augmentation de la pression partielle de H_2S a également une influence sur la proportion relative de ces différents doublets (figure 3.26). On remarque que les soufres oxydés augmentent fortement avec la pression partielle (figure 3.26a). Alors que l'échantillon de LiPONS 0,25% ne montre aucune structure oxydée, la proportion des S_{ox} représente jusqu'à 40% de l'ensemble des atomes de soufre dans la couche de LiPONS déposée avec 3% de H_2S .



Figure 3.26 – Evolution de la proportion relative des contributions réduites (S_{red}) et oxydées (S_{ox}) (a) et des différentes contributions S_{red} (b) dans les matériaux LiPONS en fonction de la pression partielle de H₂S.

La figure 3.26b représente l'influence de la pression partielle de H_2S sur les proportions relatives des contributions S_{red1} , S_{red2} et S_{red3} par rapport à l'ensemble des structures réduites, sans tenir compte des soufres oxydés. On remarque alors plusieurs points :

- La première contribution S_{red1} , correspondant aux structures de type Li₂S, est majoritaire dans la couche de LiPONS déposée avec 0,25% de H₂S. Elle diminue ensuite fortement lorsque la pression partielle de H₂S augmente, jusqu'à disparaître dans le cas du LiPONS 5%.
- Cette chute de la contribution S_{red1} se fait au profit du deuxième doublet S_{red2} . Représentant 45% de l'ensemble des soufres réduits pour le LiPONS 0,25%, ce doublet augmente fortement et se stabilise autour de 80% à partir de la couche de LiPONS 1,25%.
- Le troisième doublet S_{red3} apparaît seulement à partir d'une pression partielle de H₂S égale à 1,25% et augmente ensuite avec l'incorporation de soufre dans la structure, jusqu'à plus de 17% dans le cas du LiPONS 5%.

Ces différentes observations permettent de formuler plusieurs hypothèses quant à l'incorporation de soufre dans la structure du LiPONS. Lorsque la pression partielle de H₂S utilisée est très faible (0,25-0,5%) le soufre se substitue à l'oxygène dans les tétraèdres LiO₄ et PO₄ pour former des liaisons Li-S et P-S. Alors que l'ajout d'azote crée des lacunes de lithium et d'oxygène comme il a été montré dans le chapitre 2, ces structures de type Li₂S et Li⁺..S-P peuvent au contraire stabiliser les atomes de lithium interstitiels et freiner la formation de lacunes, comme le montre l'augmentation du rapport Li/P. Lorsque la pression partielle de H₂S augmente, les atomes de soufre se lient préférentiellement aux atomes de phosphore et les structures de type Li₂S disparaissent au profit des liaisons Li⁺..S-P et de polysulfures comme P-S-S-P. Leur teneur se stabilise au-delà de 1,25% de H₂S. En parallèle, une partie des soufres incorporés ne se substitue pas aux atomes d'oxygène comme attendu et réagissent avec l'oxygène et/ou l'azote pour former des structures oxydées comme des sulfites (SO₂ ou SO₃).

Cette étude a donc montré que contrairement à ce qui était attendu, l'incorporation d'une faible proportion de soufre dans la structure du LiPON ne permet pas d'améliorer les performances électriques de l'électrolyte, mais dégrade fortement sa conductivité ionique. Les analyses XPS ont permis de mieux comprendre la structure du matériau. Comme attendu, les atomes d'azote ainsi qu'une partie des atomes de soufre se substituent aux oxygènes, formant ainsi des chaînes polysulfures plus ou moins longues, mais une partie non négligeable du soufre apparaît également sous forme oxydée, notamment pour des taux à partir de 1,25 % de H₂S. Ces structures, vraisemblablement dues à des réactions entre le soufre, l'azote et l'oxygène dans le plasma, peuvent être la cause de la dégradation des propriétés électriques du matériau. Afin de mieux comprendre comment le soufre s'insère dans la structure Li₃PO₄ et quel rôle joue l'azote, nous avons décidé de simplifier le système en faisant des dépôts sans azote. L'atmosphère réactive est alors composée seulement d'Ar et H₂S.

3.3 Développement d'un électrolyte LiPOS aux propriétés électriques améliorées

Cette étude a été initialement lancée afin de mieux comprendre les mécanismes de formation du LiPONS. Mais elle a également permis de développer et breveter un nouvel électrolyte solide en couche mince aux propriétés de transport ionique très intéressantes. Le procédé de fabrication, les propriétés électriques et la structure chimique de ces matériaux appelés LiPOS seront présentés, ainsi que les premiers tests d'intégration de ce type de matériaux dans des microbatteries tout-solide complètes.

3.3.1 Dépôts LiPOS par pulvérisation d'une cible $\rm Li_3PO_4$ sous une atmosphère $\rm Ar/H_2S$

Comme mentionné précédemment, le procédé de dépôt des matériaux LiPOS est très proche de celui utilisé pour la fabrication des matériaux LiPONS. La cible Li_3PO_4 du fournisseur Praxair[®] est pulvérisée dans le bâti "Alcatel" avec une puissance de 352 W (soit 1,9 W.cm⁻²) pendant 4h45 sous une pression de travail de 0,7 Pa. Le lecteur pourra se référer au tableau 3.3 pour la configuration du bâti Alcatel et les paramètres de dépôts utilisés.

La différence entre les dépôts LiPONS et cette nouvelle étude se trouve dans l'atmosphère réactive utilisée. Précédemment, l'atmosphère utilisée était un mélange H_2S/N_2 dont la pression partielle de H_2S était comprise entre 0 et 5%. Ici, l'atmosphère est constituée d'un mélange H_2S/Ar dont la pression partielle de H_2S se situe dans le même intervalle. Le débit total de gaz introduit dans la chambre est maintenu constant (80 sccm) pour tous les dépôts. Ainsi, les différents débits de gaz H_2S et Ar sont identiques à ceux renseignés dans le tableau 3.4. Pour chaque condition d'atmosphère testée, deux plaques contenant 15 cellules MEM Ti/LiPOS/Ti, au format ESTAR, ont été réalisées pour étudier la reproductibilité des mesures électriques.

La morphologie et l'épaisseur des différentes couches minces réalisées ont été analysées par microscopie électronique à balayage. La figure 3.27 présente des exemples d'images MEB réalisées sur les échantillon Ti/LiPOS/Ti, les pressions partielles de H₂S allant de 0 à 5%. On remarque que la morphologie des couches minces LiPOS est très semblable à celle du LiPON ou du LiPONS. Cependant, on observe clairement une augmentation de la rugosité de surface avec la pression partielle de H₂S. En effet, alors que les dépôts réalisés avec 0, 0,5 et 1,25% de H₂S ont une surface bien plane, et une épaisseur homogène sur toute la portion d'échantillon analysée, les dépôts réalisés avec 3 et 5% de H₂S présentent des "bosses" au niveau de la couche de titane supérieure. Il est cependant important de noter que cette rugosité de surface reste très limitée en regard de l'épaisseur globale des couches minces.



Figure 3.27 – Observations MEB de cellules MEM Ti/LiPOS/Ti déposées avec différentes pressions partielles de H_2S (grossissement $\times 10000$).

Les images MEB montrent une forte augmentation de l'épaisseur des couches de LiPOS avec la pression partielle de H₂S. Comme dans le cas du LiPON (chapitre 2), l'épaisseur des couches a été mesurée sur toutes les plaques réalisées, sur une puce adjacente à la puce centrale. Alors que la couche de LiPO, déposée sous argon pur, a une épaisseur de 1,5 µm (\pm 2,7%), l'épaisseur de la couche de LiPOS déposée avec 5% de H₂S est plus de deux fois supérieure (3,4 µm \pm 2,9%). La durée de dépôt étant constante et égale à 4h45 pour tous les échantillons réalisés, la vitesse de dépôt est directement proportionnelle à l'épaisseur mesurée par MEB. L'évolution de cette vitesse avec la pression partielle de H₂S est représentée sur la figure 3.28. On remarque ainsi que la vitesse de dépôt du LiPOS augmente fortement jusqu'à une pression partielle inférieure à 3%, puis continue d'augmenter plus faiblement au-delà.



Figure 3.28 – Evolution de la vitesse de dépôt des couches minces LiPOS avec la pression partielle de H_2S .

3.3.2 Propriétés de transport ionique des matériaux LiPOS

Pour les différents systèmes fabriqués avec une faible pression partielle de H_2S , des études par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées pour mesurer la conductivité ionique à température ambiante et l'énergie d'activation des matériaux LiPOS.

Tout d'abord, il est important de noter que la pression partielle de H_2S a une influence notable sur le rendement des plaques testées. Sur les 30 cellules mesurées par condition de dépôt, on distingue différents types de spectres d'impédance pouvant correspondre :

- soit à des celles conformes (un demi-cercle suivi d'une remontée capacitive verticale),
- soit à des cellules dites "fuitardes" (remontée capacitive courbée, voire en demi-cercle),
- $\circ\,$ soit à des celles en court-circuit franc

Le rendement est donc défini comme le pourcentage de cellules conformes sur les 30 puces fabriquées. Le tableau 3.6 montre que les dépôts réalisés avec 0.5 et 1,25% de H₂S ont des rendements supérieurs à 50%, alors que ceux réalisés avec des pressions partielles de 3 et 5% ont beaucoup moins de cellules fonctionnelles (37 et 20% respectivement). Pour la suite de l'étude des propriétés de transport dans les matériaux LiPOS, seules les cellules conformes sont considérées.

Des exemples de spectres EIS représentatifs des différentes conditions de dépôts sont représentés sur la figure 3.29. Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation des spectres, caractéristique d'un empilement métal/électrolyte/métal est également rappelé sur la figure 3.29. Les valeurs de résistances d'électrolyte R_e , normalisées par l'épaisseur des couches, et de fréquences caractéristiques f_0 extraites des spectres EIS sont reportées dans le tableau 3.6.

p_{H2S} (%)	Rendement $(\%)$	$R_e (Ohms.\mu m^{-1})$	f_0 (kHz)
0	40	94 ± 26	50
0,5	53	281 ± 34	20
$1,\!25$	67	182 ± 17	20
3	37	53 ± 8	60
5	20	$7,7\pm 1$	200

Tableau 3.6 – Spectroscopie d'impédance électrochimique des cellules Ti/LiPOS/Ti fabriquées avec différentes pressions partielles de H_2S : rendement des plaques, résistances mesurées et fréquences caractéristiques des couches de LiPOS à 25°C.

Il apparaît ainsi que l'ajout de soufre dans le procédé de dépôt des couches LiPOS a une grande influence sur la résistance de la couche d'électrolyte. Les cellules fabriquées avec un électrolyte non soufré (LiPO) sont caractérisées par une résistance d'environ 90 Ohms.µm⁻¹ et une fréquence caractéristique de 50 kHz. Ce résultat est proche de ceux observés pour les couches de LiPON. L'ajout de 0,5% de H₂S dans l'atmosphère réactive conduit à une forte augmentation de la résistance (≈ 300 Ohms.µm⁻¹) et une chute de la fréquence caractéristique (≈ 20 kHz), traduisant une forte modification de la structure du matériau.



Figure 3.29 – Exemples de spectres d'impédance de cellules MEM Ti/LiPOS/Ti déposés avec des pressions partielles de H_2S inférieures à 5% et modélisations selon le schéma équivalent représenté. Mesures effectuées à température ambiante.

Lorsque la pression partielle de H₂S augmente, la résistance R_e diminue fortement jusqu'à atteindre environ 8 Ohms.µm⁻¹ dans le cas de la couche de LiPOS 5%, avec une fréquence caractéristique très élevée, de l'ordre de 200 kHz. La normalisation des résistances mesurées par la surface active des cellules MEM permet d'obtenir la conductivité ionique des matériaux à 25°C (figure 3.30b). On remarque également que les demi-cercles obtenus ne sont pas aplatis, contrairement à ce qui a été observé dans l'étude précédente avec les matériaux LiPONS. On peut donc penser que les matériaux obtenus sont bien homogènes sur toute leur épaisseur et ne forment pas d'interfaces ou inclusions isolantes. Comme précédemment, les spectres d'impédance ont été réalisés à différentes températures, entre 35 et -20°C, de façon à calculer l'énergie d'activation des couches LiPOS. Les courbes d'Arrhenius $ln(\sigma T) = f(1000/T)$ sont représentées sur la figure 3.30a.

Dans cette représentation, les points expérimentaux sont bien alignés pour tous les systèmes testés (coefficients de corrélation supérieurs à 0,999). On notera cependant que dans le cas du LiPOS 5%, les mesures obtenues au-delà de 20°C ne sont pas considérées pour la régression linéaire. En effet, au vu du très faible diamètre du demi-cercle observé, celui-ci devient quasi inexistant et trop impacté par la réponse du système à très haute fréquence (inductance câbles et résistance de contact), et les points obtenus divergent légèrement de la droite d'Arrhenius attendue. L'évolution de l'énergie d'activation, calculée à partir des coefficients directeurs des droites obtenues, avec la pression partielle de H_2S est donnée en figure 3.30b.

Ainsi, plusieurs observations peuvent être réalisées :

• Dans le cas de la couche de LiPO déposée sous argon pur, la conductivité ionique à température ambiante est de $1, 0 \pm 0, 3 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ avec une énergie d'activation de 0,56 eV. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans le cas du LiPON standard ($\sigma_i = 2, 1 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ et $E_a = 0,53$ eV, *cf.* chapitre 2), alors même que Li₃PO₄ est considéré comme un mauvais électrolyte.



Figure 3.30 – (a) Courbes d'Arrhenius des cellules Ti/LiPOS/Ti fabriquées avec différentes pressions partielles de H₂S; (b) Évolution de la conductivité ionique à 25°C (bleu) et de l'énergie d'activation (rouge) des films LiPOS avec la pression partielle de H₂S.

- L'ajout d'une faible proportion (0,5%) de H₂S dans l'atmosphère réactive conduit à une chute de la conductivité ionique à température ambiante $(3, 4 \pm 0, 4 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1})$ et une augmentation de l'énergie d'activation (0,59 eV).
- Ensuite, la conductivité ionique augmente avec la pression partielle H_2S , accompagnée d'une chute de l'énergie d'activation. Dans le cas de la couche de LiPOS déposée avec 5% de H_2S , une conductivité maximale de $1, 2 \pm 0, 2 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ est obtenue, soit un ordre de grandeur plus élevé que la couche de LiPO, ou des matériaux LiPON étudiés dans le chapitre 2. L'énergie d'activation est également minimale pour cet échantillon et égale à 0,53 eV.

Pour terminer l'étude des propriétés de transport des couches minces LiPOS avec la pression partielle de H_2S , des mesures de conductivité électronique à température ambiante ont été effectuées par la méthode potentiostatique détaillée dans le chapitre 2 (application d'un courant de 0,5 V aux bornes de la cellule MEM pendant 100h et mesure du courant résiduel). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.31.



Figure 3.31 – Evolution de la conductivité électronique à température ambiante des couches minces LiPOS en fonction de la pression partielle de H_2S .

Les résultats montrent une forte augmentation de la conductivité électronique des matériaux lorsque la pression partielle de H₂S augmente. Alors qu'elle est de l'ordre de 10^{-13} S.cm⁻¹ pour les échantillons de LiPOS déposés avec 0,5 et 1,25% de H₂S, elle atteint plus de 2 × 10^{-11} S.cm⁻¹ dans le cas du LiPOS 5%. Elle devient donc mille fois plus élevée que la conductivité électronique classique du LiPON (10^{-14} S.cm⁻¹) mais reste un million de fois plus faible que la conductivité ionique obtenue pour le même échantillon. Ce phénomène peut néanmoins potentiellement limiter l'utilisation du matériau comme électrolyte solide en microbatterie complète (*cf.* section 3.3.4).

3.3.3 Etude de la composition et structure électroniques des couches de LiPOS déposées

Les différentes couches minces déposées dans le cadre de cette étude ont été analysées par XPS pour confirmer ou non la potentielle réaction entre le soufre et l'azote dans le plasma lors des dépôts des couches LiPONS. Cette réaction serait la cause de la formation de structures de type SO_x , SN_x ou SON dommageables pour la conductivité ionique. L'évolution de la composition atomique des matériaux LiPOS est donnée en figure 3.32. Afin de confirmer les tendances observées, une couche LiPOS déposée avec 10% de H₂S a été synthétisée en modifiant légèrement les paramètres de dépôt, afin de ne pas modifier le débitmètre utilisé (5 sccm maximum). Les débits de gaz introduits dans le bâti pour ce dépôt sont donc 4 sccm de H₂S et 36 sccm d'argon. La pression, la puissance et la durée de dépôt ont été maintenues constantes (0,7 Pa, 352 W et 4h45 respectivement). Pour tous les échantillons, les analyses XPS ont été effectuées après abrasion GCIB standard (2500 atomes, 10 keV, 5nA).



Figure 3.32 – Composition atomiques des échantillons LiPOS réalisés avec des pressions partielles de H_2S entre 0 et 10%. Mesures effectuées par XPS après abrasion GCIB (2500 atomes, 10 keV, 5nA).

Plusieurs observations peuvent ainsi être faites :

- \circ Les teneurs moyennes en lithium et phosphore sont très stables lorsque la pression partielle de H₂S augmente (31 et 14% atomiques respectivement, avec un écart-type de 3%), alors qu'elles diminuaient légèrement dans le cadre des matériaux LiPONS.
- La composition atomique en soufre augmente fortement pour les faibles pressions partielles de H_2S , allant de 0,3% atomiques pour le LiPOS 0,5% à 22,8% atomiques dans le cas du LiPOS déposé avec 3% de H_2S . La teneur en soufre continue ensuite à augmenter mais de façon plus modérée, atteignant environ 31% atomiques pour le LiPOS déposé avec une pression partielle de H_2S de 10%.
- L'augmentation de la teneur en soufre s'accompagne d'une diminution quasi-symétrique de la composition des couches en oxygène. Initialement égale à environ 55% pour le matériau LiPO dépourvu de soufre, elle chute jusqu'à 30% atomiques dans le cas du LiPOS 3% puis diminue plus lentement jusqu'à un minimum de 23% pour une pression partielle de H_2S de 10%.

L'évolution des rapports stœchiométriques des couches minces LiPOS, notée $\text{Li}_x \text{PO}_y S_z$ a été calculée en normalisant ces compositions par la composition en phosphore et sont données dans le tableau 3.7.

p_{H2S} (%)	$\mathrm{Li/P}(x)$	O/P(y)	S/P(z)	(O+S)/P
0	2,2	3,8	$0,\!0$	$_{3,8}$
$_{0,5}$	2,4	4,0	$0,\!02$	4,0
1,25	2,4	3,5	0,5	3,9
3	2,2	2,1	$1,\!6$	3,7
5	2,1	$1,\!8$	$1,\!9$	3,7
10	2,3	$1,\!6$	2,1	3,7

Tableau 3.7 – Stœchiométrie des couches minces LiPOS déposées une pression partielle de H_2S entre 0 et 10%.

Grâce aux teneurs en lithium et phosphore constantes pour les matériaux LiPOS déposés, le rapport Li/P est également constant et égal à $2,2 \pm 0,2$. Par analogie avec les différents matériaux étudiés dans cette thèse, ce rapport est inférieur à 3, ce qui peut être attribué à la sous-estimation de la teneur en lithium par la mesure XPS, mais également à la création de lacunes de lithium et d'oxygène dans les couches amorphes lors de la pulvérisation de Li₃PO₄.

Comme pour les variations des compositions atomiques en soufre et en oxygène, on observe une augmentation du rapport S/P et une diminution du rapport O/P avec l'atmosphère réactive utilisée. Lorsque l'on somme ces deux rapports entre eux, on obtient un rapport (O+S)/P constant et très proche de 4 $(3,8 \pm 0,1)$ ce qui confirme le processus de substitution de l'oxygène par le soufre lors de la pulvérisation de Li₃PO₄ dans une atmosphère réactive constituée d'un mélange Ar/H₂S, contrairement à ce qui a été observé précédemment avec les matériaux LiPONS.

On peut donc ainsi résumer la stœchiométrie des matériaux synthétisés par $Li_{2,2}P(OS)_{3,8}$ ou plus précisément par $Li_x PO_y S_z$ avec :

- $\circ x$ compris entre 2,1 et 2,4 (sans tenir compte de l'erreur associée à la mesure XPS)
- $\circ \ y$ compris entre 1,6 et 4,0

 $\circ z$ compris entre 0 et 2,1

$$\circ y + z \approx 4$$

Pour analyser la structure électronique des différents constituants du LiPOS, les spectres XPS haute résolution des niveaux de cœur Li1s, P2p, O1s et S2p ont été mesurés après abrasion GCIB. Comme certains échantillons sont totalement dépourvus de carbone après l'étape d'abrasion, les spectres ont été calibrés à partir du spectre Li1s, composé d'un seul singulet, à une énergie de liaison de 55,5 eV. Cette énergie a été déterminée comme étant l'énergie de liaison du pic du lithium dans le cas des matériaux LiPON, après calibration du pic du carbone à 284,8 eV. Afin de confirmer l'hypothèse d'une réactivité entre le soufre et l'azote dans le cas des dépôts LiPONS, l'évolution des spectres S2p avec la pression partielle de H_2S est représentée sur la figure 3.33.



Figure 3.33 – Spectres XPS S2p des couches minces LiPOS déposées avec une pression partielle de H_2S comprise entre 0,5 et 5%. Intensités normalisées.

Pour les échantillons déposés avec 1, 3 et 5% de H₂S, aucune bande caractéristique de structures de type sulfites n'est décelée au-delà de 164 eV. On distingue néanmoins une structure oxydée autour de 169-170 eV pour la couche de LiPOS 0,5%, mais au vu de la très faible teneur en soufre de cet échantillon (0,3% atomiques) et du bruit associé à la mesure, cette contribution sera par la suite négligée. La présence de soufres "oxydés" dans les matériaux LiPONS est donc bien liée à la présence d'azote dans le bâti. On peut alors supposer qu'il ne s'agit pas seulement de structures du type SO_x mais probablement de structures plus complexes contenant des liaisons S-N. Dans le cas du LiPOS, le soufre se substitue parfaitement à l'oxygène ce qui permet de n'obtenir que des structures soufrées "réduites" et des propriétés électriques intéressantes.

Pour aller plus en détail dans l'analyse des structures électroniques des matériaux LiPOS, les déconvolutions des spectres O1s, P2p et S2p pour les différentes pressions partielles de H_2S considérées sont données en figure 3.34.



Figure 3.34 – Evolution des spectres XPS des pics O1s, P2p et S2p après abrasion GCIB d'échantillons de LiPOS avec la pression partielle de H₂S. La ligne noire représente le spectre expérimental, et la ligne pointillée verte le résultat de la modélisation avec les différentes contributions représentées. Intensités des pics normalisées.

- Premièrement, le spectre O1s a été déconvolué en deux singulets O_1 à 531,2 eV et O_2 à 532,3 eV. Dans le cas de la couche de LiPO dépourvue de soufre, la contribution O_1 est majoritaire. Lorsque la pression partielle de H₂S est supérieure à 1,25%, un léger décalage vers les basses énergies de liaisons (d'environ 0,2 eV) est décelé pour le pic O_1 .
- Dans le cas du spectre P2p, les spectres ont été déconvolués en deux doublets P_1 et P_2 . Dans le cas de la couche de LiPO, leurs énergies de liaison respectives sont 133,0-133,8 eV et 133,5-134,4 eV. Lorsque la pression partielle augmente, les pics P_1 et P_2 se décalent vers les basses énergies de liaison, jusqu'aux énergies 132,2-133,0 eV pour le doublet P_1 et 133,1-133,9 eV pour le doublet P_2 dans le cas du LiPOS 5%. Ces observations traduisent une réduction de l'environnement électronique des atomes de phosphore avec l'ajout de soufre dans les matériaux.
- Enfin, pour les basses pression partielles de H_2S , un seul doublet S_1 suffit pour déconvoluer le spectre S2p. Pour les dépôts effectués avec 0,5 et 1,25% de H_2S , ce doublet a une énergie de liaison de 161,8-163,0 eV. Lorsque la pression partielle de H_2S est supérieure à 3%, ce doublet S_1 est décalé de 0,2 eV vers les basses énergies de liaison, et un deuxième doublet S_2 , d'énergie 162,4-163,6 eV doit être ajouté pour déconvoluer le spectre S2p.

Il apparaît ainsi que les trois spectres se décalent progressivement vers les basses énergies de liaison lorsque la pression partielle de H₂S augmente. Pour vérifier si ces décalages sont dus à la calibration des spectres par rapport au pic Li1s, les différences d'énergies entre les pics Li1s, P2p, O1s et S1s, indépendantes de la calibration des spectres choisie, sont calculées et normalisées par les valeurs obtenues sur l'échantillon de LiPOS 0,5% qui sert de référence (figure 3.35). Pour ce calcul, seules les énergies des contributions majoritaires P₁, O₁ et S₁ sont prises en compte. Ainsi, une différence d'énergie positive (ou négative) correspond à un éloignement (ou rapprochement) des pics considérés.



Figure 3.35 – Evolution de l'écart entre les pics Li1s, P2p, O1s et S2p des échantillons LiPOS avec la pression partielle de H₂S.

On peut ainsi observer clairement que les différences d'énergies entre le phosphore et les autres composants évoluent fortement avec la pression partielle de H_2S avec un décalage proche de 1 eV (en valeur absolue) pour la couche de LiPOS réalisée avec 5% de H_2S (figure 3.35a). En comparaison, les pics de l'oxygène, du soufre et du lithium comparés entre eux n'évoluent pas de plus de 0,2 eV (figure 3.35b). On peut donc en conclure que les atomes de phosphores sont les plus impactés par la substitution de l'oxygène par des atomes de soufre et énoncer une première hypothèse quant au mécanisme mis en jeu (figure 3.36).

Par analogie avec les études précédentes, les contributions O_1 et O_2 dans la couche de LiPO dépourvue de soufre sont attribuées aux structures de type Li⁺..⁻O-P observées dans la structure phosphate, de même que les contributions P_1 et P_2 . Le dépôt de la couche par pulvérisation cathodique mène également à la formation de lacunes de lithium et d'oxygène qui vont faciliter le transport des ions Li⁺ dans la couche. Lorsque H_2S est incorporé dans l'atmosphère réactive de dépôt, les atomes de soufre vont se substituer à certains atomes d'oxygène, et former des tétraèdres de type PO₃S. Lorsque p_{H2S} augmente, cela peut amener à la formation de tétraèdres PO₂S₂ voire POS₃. Les contributions S₁ et S₂ sont alors caractéristiques des interactions entre le soufre et le phosphore (avec des longueurs de liaisons P-S différentes). De même, les doublets P₁ et P₂ peuvent être attribué aux liaisons P-O et P-S, le spectre XPS ne pouvant pas distinguer les deux types de liaisons entre elles. Le décalage progressif du spectre P2p vers les basses énergies de liaison peut alors être expliqué par l'électronégativité du soufre plus faible que celle de l'oxygène.



Figure 3.36 – Représentation schématique du mécanisme de substitution de l'oxygène par le soufre dans les matériaux LiPOS (liaison double délocalisée non représentée).

Bien que la substitution de l'oxygène par le soufre ne crée pas de nouvelles lacunes de lithium (rapport Li/P constant), l'augmentation de la conductivité ionique des matériaux LiPOS avec la pression partielle de H₂S peut s'expliquer par la polarisabilité plus forte des atomes de soufre mais également par des liaisons P-S généralement plus longues que P-O (2,1 Å contre 1,7 Å respectivement, calculés à partir de [131]) qui vont distordre la structure du matériau et favoriser ainsi la mobilité des ions lithium dans la couche mince. Ces observations peuvent être corrélées avec les observations MEB décrites précédemment, la formations de liaisons P-S plus longues pouvant se traduire au niveau macroscopique par une augmentation du volume (donc de l'épaisseur) des couches de LiPOS.

En parallèle, les bandes de valence expérimentales des différentes couches de LiPOS étudiées ont également été mesurées par XPS. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.37. Comme références, les positions des différentes bandes observées dans les matériaux LiPON (en bleu) et $Li_2S-P_2S_5$ (en rouge) ont été reportées sur la figure.



Figure 3.37 – Evolution de la bande de valence expérimentale des matériaux LiPOS avec la pression partielle de H_2S .

Comme évoqué dans le chapitre 2, la bande de valence du matériau LiPO est notamment caractérisée par deux bandes fines à environ 9 et 12 eV, caractéristiques des hybridations entre les orbitales O2p-P3p et les orbitales O2p-P3s respectivement. Nous avons également observé que dans le cas des matériaux Li_3PO_4 , la bande observée à 12 eV est plus importante que celle à 9 eV, et que l'ajout d'azote dans la structure causait une inversion de ces deux bandes. Une troisième bande plus large est également visible entre 3 et 8 eV, caractéristique de l'hybridation des orbitales Li2s-O2p-P2p.

Ici, l'ajout d'une faible pression partielle de H_2S modifie progressivement la bande de valence en plusieurs points. Premièrement, l'intensité des deux bandes à 9 et 12 eV diminue et une légère inversion entre ces deux bandes est observée pour l'échantillon de LiPOS déposé avec 1,25% de H_2S . De plus, un épaulement autour de 3 eV apparaît, ce qui diminue de façon significative le seuil de la bande de valence. Enfin, l'épaulement observé sur la bande de valence aux alentours de 14 eV, et attribuée aux lacunes d'oxygène (*cf.* section 2.3.2.2), augmente sensiblement.

Lorsque la pression partielle de H₂S atteint 3 et 5%, les bandes de valence mesurées deviennent totalement différentes. Les 3 bandes (5-9-12 eV) observées dans la couche de LiPO ont disparu et l'épaulement observé à 3 eV devient la bande principale observée. Cette bande correspond à l'hybridation des orbitales S3p et P3p que nous avons précédemment observées dans le cadre des matériaux $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$. De 5 à 12 eV, il devient difficile de distinguer différentes bandes. On peut alors supposer que les bandes caractéristiques du LiPO (hybridations O2p-P3p et O2p-P3s) et des matériaux du type $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ (hybridations 3s-3s et 3s-3p des atomes de soufre et phosphore) sont "mélangées". Enfin, la bande observée à 14 eV devient encore plus importante. Ces observations qualitatives montrent bien la modification importante de la structure du matériau avec l'incorporation de soufre, notamment pour des pressions partielles de H₂S supérieures à 1,25%. À l'origine caractéristique d'un matériau phosphate, la bande de valence des matériaux LiPOS se transforme progressivement avec l'ajout de soufre pour faire apparaître des bandes caractéristiques des phases PS_4 , P_2S_6 et P_2S_7 observées dans les couches minces de type Li₂S-P₂S₅. Ceci est en accord avec l'hypothèse de mécanisme présentée sur la figure 3.36 dans lequel les tétraèdres PO_4 sont progressivement transformés en tétraèdres PO_3S , PO_2S_2 , POS_3 et PS_4 .

3.3.4 Intégration d'électrolyte LiPOS dans une microbatterie complète

Au vu de ces propriétés électriques et structures chimiques intéressantes, des premiers tests d'intégration de ces matériaux ont été réalisés pour vérifier si les matériaux LiPOS constituent une réelle amélioration par rapport au LiPON, notamment en réduisant la résistance interne.

Pour ce faire, le dispositif schématisé sur la figure 3.38 a été réalisé. Premièrement le collecteur de courant est déposé sur le substrat de silicium par pulvérisation cathodique. Il est constitué d'une couche d'accroche de titane de 50 nm d'épaisseur, sur laquelle 250 nm de platine sont déposés avec le même motif. Ensuite, une couche de 1 μ m d'épaisseur de LiCoO₂ a été déposée pour constituer l'électrode positive. Une étape de traitement thermique à 600°C pendant 10h est réalisée pour cristalliser la couche de LiCoO₂ (LCO). Après ce recuit, la couche d'électrolyte est déposée. Ce premier test a été réalisé avec le matériau LiPOS déposé avec 5% de H₂S, car il présente la conductivité ionique la plus élevée. Enfin, une couche de lithium métallique d'environ 1 μ m d'épaisseur est déposée sur le tout par évaporation thermique. L'ensemble du dispositif est scellé par un capot en verre fixé par une couche de paraffine pour protéger les matériaux, en particulier la couche de lithium, de réactions avec l'air.





Pour tester le fonctionnement de ces microbatteries, des cycles de charge-décharge galvanostatiques sont paramétrés. Cette technique abrégée GCPL (*Galvanostatic Cycling with Potential Limitation*) consiste à appliquer un courant constant (positif ou négatif) dans le système, qui va forcer la migration des ions lithium entre les deux électrodes. Comme décrit dans le chapitre 1, les bornes de potentiel sont fixées à 3,0 et 4,2V pour éviter la dégradation du matériau d'électrode positive et maintenir sa stœchiométrie entre Li_{0.5}CoO₂ et Li₁CoO₂. Pour rappel, lors de la charge de la microbatterie, les réactions d'oxydation de $LiCoO_2$ et de réduction du lithium métallique sont mises en jeu selon les réactions d'oxydo-réduction 3.1 et 3.2. Le lithium se désinsère du $LiCoO_2$ pour se redéposer sous forme métallique du côté de l'électrode négative. La décharge de la batterie est caractérisée par les réactions inverses : le lithium s'oxyde à l'électrode négative sous sa forme ionique et migre au travers de la couche d'électrolyte pour s'insérer dans le matériau hôte $LiCoO_2$.

$$LiCoO_2 \longrightarrow Li_{0,5}CoO_2 + 0, 5Li^+ + 0, 5e^-$$

$$(3.1)$$

$$Li^+ + e^- \longrightarrow Li_{(s)}$$
 (3.2)

Pour évaluer les performances de la microbatterie fabriquée, on s'intéresse notamment à la capacité Q (exprimée en A.h) donnée et rendue à chaque cycle, et définie selon l'équation (3.3). Dans le cas des microbatteries étudiées ici, la résolution de cette équation nous donne une capacité théorique de 70 µAh.

$$Q = I \times t = m_{LCO} \times \frac{x.F}{3600.z_{Li}.M_{LCO}} = d_{LCO}.l.S \times \frac{x.F}{3600.M_{LCO}}$$
(3.3)

Avec :

- $\circ~Q$: Capacité de la microbatterie (A.h)
- $\circ~I$: Courant appliqué (A)
- $\circ \ t$: durée d'application du courant (h)
- $\circ m_{LCO}$: masse de l'électrode (g)

• d_{LCO} : densité du LiCoO₂ ($d_{LCO} = 4, 9 \text{ g.cm}^{-3}$)

- M_{LCO} : masse molaire du LiCoO₂ ($M_{LCO} = 97, 87 \text{ g.mol}^{-1}$)
- z_{Li} : valence de l'ion lithium $(z_{Li} = 1)$
- $\circ x$: nombre d'ions lithium échangés
- F: nombre de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)
- l et S : épaisseur de l'électrode (cm) et surface active (cm²)

Pour ces premiers tests d'intégration, un courant correspondant à la capacité théorique (\pm 70 µA) est appliqué pour faire cycler la microbatterie. Cela correspond à un temps de charge ou de décharge d'une heure pour un système idéal (régime de cyclage de "1C"). Le cyclage est donc paramétré en deux étapes. Tout d'abord, un courant de 70 µA est appliqué jusqu'à ce que la microbatterie atteigne le potentiel de 4,2 V. Par sécurité, une limite en temps est fixée à 10 h. Ensuite, le courant est inversé à -70 µA jusqu'à ce que le potentiel de la batterie atteigne 3,0 V. Un exemple de cyclage galvanostatique attendu dans ces conditions (obtenu avec une couche de LiPON standard) est donné en figure 3.39.

La figure 3.40 présente le résultat de deux cycles consécutifs obtenus avec une cellule $LiCoO_2/LiPOS$ 5%/Li, toutes les cellules testées donnant des résultats similaires. On remarque ainsi que le résultat est loin de la courbe attendue. Lors de l'étape de charge, le potentiel reste faible et fluctue fortement autour de 1,35 V. La limite de potentiel de 4,2V n'étant jamais atteinte, cette étape se déroule pendant les 10h maximum paramétrées. Ce signal est caractéristique d'une cellule ayant des fuites électroniques.



Figure 3.39 – Courbe de charge-décharge galvanostatique attendue d'une microbatterie LiCoO₂/LiPON/Li.



Figure 3.40 – Courbe de charge-décharge galvanostatique expérimentale d'une microbatterie LiCoO₂/LiPOS 5%/Li.
Il s'avère ainsi que la charge de la microbatterie fabriquée est impossible. Afin de vérifier l'origine de ce phénomène, le spectre d'impédance de la cellule présentée a été mesuré à l'état initial et après le test de cyclage. La comparaison des deux spectres est donnée en figure 3.41.



Figure 3.41 – Spectres d'impédance d'une microbatterie $LiCoO_2/LiPOS 5\%/Li$ à l'état initial et après cyclage galvanostatique.

Le spectre d'impédance de la microbatterie à l'état initial (en bleu) peut être décomposé en plusieurs parties [10] :

- Un premier demi-cercle est observé à haute fréquence. On remarque notamment dans l'encadré agrandi qu'un épaulement sur ce demi-cercle est visible à très haute fréquence, caractéristique de la présence de différents circuits R/CPE en séries. Au vu de sa très haute fréquence caractéristique (environ 200 kHz), l'épaulement peut être attribué à l'impédance de la couche d'électrolyte LiPOS.
- En plus d'une faible contribution due à la couche d'électrolyte solide, le demi-cercle de fréquence caractéristique égale à environ 38 kHz peut comporter d'autres contributions que l'on peut attribuer à des réactions d'interfaces ou aux autres couches de la microbatterie
- A la suite de ce demi-cercle, on distingue le début d'un nouveau demi-cercle, caractéristique de la résistance de transfert de charge entre les couches de LiCoO₂ et LiPOS. Cette contribution

est rapidement suivie par une droite oblique à basse fréquence, due aux procédés de diffusion des ions Li^+ dans le système.

Lorsque l'on compare les spectres d'impédance du système étudié avant et après application du courant, peu de modifications sont visibles à haute et moyenne fréquence. Cependant, il apparaît que la droite observée à basse fréquence devient courbée avec l'application du courant, phénomène qui peut être attribué à des fuites électroniques à l'intérieur du système, par analogie avec les différents systèmes MEM étudiés.

Nous avons donc observé que toutes les puces testées ont des fuites électroniques non négligeable. En théorie, au vu de la conductivité électronique mesurée dans les couches de LiPOS 5% (de l'ordre de 10^{-11} S.cm⁻¹), on peut s'attendre à ce que celle-ci produise des effets notable d'auto-décharge de la microbatterie sans avoir d'effet aussi néfaste sur les premiers cycles de charge/décharge. Une réactivité d'interface entre les électrodes et l'électrolyte soufré, observée sur le spectre d'impédance, peut également expliquer l'impossibilité de charger correctement le système. Pour comprendre l'origine du problème il serait intéressant de tester l'intégration en microbatterie d'un électrolyte LiPOS déposé avec avec 1 ou 3% de H₂S : il aurait une conductivité électronique plus faible tout en gardant une conductivité ionique intéressante. Pour tester l'impact de la réaction entre l'électrolyte et les électrodes et limiter les fuites électroniques, il serait également intéressant de déposer des couches isolantes électroniques aux interfaces avec les électrodes (100 nm de LiPON par exemple).

3.4 Conclusions et perspectives

Les différentes stratégies mises en œuvre pour développer un électrolyte solide soufré pour les microbatteries ont été présentées dans ce chapitre. Les matériaux du type $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ bénéficiaient d'un état de l'art conséquent et montraient des propriétés électriques très intéressantes à l'état massif. Mais cette étude a montré les difficultés à mettre en œuvre ces matériaux sous forme de couches minces, à cause d'une pulvérisation préférentielle de P_2S_5 par rapport à Li_2S et d'une forte réactivité de ces matériaux avec l'oxygène.

C'est pourquoi nous nous sommes alors tournés vers les couches minces LiPONS. L'idée était d'ajouter une faible proportion de soufre au LiPON, dont les propriétés électriques et le procédé de dépôt sont connus et maîtrisés. Cette étude a alors montré que contrairement à ce qui était avancé dans la littérature, l'ajout de soufre dans la structure du LiPON dégrade fortement ses propriétés de transport ionique. Les analyses XPS ont permis de mettre en évidence la présence de structures de type SO_x ou SN_x , vraisemblablement formées par réaction entre le soufre et l'oxygène ou l'azote dans le plasma réactif, et néfastes pour la conduction des ions lithium dans la structure.

Cette hypothèse sur la formation de structures SO_x ou SN_x a pu être confirmée par l'étude de matériaux LiPOS, identiques aux couches LiPONS mais déposés sans azote. En absence d'azote, une très bonne substitution de l'oxygène par le soufre permet alors d'augmenter significativement la conductivité ionique du matériau à température ambiante, avec un maximum à plus de 10^{-5} $S.cm^{-1}$ soit un ordre de grandeur plus élevé que le LiPON. Ces excellents résultats nous ont alors permis de breveter les matériaux LiPOS et leur procédé de fabrication. Il serait alors intéressant de poursuivre cette étude en optimisant le procédé de dépôt et en étudiant l'influence des différents paramètres, comme la pression ou la puissance par exemple, sur les propriétés des matériaux.

Enfin, les premiers tests d'intégration de couches minces LiPOS en microbatterie complète ont malheureusement donné de mauvais résultats. Plusieurs voies d'amélioration peuvent être alors envisagées comme l'optimisation du dépôt des matériaux LiPOS ou la mise en œuvre de systèmes multicouches avec du LiPON. Une intégration réussie de ces électrolytes soufrés permettrait alors une meilleure utilisation des microbatteries, notamment pour des fortes densités de courant.

Chapitre

Étude de l'interface $LiCoO_2/LiPON$

Parallèlement à la résistivité intrinsèque de l'électrolyte solide, les interfaces entre ce matériau et les électrodes positives et négatives jouent également un rôle important dans la résistance interne totale des microbatteries. Contrairement aux systèmes avec électrolytes liquides, dans lesquels les phénomènes de résistance de transfert de charges et de formation d'interphase d'électrolyte solide ont été largement étudiées, les microbatteries présentent des interfaces solide/solide, qui nécessitent encore d'être pleinement comprises. Ce chapitre présentera le couplage de caractérisations électriques (titration galvanostatique intermittente, EIS) et de la structure chimique (XPS) sur différents systèmes composés de LiCoO₂ en électrode positive et de LiPON en électrolyte solide, afin de mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu à cette interface lors du fonctionnement des microbatterie.

Sommaire

4.1	Dese	cription des systèmes étudiés	136				
4.2	4.2 Évolution de la diffusion du Lithium dans diverses structures $LiCoO_2/LiPON$. 141						
	4.2.1	Principe de la Titration Galvanostatique Intermittente	141				
	4.2.2	Influence de la nature de l'électrolyte et de l'interface sur le coefficient de diffusion	144				
		4.2.2.1 Système de référence : $LiCoO_2$ en électrolyte liquide	144				
		4.2.2.2 Comparaison des différents systèmes étudiés	150				
4.3	Influ	uence du taux de lithiation sur la résistance de transfert de charge	155				
	4.3.1	Le phénomène de transfert de charges à l'interface LCO/électrolyte	155				
	4.3.2	Cas des systèmes A et B : LiCoO2 seul ou avec une fine couche de LiPON	156				
	4.3.3	Cas des systèmes C et D avec une couche de LiPON épaisse en cellule liquide ou					
		tout-solide	159				
4.4	Étuc	de de l'interface LiCoO ₂ /LiPON par XPS	163				
	4.4.1	Analyses XPS post mortem de l'interface $LiCoO_2/LiPON$	163				
	4.4.2	Dépôts et analyses XPS in situ de LiPON sur LiCoO ₂ \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	170				
		4.4.2.1 Protocole expérimental	171				
		4.4.2.2 Premiers résultats et discussions	172				
4.5	Con	clusion et perspectives	175				

4.1 Description des systèmes étudiés

Comme pour les chapitres précédents, un couplage entre des méthodes de mesures électriques et la spectroscopie XPS peut nous permettre d'établir un lien entre les processus mis en jeu à l'interface $LiCoO_2/LiPON$ et les structures de ces deux matériaux.

Nous avons ainsi défini quatre systèmes (notés A, B, C et D) pour lesquels nous avons fait varier la nature de l'électrolyte (figure 4.1) :

- Le système A est un accumulateur conventionnel, constitué d'une couche mince de LiCoO₂ (LCO) en électrode positive, d'un électrolyte liquide (LP100) et d'un feuillard de lithium métallique en électrode négative. Il constitue le système de référence pour cette étude.
- Le système B consiste à déposer une fine couche de LiPON (environ 100 nm d'épaisseur) sur l'électrode de LiCoO₂. Le tout est monté en cellule liquide comme le système A.
- \circ Le système C est identique au système B, mais l'épaisseur du LiPON déposée sur LiCoO₂ est semblable à celles déposées dans les microbatteries tout-solide (environ 3µm dans notre cas).
- $\circ~$ Le système D est une microbatterie LiCoO_2/LiPON (3µm)/Li.



(a) Système A : $LiCoO_2/liq/Li$





Figure 4.1 – Schématisation des différents systèmes A, B, C et D étudiés

Comme mentionné dans le chapitre 1, l'épaisseur de la couche de LCO a une grande influence sur sa structure, notamment son orientation cristalline, et par conséquent sur les propriétés de transport des ions lithium dans l'électrode positive. Il est donc important que l'épaisseur de LiCoO₂ dans les quatre systèmes étudiés soit la même. Ainsi, l'épaisseur des couches minces de LiCoO₂ est d'environ 7 µm. Elles sont déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats en verre (Schott[®] AF32 de 500 µm d'épaisseur) sur lesquels des couches collectrices de courant (50 nm de titane et 250 nm de platine) ont été déposées. Les différentes couches sont déposées à travers un masque donnant une surface active de LiCoO₂ de 2,91 cm². Après dépôt de la couche de LiCoO₂, le système est recuit sous air à 600°C pendant deux heures.

Les trois systèmes A, B et C sont montés en boite à gants dans une cellule liquide spécialement développée par le laboratoire pour accueillir des électrodes positives dans la géométrie explicitée ci-dessus (figure 4.2). Cette cellule est constituée de deux parties en polyétheréthercétone (communément noté PEEK) : un support contenant une cavité de $35 \times 26 \text{ mm}^2$ de surface et de 8 mm de profondeur, permettant de positionner le substrat avec l'électrode positive, et un couvercle contenant deux pointes à ressort, permettant d'effectuer le contact entre les électrodes et le circuit extérieur. Le support contient également deux rigoles circulaires pour y placer des joints et assurer l'étanchéité de la cellule liquide.

Une fois le substrat placé dans la cellule liquide, il est recouvert d'une feuille de polypropylène tissé (*Viledon*) jouant le rôle de réservoir à électrolyte liquide, et d'un séparateur *Celgard 2400* pour prévenir la propagation d'éventuelles dendrites de lithium pendant le temps de la mesure. Des encoches sont préalablement découpées aux coins des séparateurs afin de laisser le collecteur de courant déposé sur le substrat accessible. Ces deux couches séparatrices sont ensuite imbibées avec 300 μ L d'électrolyte liquide LP100 (solution 1M de LiPF₆ dans un mélange 1/1/3 de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC) et de carbonate de diméthyle (DMC) respectivement).



Figure 4.2 – Photographie du montage d'une cellule liquide avec une couche mince de $LiCoO_2$ en électrode positive : (a) placement du substrat avec l'électrode dans la cellule, (b) état de la cellule après ajout de l'électrolyte et du lithium métallique, (c) couvercle de la cellule avec contacts.

Enfin, une bande découpée d'un feuillard de lithium de 135 µm d'épaisseur est placé sur le tout en veillant à ne pas créer de courts-circuits en touchant le collecteur positif. Le lithium métallique étant très malléable, un capot de pile bouton en aluminium est renversé sur le système, assurant une bonne planéité de l'électrode et un bon contact électrique avec la pointe. Le couvercle est ensuite positionné sur la cellule et scellé via un système de vis. Une fois fermées, les cellules liquides peuvent être sorties de la boite à gant pour être cyclées, sans risque de réactions avec l'air ambiant.

Pour les systèmes B, C et D, les couches de LiPON fines et épaisses sont obtenues par pulvérisation cathodique standard d'une cible Li_3PO_4 sous azote pur dans le bâti *Endura*, avec les mêmes conditions standards de dépôt que dans le chapitre 2. Dans le cas de la microbatterie tout solide, la couche de lithium déposée fait 1 µm d'épaisseur et le système est protégé de l'air ambiant par une encapsulation verre et paraffine.

Les observations MEB des systèmes B et C sont données en figure 4.3. On remarque que contrairement au système C, où la couche épaisse de LiPON montre une surface plane et homogène, le dépôt d'une fine couche de LiPON sur la surface de l'électrode de LCO est difficilement observable par microscopie électronique. On peut néanmoins observer que le LiPON "enrobe" la surface des cristallites de LiCoO₂ et réduit la rugosité de l'électrode, sans toutefois la supprimer totalement.



Figure 4.3 – Observations MEB de sections des systèmes $LiCoO_2/LiPON$ avec une couche de Li-PON fine (a) et épaisse (b).

Une fois les différentes cellules liquides ou solide fabriquées, un premier cycle de charge/décharge galvanostatique est effectué avec un courant correspondant à un régime (*C-rate*) de C/10, calculé à partir de la capacité théorique de l'électrode. Par exemple, dans le cas du système de référence A, une capacité théorique de 1,25 mAh pour une électrode de 2,91 cm² de surface et d'épaisseur réelle $6,4 \mu m$ (mesurée par MEB) est obtenue. La cellule est donc chargée puis déchargée entièrement avec un courant de \pm 125 μ A. Les courbes chronopotentiométriques de ce cycle de formation pour les quatre systèmes A, B, C et D sont données sur la figure 4.4. Les courbes obtenues présentent bien les zones de potentiel caractéristiques des transitions de phase dans LiCoO₂ (*cf.* section 1.2.1.2). Sur les trois cellules liquides (A, B et C) un léger épaulement du spectre est observé avant le plateau à 3,91 V. Il est peut être attribué à la réaction d'oxydation d'une faible proportion de la couche de LCO mal cristallisée ou réduite en surface, et n'apparaît qu'au premier cycle. Ce phénomène n'apparaît pas dans le cas de la microbatterie (système D).



Figure 4.4 – Courbes chronopotentiométriques (normalisées par la surface) de première charge et décharge des quatre systèmes étudiés.

Les différentes courbes permettent tout d'abord de visualiser la polarisation des cellules, définie comme la différence de potentiel observée entre les courbes de charge et décharge. La polarisation des différentes cellules est reportée dans le tableau 4.1. Liée à la résistance interne des cellules, on remarque qu'elle est de l'ordre de 5 et 7 mV dans le cas des systèmes A et B respectivement. La différence entre les deux systèmes peut alors s'expliquer par la fine couche de LiPON présente dans le système B, qui va ajouter une faible résistance au système. La polarisation augmente alors significativement pour les systèmes C et D, où la couche de LiPON est beaucoup plus épaisse (environ 30 et 15 mV respectivement). La polarisation du système C plus élevée que celle du système D peut s'expliquer par la présence de l'électrolyte liquide en plus de la couche de LiPON, qui peuvent faire apparaître une résistance de transfert de charges ioniques entre les deux électrolytes.

Ces cycles de formation permettent également de connaître les capacités réelles de la cellule, notée C1 et D1 pour la première charge et la première décharge respectivement, et reportées dans le tableau 4.1. La capacité C1 est inférieure à la capacité théorique du fait des erreurs géométriques induites par la porosité de l'électrode et de sa rugosité de surface. Les capacités C1 pour les systèmes liquides sont proches et représentent entre 92 et 94% de la capacité théorique calculée. Dans le cas de la microbatterie, la capacité de première charge est plus faible et représente environ 85% de la capacité théorique.

Lors de la décharge, la capacité rendue par les systèmes est généralement plus faible que la capacité emmagasinée au premier cycle. La différence entre C1 et D1 correspond alors à la perte irréversible de capacité associée à l'inactivation d'une partie du matériau d'électrode au premier cycle, et qui n'est généralement pas observée lors des cycles suivants [11]. Dans le cas des cellules liquides, cette irréversibilité est de l'ordre de 6% (tableau 4.1) ce qui est en accord avec les valeurs de la littérature [11]. On remarque une augmentation de cette irréversibilité dans le cas de la microbatterie (9%) qui peut être expliquée par les contraintes mécaniques subies par les différentes couches solides [11].

Système	А	В	\mathbf{C}	D
Polarisation (mV)	$5,4\pm0,2$	$6,7\pm0,2$	$29,1\pm0,2$	$15,2\pm0,2$
Capacité de charge C1 (μ Ah.cm ⁻²)	399 ± 3	406 ± 3	395 ± 3	379 ± 3
Capacité de décharge D1 (μ Ah.cm ⁻²)	376 ± 3	379 ± 3	375 ± 3	344 ± 3
Perte irréversible $(\%)$	5,8	6,6	5,2	$_{9,3}$

Tableau 4.1 – Capacités de charge et décharge, pourcentage de perte irréversible et polarisation des systèmes A, B, C et D.

Différentes mesures électriques, comme la titration galvanostatique intermittente (GITT) ou la spectroscopie d'impédance à différents états de charge, ont ensuite été effectuées sur ces différents systèmes afin d'étudier l'influence de l'interface entre LiCoO_2 et l'électrolyte liquide ou solide sur les propriétés de transport ionique dans l'électrode et la résistance de transfert de charges. Des analyses XPS ont été également réalisées pour étudier la structure du LiPON et du LiCoO₂ au voisinage de l'interface solide/solide.

La diffusion des ions lithium dans LiCoO₂ pouvant dépendre de l'orientation cristalline préférentielle du matériau [41], des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur le système de référence. Les résultats montrent la présence d'une structure $R\bar{3}m$, caractéristique de la phase hexagonale HT-LCO. Alors que la majorité des études de la littérature ne font mention que des orientations préférentielles (003) et (104), les couches minces analysées montrent une couche polycristalline très orientée selon la famille de plans cristallins {10-12}, pouvant correspondre aux plans (102) ou (012) qui diffractent à la même valeur de 2θ (39°, *cf.* figure 4.5). Au vu de la structure cristalline du HT-LCO, représentée sur la figure 1.8a, on peut observer que cette orientation préférentielle est analogue à (104) : les plans d'intercalation sont légèrement inclinés par rapport à la direction de diffusion, ce qui n'est pas défavorable à la diffusion des ions lithium dans les plans interlamellaires. Les analyses DRX sur les systèmes B et C n'ont pas montré de modification de la structure cristalline du LCO avec l'ajout des couches de LiPON.



Figure 4.5 – Diffractogramme des couches minces de LiCoO₂ déposées (mesures effectuées sur le système A). Les pics liés au platine correspondent au collecteur de courant déposé entre le substrat et la couche de LiCoO₂.

4.2 Évolution de la diffusion du Lithium dans diverses structures LiCoO₂/LiPON

4.2.1 Principe de la Titration Galvanostatique Intermittente

La titration galavanostatique intermittente, abrégée GITT, est une technique de mesure décrite pour la première fois par Weppner et Huggins en 1977 pour l'étude de la cinétique de diffusion des ions lithium dans des composés du type Li₃Sb [132]. Comme illustré dans la figure 4.6, elle consiste à charger ou décharger complètement une cellule par une succession d'impulsions de courant constant pendant une durée τ , suivies d'un temps de relaxation à courant nul. Lors de l'application du courant, le potentiel de la cellule passe "instantanément" de sa valeur d'équilibre à une valeur proportionnelle à la chute ohmique, puis évolue plus lentement avec l'insertion (ou désinsertion) d'ions lithium dans le matériau d'électrode. Lorsque l'impulsion se termine, la composition au sein du matériau s'homogénéise par diffusion des ions lithium dans la structure. Pendant cette étape de relaxation, la tension de la cellule se stabilise ainsi vers un nouveau potentiel d'équilibre (*i.e.* potentiel thermodynamique), caractéristique d'une nouvelle activité du lithium dans l'électrode suite au changement de stœchiométrie causé par l'impulsion de courant.

La configuration des quatre systèmes étudiés pouvant s'apparenter à une diffusion linéaire et uniaxiale (figure 4.7), la détermination du coefficient de diffusion du lithium dans les couches de LCO par cette technique, à partir du modèle explicité par la suite, s'appuie sur plusieurs hypothèses [133].



Figure 4.6 – (a) Courbe de titration galvanostatique de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ (système A) avec une densité de courant de -16 μ A.cm⁻² et (b) détail d'une impulsion.

• L'électrode de LiCoO₂ est considérée comme plane et idéale et les dimensions latérales sont suffisamment grandes par rapport à l'épaisseur pour être considérées comme infinies. Il est important de noter que la surface d'électrode considérée (2,91 cm²) ne tient pas compte de la rugosité de surface de l'électrode, apportée par la structure colonnaire de LiCoO₂. Cependant cette rugosité de surface peut être considérée comme indépendante du taux de lithiation [103] et identique pour les différents systèmes étudiés, les couches de LCO étant déposées dans les mêmes conditions.

- La diffusion du lithium dans l'électrolyte liquide et/ou le LiPON est considérée comme infiniment rapide et non-limitante, assurant une concentration ionique constante à l'interface électrode/électrolyte et égale à c_0 .
- Le changement de volume de l'électrode avec le taux de lithium inséré est négligeable. Dans le cas de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ cette variation est estimée à 3,5% pour x variant de 0 à 1 [134].
- Le transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte est considéré comme rapide et non limitant, et aucune couche d'interphase solide (SEI) n'est créée pendant le cyclage.
- La diffusion est considérée comme homogène en solution solide. Comme mentionné dans le chapitre 1, $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ subit plusieurs changements de phases entre x = 1 et x = 0, 5 avec notamment une cohabitation des deux phases hexagonale I et II entre x = 0, 93 et x = 0, 75. La validité de cette hypothèse sur ce domaine biphasé sera discutée ultérieurement.



Figure 4.7 – Représentation schématique des cellules le long de l'axe y, adapté de [103].

La seconde loi de Fick définit le coefficient de diffusion apparent d'un système, noté \hat{D} , selon l'équation :

$$\frac{\partial c_+(y,t)}{\partial t} = \tilde{D} \times \frac{\partial^2 c_+(y,t)}{\partial y^2}$$
(4.1)

Avec:

$$\circ~c_+:$$
 concentration en Li^+ dans l'électro
de positive $({\rm m}^{-3})$

- \tilde{D} : coefficient de diffusion apparent (m².s⁻¹)
- ∘ y : position dans l'électro
de (m, $L_e \le y \le L_e + L_+$)
- $\circ t$: temps (s)

Pour résoudre cette équation différentielle, il est nécessaire de prendre en compte plusieurs conditions. La condition initiale considère que la concentration c_+ est homogène dans le matériau (équation (4.2)), et les conditions aux limites sont caractérisées par un collecteur de courant imperméable aux ions (équation (4.3)) et un courant I fixe (équation (4.4)).

$$c_{+}(y,0) = c_{0} \ (L_{e} \le y \le L_{e} + L_{+}) \tag{4.2}$$

$$\frac{\partial c_+(L_e+L_+,t)}{\partial y} = 0 \tag{4.3}$$

$$\tilde{D} \times \frac{\partial c_+(L_e, t)}{\partial y} = \frac{I}{nFS}$$
(4.4)

Ainsi, pour chaque impulsion lors de l'application du courant I, le potentiel de la cellule E est dévié de sa valeur d'équilibre E_0 et un gradient de concentration en ions lithium se forme dans la couche de Li_xCoO₂ à l'interface avec l'électrolyte selon l'équation (4.1). La solution analytique de l'équation (4.1) donne ainsi la variation de la concentration du lithium à l'interface en fonction du temps $c_+(L_e, t)$ [103] :

$$c_{+}(L_{e},t) = c_{0} + \frac{2I\sqrt{t}}{Szq\sqrt{\tilde{D}}} + \sum_{n=0}^{\infty} \left(ierfc\left[\frac{nL_{+}}{\sqrt{\tilde{D}t}}\right] + ierfc\left[\frac{(n+1)L_{+}}{\sqrt{\tilde{D}t}}\right]\right)$$
(4.5)

avec $ierfc(\lambda)$ l'intégrale de la fonction d'erreur de Gauss définie comme :

$$ierfc(\lambda) = \left[\pi^{-1/2} \exp(-\lambda^2)\right] - \lambda \cdot \left[1 - erf(\lambda)\right]$$
(4.6)

Pour des temps courts par rapport au temps de diffusion du lithium $(t \ll L_+^2/\tilde{D})$, l'équation (4.5) peut être approximée au premier terme (n = 0) [135], ce qui donne la variation de la concentration c_+ en fonction de \sqrt{t} suivante :

$$\frac{c_+(L_e,t)-c_0}{\sqrt{t}} = \frac{2I}{Szq\sqrt{\tilde{D}\pi}}$$

$$(4.7)$$

En considérant la variation de volume de l'électrode de LCO comme négligeable, la variation de concentration en lithium dans l'électrode peut s'écrire en fonction de la stœchiométrie x dans $\text{Li}_x \text{CoO}_2$:

$$\Delta c_{+} = \frac{\mathcal{N}_{A}}{V_{M}} \Delta x \tag{4.8}$$

avec

$$\Delta x = \frac{It M_{LCO}}{z m_+ F} \tag{4.9}$$

- \mathcal{N}_A : nombre d'Avogadro ($\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) • V_M : volume molaire de LiCoO₂ ($V_M = 19,56 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ [136])
- M_{LCO} : masse molaire de LiCoO₂ ($M_{LCO} = 97, 87 \text{ g.mol}^{-1}$)
- $\circ m_+$: masse de l'électrode (g)
- $\circ \ z$: valence des porteurs de charge (z = +1 dans le cas du lithium)

Par conséquent, il est possible d'écrire le coefficient de diffusion apparent \tilde{D} du lithium dans $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ en fonction de la variation du potentiel E et de la stœchiométrie x en combinant les équations (4.7) et (4.9). On obtient alors :

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_M}{zSF}\right)^2 \left(I\frac{\Delta E_s/\Delta x}{\Delta E/\sqrt{t}}\right)^2 \tag{4.10}$$

En pratique, une fois la capacité de première charge réelle obtenue (tableau 4.1), le courant nécessaire à la mesure GITT est calculé de façon à réaliser une cinquantaine d'impulsions de 30 minutes. Pour le système A par exemple, dont la capacité C1 est égale à 1,17 mA.h, le courant appliqué lors des impulsions GITT est de 47 μ A, soit C/25. Les étapes de relaxation entre chaque impulsion, caractérisées par des mesures d'OCV, ont été limitées à une heure, de façon à obtenir une bonne stabilisation du potentiel à sa valeur d'équilibre thermodynamique. Les mesures GITT discutées par la suite ont été réalisées en décharge, avec un courant de -C/25. Une deuxième charge des cellules avec un courant de C/10 a donc été effectuée avant la décharge GITT.

4.2.2 Influence de la nature de l'électrolyte et de l'interface sur le coefficient de diffusion

Dans cette partie, le détail du calcul du coefficient de diffusion du lithium dans la couche de LiCoO₂ sera tout d'abord explicité avec le système de référence dépourvu de LiPON (système A). L'évolution de ce coefficient avec le taux de lithium inséré dans l'électrode sera également discutée. Ensuite, une comparaison des quatre systèmes étudiés permettra d'étudier l'influence de la nature de l'interface sur les processus de diffusion du lithium dans le matériau d'électrode.

4.2.2.1 Système de référence : LiCoO₂ en électrolyte liquide

Pour chaque impulsion, la variation du potentiel ΔE de la cellule, calculée à partir du potentiel d'équilibre obtenu après l'impulsion précédente, est exprimée en fonction de la racine carrée du temps de mesure Δt ($\Delta t = t - t_0$ avec t_0 le temps correspondant au début de l'impulsion). L'équation (4.7) nous indique ainsi que si la condition $t \ll L^2_+/\tilde{D}$ est respectée, la variation du potentiel est proportionnelle à la racine carrée du temps.

La figure 4.8a représente les variations du potentiel thermodynamique de la cellule Li_xCoO₂/Li en électrolyte liquide (en bleu) et du coefficient de diffusion apparent calculé selon l'équation (4.10) (en rouge) avec la stœchiométrie x entre 0,5 et 1. Différentes zones, notées A, A', B et C, sont observées. Des exemples d'impulsions caractéristiques de chaque zone sont également données sur les figures 4.8- b, c et d. Sur ces exemples, donnant la variation du potentiel en fonction de la racine du temps, la courbe bleue correspond au potentiel pendant l'application du courant, et la courbe rouge au temps de relaxation. On observe ainsi qu'une durée d'une heure est bien suffisante pour stabiliser complètement le potentiel à sa valeur d'équilibre. La variation du potentiel thermodynamique ΔE_s est ainsi calculée comme une moyenne des points mesurés après $\Delta t^{1/2} = 1$ h^{1/2}.

Dans la zone A, on remarque que le potentiel varie fortement, et de façon non-linéaire avec \sqrt{t} , ou présente deux pentes différentes dans la même impulsion. Cette variation peut être due à une évolution importante du mécanisme d'insertion lors du changement de phase entre la phase monoclinique et la phase hexagonale. Afin de rester dans l'approximation des temps courts imposée par le modèle, la régression linéaire permettant de calculer le terme $\Delta E/\sqrt{\Delta t}$ n'a été prise que sur les premiers points de mesure, avant le changement de pente.



Figure 4.8 – (a) Évolution du potentiel thermodynamique et du coefficient de diffusion apparent \tilde{D} en fonction de la stœchiométrie x de la couche mince de Li_xCoO₂ et évolution du potentiel ΔE en fonction de $\sqrt{\Delta t}$ pour des stœchiométries proches de 0,5 (b), 0,7 (c) et 0,9 (d).

Sur l'exemple donné en figure 4.8b, le coefficient de diffusion apparent est d'environ 4×10^{-10} cm².s⁻¹, ce qui donne une condition L^2_+/\tilde{D} égale à environ 1000 s soit 0,5 h^{1/2}, en accord avec la portion de courbe prise en compte pour la régression linéaire $(0,2 \text{ h}^{1/2})$. Le faible domaine linéaire pour les impulsions dans la zone A rend ainsi la mesure du coefficient de diffusion \tilde{D} moins précise, comme observée sur la figure 4.8a. Cette remarque peut être également appliquée à la zone A' correspondant à la chute de potentiel observée pour x proche de 1.

Dans la zone B, représenté sur la figure 4.8c et correspondant à l'évolution de la structure de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ dans sa structure hexagonale II (*c.f.* chapitre 1), le domaine linéaire sélectionné est plus étendu que précédemment, ce qui permet de calculer le coefficient de diffusion apparent de manière plus précise. On observe alors que les valeurs obtenues pour \tilde{D} sont globalement stables par rapport à la zone A. Il est donc important de maintenir le domaine linéaire plus court que la valeur limite L^2_+/\tilde{D} équivalente à 0,5 h^{1/2} pour maintenir la validité du modèle.

Enfin, la zone C correspond au domaine biphasé dans lequel les deux phases hexagonales I et II de Li_xCoO₂ cohabitent. On observe alors sur la figure 4.8d que la variation du potentiel de la cellule avec le temps est beaucoup plus réduite que pour les zones A, A' et B. En théorie, l'évolution du potentiel thermodynamique avec la stœchiométrie d'un composé biphasé est nulle $(i.e. \Delta E_s/\Delta x = 0)$ via la formation d'un front de diffusion. On remarque cependant que le potentiel thermodynamique varie légèrement (< 1 mV) pour chaque impulsion.

Alors que la validité du modèle peut être discutée dans le cas d'un système biphasé, les études de McKinnon et Haering font mention de coefficients de diffusions équivalents calculés par deux modèles différents : le premier basé sur la formation d'une solution solide, et le deuxième sur la formation d'un composé biphasé [137]. De même, Levi *et al.* ont également étudié par GITT la diffusion du lithium dans le composé biphasé $\text{Li}_x \text{Co}_{0.2} \text{Ni}_{0.8} \text{O}_2$, où la distinction entre les deux phases est bien délimitée [138]. Selon eux, l'intercalation de lithium déplace cette limite vers l'intérieur du matériau d'électrode. Dans ce matériau proche de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$, ils assument ainsi que le coefficient de diffusion apparent reflète uniquement les interactions attractives entre le lithium et les sites d'intercalation dans cette fine couche.

Au vu de ces informations, le calcul du coefficient de diffusion apparent de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ a pu être effectué sur toute la décharge GITT, même si la présence d'une structure biphasée entre x = 0,75 et x = 0,93 n'est pas prise en compte par le modèle.

On peut également noter que le calcul de D dans la zone C peut être accompagné d'une certaine imprécision. En effet, la sensibilité de la mesure du potentiel par l'appareillage (VMP3) est de 0,2 mV environ. Dans les zones A et B, où ΔE_s varie de quelques mV jusqu'à presque 20 mV, cette erreur due à la mesure est négligeable. Dans la zone C, les valeurs moyennes de ΔE_s sont inférieures au mV (0,9 mV dans l'exemple donné sur la figure 4.8d), donc plus impactées par la sensibilité du potentiomètre. Ceci peut expliquer les fluctuations plus importantes du coefficient de diffusion calculé dans cette zone. La variation du coefficient de diffusion apparent dans $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ pour x variant de 0,5 à 1 nous apporte cependant plusieurs éléments :

- Pour x compris entre 0,5 et 0,75, \tilde{D} est globalement constant et égal à 5,8 ± 2,6 × 10⁻¹⁰ cm².s⁻¹.
- Au-delà de x = 0,75, \tilde{D} diminue et atteint un minimum lorsque le potentiel d'équilibre de la cellule est autour de 3,9 V, avec une valeur moyenne de $8, 1 \pm 5, 8 \times 10^{-11}$ cm².s⁻¹.
-
 $\circ\,$ Au voisinage de $x=1,\,\tilde{D}$ augmente fortement jusqu'à plus de $10^{-9}~{\rm cm}^2.{\rm s}^{-1}$

À titre de comparaison, des mesures GITT en charge ont été également effectuées sur le système, et ont donné des résultats sensiblement égaux à ceux obtenus en décharge. Cette observation a également été faite sur les trois autres systèmes avec LiPON.

L'allure de l'évolution du coefficient de diffusion apparent avec la composition est cohérente avec l'état de l'art. Par exemple, Xie *et al.* ont étudié l'influence de l'orientation cristalline de couches minces de LCO sur \tilde{D} par diverses techniques [42]. Leurs mesures GITT ont montré une diminution de \tilde{D} avec la stœchiométrie du matériau d'électrode, comme le montre le tableau 4.2.

	(003)	(104)
$Li_{0.5}CoO_2$	$1,9 imes 10^{-12}$	$3,2\times10^{-11}$
$\rm Li_{0.6}CoO_2$	$6,2\times 10^{-13}$	$2,8\times 10^{-11}$
$\rm Li_{0.7}CoO_2$	$6,0\times 10^{-13}$	$7,1\times10^{-12}$
$\rm Li_{0.8}CoO_2$	$6,4\times10^{-14}$	$2,2\times 10^{-12}$

Tableau 4.2 – Valeurs de \tilde{D} (cm².s⁻¹) pour différentes orientations cristallines et stœchiométries de Li_xCoO₂, mesurés par GITT [42]

Ces résultats sont également en accord avec l'étude de Fabre *et al.* qui calculent le coefficient de diffusion du lithium dans une microbatterie commerciale à partir de mesures GITT [103]. Ils obtiennent une valeur de \tilde{D} constante et égale à environ 2×10^{-9} cm².s⁻¹ pour *x* compris entre 0,5 et 0,75, qui diminue ensuite d'environ un ordre de grandeur lors de la transition entre les deux phases hexagonales, et réaugmente pour *x* supérieur à 0,93.

Dans le cas des couches minces, une différence de plusieurs ordres de grandeurs dans les coefficients de diffusion calculés est observée suivant les sources, qui peuvent être attribués à des orientations cristallines différentes de LiCoO₂ [42]. En effet, comme observé sur la figure 1.10 donnée dans l'étude bibliographique, les orientations préférentielles (104) ou (101) favorisent beaucoup plus la diffusion du lithium, les plans d'intercalation étant parallèles ou légèrement inclinés par rapport à la direction de diffusion. Hors, les analyses DRX effectuées sur nos matériaux montrent une couche polycristalline très orientée selon la famille de plans {10-12} (figure 4.5). Cette orientation préférentielle, favorable à la diffusion des ions lithium dans la couche de LCO, est ainsi cohérente avec le coefficient de diffusion calculé relativement élevé par rapport à la littérature.

Le coefficient de diffusion apparent \tilde{D} , défini dans le cadre d'un gradient de concentration des espèces mobiles, ne tient pas compte du facteur d'activité des ions Li⁺ dans la structure. Il peut donc être exprimé comme le produit d'un facteur thermodynamique et d'un coefficient de diffusion noté D_{Li} , correspondant au cas idéal où le lithium est infiniment dilué dans le matériau hôte (équation (4.11)). Le facteur thermodynamique, noté W et introduit par Weppner et Huggins, prend en compte l'activité des espèces mobiles en fonction de leur concentration [132]. De cette façon, il peut être considéré comme une mesure de la déviation du potentiel chimique du lithium par rapport à un potentiel thermodynamique idéal. Le facteur W se calcule à partir de la relation de Nernst, selon l'équation (4.12). En théorie, une faible concentration de lithium dans $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ (*i.e.* x proche de 0) permet de négliger les interactions entre les ions Li^+ , donnant un facteur Wproche de 1 [132].

$$\tilde{D} = D_{Li} \times W = D_{Li} \times \left(1 + \frac{dln\gamma_{Li}}{dlnc_{Li}}\right)$$
(4.11)

$$W = -\frac{F}{RT} x \frac{\Delta E_s}{\Delta x} \tag{4.12}$$

 $\operatorname{Avec}\,:\,$

• D_{Li} :coefficient de diffusion thermodynamique (cm².s⁻¹)

- $\circ~W$: coefficient thermodynamique (sans unité)
- $\circ \ \gamma_{Li}$: coefficient d'activité du lithium (sans unité)
- $\circ c_{Li}$: concentration en lithium dans le matériau d'électrode (cm⁻³)

Le coefficient W défini de la sorte est adapté au cas d'une solution solide se traduisant par des ions lithium de plus en plus dilués dans une matrice de site libres lors de la délithiation du composé d'insertion. Farkhondeh et Delacourt ont adapté le calcul du coefficient W à un système biphasé (LiFePO₄) dans lequel les ions lithium et les sites vacants sont considéré comme un mélange des deux espèces, qui tend vers l'idéalité lorsque l'une se retrouve infiniment diluée dans l'autre [139]. L'équation (4.12) devient alors :

$$W = -\frac{F}{RT} x(1-x) \frac{\Delta E_s}{\Delta x}$$
(4.13)

Dans notre cas, la structure de l'électrode $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ passe par un domaine biphasé pour x compris entre 0,75 et 0,93, les autres stœchiométries étant caractéristiques d'une solution solide. La variation du coefficient W avec la stœchiométrie de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ selon qu'il soit calculé en fonction de x (noté W1) ou en fonction de x(1-x) (noté W2) est donnée sur la figure 4.9.

On observe alors que la variation du coefficient W est semblable pour les deux calculs. Il diminue légèrement entre x = 0, 5 et x = 0, 75 et chute de plus d'un ordre de grandeur dans le domaine biphasé. Une forte augmentation est enfin observée entre x = 0, 9 et x = 1. Ces variations sont semblables à celles du coefficient de diffusion apparent (figure 4.8). On peut donc penser que les variations de \tilde{D} sont principalement dues à l'activité du lithium dans l'électrode positive, tout au long de sa lithiation.



Figure 4.9 – Évolution des coefficients d'activité thermodynamique W1 et W2 en fonction de la de la stœchiométrie x de la couche mince de Li_xCoO₂.



Figure 4.10 – Évolution du coefficient de diffusion du lithium à dilution infinie D_{Li} en fonction de la de la stœchiométrie x de la couche mince de Li_xCoO₂.

Il est important de noter que lors d'une délithiation biphasée, comme dans le cas de Li_yFePO₄, on définit les espèces lithium neutre et sites vacants comme un mélange des deux espèces qui tend vers l'idéalité lorsque l'une se retrouve infiniment diluée dans l'autre (y proche de 0 ou 1). Dans le cas d'une délithiation monophasée, le lithium neutre est considéré de plus en plus dilué dans une matrice de sites libres. Dans cette étude, la délithiation des couches minces de Li_xCoO₂ passe par un domaine biphasé pour x compris entre 0,75 et 0,93, caractérisé par la cohabitation de deux phases hexagonales I et II. Nous avons vu dans le chapitre 1 que les paramètres de maille de la phase I étaient constants dans cet intervalle, alors que ceux de la phase II évoluaient (augmentation du paramètre c avec la délithiation, due à l'interaction entre deux groupes anioniques CoO₆) [33, 34]. Nous pouvons alors faire l'hypothèse que la phase I se transforme progressivement en phase II et que le lithium se désinsère principalement de cette deuxième phase, faisant augmenter l'espace interlamellaire. Cette hypothèse nous permet donc de choisir l'équation (4.12) pour calculer le facteur thermodynamique tout au long de la lithiation de l'électrode, en considérant que la diffusion du lithium se fait dans un domaine monophasé. Ceci est notamment confirmé par une évolution non nulle du potentiel d'équilibre lors des mesures GITT sur le plateau.

Ainsi, la figure 4.10 représente l'évolution du coefficient de diffusion du lithium à dilution infinie D_{Li} dans la couche mince de Li_xCoO₂ tel que défini par l'équation (4.11). On remarque alors que la normalisation de \tilde{D} par le coefficient thermodynamique W "redresse" fortement le coefficient de diffusion, qui s'avère quasiment constant pour x variant de 0,5 à 1, ce qui est satisfaisant sur le plan théorique. On note cependant une faible augmentation de D_{Li} de $1, 5 \times 10^{-11}$ à environ 4×10^{-11} cm².s⁻¹ lorsque x varie de 0,5 à 0,8, puis une stabilisation autour de $4, 5 \times 10^{-11}$ cm².s⁻¹ jusqu'à x = 1. Ce résultat nous permet d'affirmer que les variations du coefficient de diffusion apparent (\tilde{D}) sont principalement dues à l'activité du lithium dans la couche de LiCoO₂ qui diminue d'environ un ordre de grandeur lorsque les deux phases hexagonales cohabitent (0, 75 < x < 0, 93).

4.2.2.2 Comparaison des différents systèmes étudiés

Les mesures GITT ont été réalisées sur les trois autres systèmes (B, C et D) explicités en début de chapitre, afin d'étudier l'influence de l'interface $LiCoO_2/LiPON$ sur les processus de diffusion du lithium dans l'électrode positive. Les conditions de l'analyse ont été les mêmes pour tous les systèmes, à savoir une charge complète du système avec un courant équivalent à un coefficient CA de C/10 (après le premier cycle de formation représenté en figure 4.4) suivi d'une décharge GITT composée d'une cinquantaine d'impulsions de courant (-C/25) de 30 minutes et de temps de relaxation d'une heure. Les courbes de potentiels thermodynamiques mesurés après chaque étape de relaxation sont comparés sur la figure 4.11.

Il est important de noter que les résultats discutés dans le cadre de la microbatterie (système D) ont été obtenus avec des cellules dont la surface est plus petite que celle des trois systèmes liquides. En effet, plusieurs problèmes ont été observés lors du cyclage de microbatteries avec une surface active de 2,9 cm², dont un nombre important de courts-circuits. L'architecture *ESTAR* a donc été adoptée pour ce système ($S = 1,04 \text{ cm}^2$) et les courants de charge et décharge GITT ont été adaptés pour travailler avec les mêmes densités de courant.



Figure 4.11 – Évolution du potentiel thermodynamique des quatre systèmes A, B, C et D, en fonction de la de la stœchiométrie x de la couche mince de Li_xCoO₂.

Alors que la courbe de potentiel thermodynamique du système B (fine couche de LiPON déposée sur $LiCoO_2$) s'avère parfaitement identique avec celle du système de référence (système A). Certains ajustements ont dû être faits sur les systèmes C (couche épaisse de LiPON déposée sur $LiCoO_2$) et D (microbatterie tout solide).

Tout d'abord, nous avons précédemment noté une forte polarisation du système C (environ 30 mV contre 5 mV pour le système A) due à la présence de la couche de LiPON et de l'électrolyte liquide (figure 4.4). Alors que l'étape de charge du système effectuée avant la décharge GITT a été limitée en potentiel à 4,2 V vs. Li⁺/Li, cette valeur est atteinte plus rapidement par le système C que par les autres systèmes, du fait de sa polarisation. L'étape de charge n'est donc pas complètement réalisée, et on peut considérer que la stœchiométrie x dans Li_xCoO₂ n'atteint pas la valeur attendue de 0,5. Ainsi, en fixant la stœchiométrie initiale de la décharge GITT à 0,53, nous retrouvons une courbe de potentiel thermodynamique du système C parfaitement superposée à celles des deux autres systèmes liquides.

Dans le cas de la microbatterie, la courbe a haut potentiel est semblable à celles obtenue avec le système de référence, malgré une polarisation de 15 mV environ. Nous considérerons donc que la stœchiométrie initiale de l'électrode positive est bien $Li_{0.5}CoO_2$. Nous avons pu cependant observer un phénomène particulier lors des analyses GITT, en charge ou en décharge. Alors que les trois systèmes en cellule liquide ont bien besoin de la cinquantaine d'impulsions paramétrées pour atteindre les charges ou décharges complètes, les microbatteries nécessitent plus d'impulsions en charge (environ 65) et se déchargent plus rapidement (après environ 35 impulsions).

Bien que nous n'ayons pas d'explication définitive à ce phénomène, nous avons cependant remarqué que lors de la charge GITT d'une microbatterie, le potentiel atteint par la cellule après deux impulsions consécutives pouvait légèrement diminuer, alors que l'on s'attend à une augmentation constante du potentiel après chaque impulsion de courant. Ceci est particulièrement visible sur le plateau à 3,9 V vs. Li⁺/Li, où la variation de potentiel est faible. Dans l'exemple donné en figure 4.12, le potentiel de la cellule atteint à l'issue de la quinzième impulsion (en rouge) est inférieur au potentiel atteint après l'impulsion précédente.



Figure 4.12 – Exemple de 5 impulsions consécutives pendant la charge GITT d'une microbatterie tout solide (système D).

Bien que cette diminution de potentiel soit très faible (de l'ordre de 0,1 mV), la présence de plusieurs impulsions semblables peut augmenter sensiblement le nombre d'étapes nécessaires à la charge complète de la cellule. Nous pensons alors que de faibles fuites électroniques dans la microbatterie peuvent "ralentir" la charge de la cellule et "accélérer" sa décharge, mais n'ont un effet notable qu'à très faible courant (C/25) étant donné que les différents cycles effectués à C/10 se sont déroulés comme attendu (charges/décharges réalisées en 10 heures environ).

Par conséquent, nous fixerons l'intervalle de stœchiométrie de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ pour le système D entre 0,5 et 0,93, ce qui permet d'aligner correctement la courbe de potentiel thermodynamique avec les trois autres systèmes jusqu'à $x \approx 0,75$ (figure 4.11). Notons que tout se passe comme si une partie de la couche de LiCoO_2 devenait inactive au-delà de x = 0,75. Nous gardons donc à l'esprit que les valeurs de coefficient de diffusion calculées à partir de ce point peuvent s'accompagner d'une erreur importante, ne connaissant pas la valeur réelle de x.

La figure 4.13 compare ainsi les coefficients de diffusion apparents \tilde{D} des trois systèmes comportant une couche de LiPON fine ou épaisse avec le système de référence. Les valeurs moyennes calculées sur le domaine monophasé (0, 5 < x < 0, 75) et sur le domaine biphasé $(x \approx 0, 9)$ sont comparées dans l'encadré. D'un point de vue global, les quatre courbes ont des allures parfaitement similaires :

- Sur le domaine monophasé (0, 5 < x < 0, 75), \tilde{D} est constant et environ égal à $4, 5 \times 10^{-10}$ cm².s⁻¹. Les valeurs moyennes calculées pour les systèmes B et D sont légèrement inférieures à celles calculées pour les systèmes A et C, mais cette différence peut être considérée comme négligeable car inférieur aux écart-types calculés.
- Sur le domaine biphasé (0, 75 < x < 0, 9), les coefficients de diffusion apparents diminuent fortement pour les quatre systèmes, qui peuvent cependant être séparés en deux groupes. Alors que pour les systèmes contenant peu ou pas de LiPON (systèmes A et B), la valeur moyenne de \tilde{D} est d'environ $1, 1 \times 10^{-10}$ cm².s⁻¹, tandis que les systèmes contenant une couche de LiPON épaisse (systèmes C et D) ont un coefficient de diffusion moyen beaucoup plus faible, d'environ $2, 7 \times 10^{-11}$ cm².s⁻¹
- Pour $x > 0, 9, \tilde{D}$ réaugmente fortement lors du retour de Li_xCoO₂ à un domaine monophasé.



Figure 4.13 – Évolution du coefficient de diffusion apparent des quatre systèmes A, B, C et D avec la stœchiométrie x de la couche mince de Li_xCoO₂. Encadré : moyennes calculées sur les domaines monophasé (x < 0,75) et biphasé ($x \approx 0,9$).

Ces résultats nous permettent donc d'affirmer que la nature de l'interface LCO/électrolyte n'a pas d'influence sur le coefficient de diffusion apparent du lithium dans la couche mince de LCO. Ce résultat attendu valide donc la méthodologie employée ainsi que plusieurs hypothèses du modèle utilisé (transport ionique non limitant dans l'électrolyte et réactions de transfert de charges rapides).

Pour aller plus loin, les comparaisons des coefficients thermodynamiques (W) et des coefficients de diffusion à dilution infinie du lithium dans la couche de LCO (D_{Li}) sont représentées sur les figures 4.14 et 4.15. On remarque alors que les coefficients W sont très semblables pour les trois systèmes en cellule liquide, quelle que soit l'épaisseur de LiPON déposée sur la couche de LCO (figure 4.14). Bien que l'allure du coefficient W pour la microbatterie soit semblable, on note une diminution des valeurs calculées d'environ 30% par rapport aux trois autres systèmes. La variation des courbes pour x proche de 0,5 peut être attribuée aux transitions entre les phases hexagonale et monoclinique [34].

Après correction du coefficient de diffusion apparent par le facteur thermodynamique, nous remarquons également que les trois systèmes A, B et C ont des coefficients d'auto-diffusion du lithium très similaires. Dans le domaine monophasé, les trois systèmes augmentent légèrement d'un facteur 3 environ, mais alors que le système A semblait se stabiliser autour de $4, 5 \times 10^{-11}$ cm².s⁻¹, à partir de $x \approx 0, 8$, on peut remarquer qu'il diminue dans cette même zone avec l'ajout d'une couche de LiPON. De fortes variations de D_{Li} sont observées sur le système D. Alors que les valeurs calculées pour x < 0, 75 sont cohérentes avec les autres systèmes étudiés, on note une forte augmentation suivie d'une chute de D_{Li} au-delà. Au vu des problèmes rencontrés sur ce système et des erreurs qu'ils peuvent apporter (notamment sur la stœchiométrie réelle de LCO pour x > 0, 75), nous pensons que ces fluctuations sont des artefacts liés à la mesure GITT.

Malgré ces résultats, l'analyse GITT a montré quelques limites concernant l'étude de microbatteries tout solide, et des mesures supplémentaires doivent être faites pour affiner les résultats présentés.



Figure 4.14 – Évolution du coefficient thermodynamique W pour les quatre systèmes A, B, C et D avec la stœchiométrie x de la couche mince de Li_xCoO₂. La ligne noire représente l'allure de la courbe pour le système de référence A.



Figure 4.15 – Évolution du coefficient d'auto-diffusion D_{Li} pour les quatre systèmes A, B, C et D avec la stœchiométrie x de la couche mince de Li_xCoO₂. La ligne noire représente l'allure de la courbe pour le système de référence A.

4.3 Influence du taux de lithiation sur la résistance de transfert de charge

4.3.1 Le phénomène de transfert de charges à l'interface LCO/électrolyte

Pour tout accumulateur électrochimique au lithium, la réaction de transfert de charges électriques à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode positive (caractérisé notamment par la réaction d'oxydo-réduction donnée en équation (1.1)) est associée à l'intercalation et la désintercalation des ions Li⁺. À l'équilibre, la distribution des charges à l'interface sera différente de celles au cœur des matériaux d'électrolyte et d'électrode positive.

Le transfert de charges donne ainsi lieu à une contribution en impédance correspondant à une résistance, notée R_{tc} , en parallèle avec une capacité de "double-couche" (*cf.* Circuit de Randles, Annexe B). Dans le cadre d'une interface $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ /électrolyte, cette résistance de transfert de charges varie avec le taux d'ions lithium dans LCO et peut être calculée à partir de la densité de courant d'échange i_{0+} (définie à partir de l'équation de Butler-Volmer) [103] :

$$R_{tc} = \frac{RT}{F.i_{0+}} \tag{4.14}$$

avec

$$i_{0+} = F \ k_{0+}^{app} \ (c_{+max} - c_{+})^{\alpha_{a+}} \ (c_{+})^{\alpha_{c+}}$$
(4.15)

Avec :

• R_{tc} : résistance de transfert de charges à l'interface LiCoO₂/électrolyte (Ω .m²)

 $\circ~R:$ constante universelle des gaz parfaits $(R\approx 8,314~{\rm J.mol}^{-1}.{\rm K}^{-1})$

 \circ T : température (K)

• F: constante de Faraday ($F \approx 96485 \text{ A.s.mol}^{-1}$)

 $\circ~i_{0+}$: densité de courant d'échange à l'interface $({\rm A.m^{-2}})$

 $\circ k_{0+}^{app}$: constante cinétique apparente du transfert de charges à l'interface positive (m.s⁻¹)

• c_+ et c_{+max} : concentrations réelle et maximale en ions Li⁺ dans LiCoO₂ (mol.m⁻³)

• α_{a+} et α_{c+} : coefficients de transfert de charges anodiques et cathodiques ($\alpha_{a+} + \alpha_{c+} = 1$)

En considérant l'équation (4.8) donnant la relation entre la concentration en lithium dans $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ et sa stœchiométrie x et en assumant que $\alpha_{a+} = \alpha_{c+} = 0, 5$, on obtient :

$$R_{tc} = \frac{K}{\sqrt{x}\sqrt{1-x}} \qquad \text{avec} \qquad K = \frac{RT \ V_M}{F^2 \ k_{0+}^{app}} \tag{4.16}$$

Lors des différentes analyses GITT présentées précédemment, des spectres d'impédance des différents systèmes ont été obtenus après chaque impulsion (après l'étape de relaxation). Après extraction de la résistance de transfert de charge pour chaque valeur de x, l'équation (4.16) nous permet de déterminer expérimentalement la constante k_{0+}^{app} , et d'étudier ainsi l'influence de l'interface LCO/LiPON sur la cinétique du transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte.

4.3.2 Cas des systèmes A et B : LiCoO₂ seul ou avec une fine couche de LiPON

Pour commencer, la figure 4.16 présente les spectres d'impédance obtenus à différents états de charge du système A ($LiCoO_2$ /électrolyte liquide/Lithium) ainsi que la méthode appliquée pour déterminer l'évolution de la résistance de transfert de charges avec le taux de lithiation de l'électrode positive.



Figure 4.16 – Système A : évolution des spectres EIS avec le taux d'intercalation du lithium dans $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ (a), différence des spectres entre x et x = 0, 5 (b) et détermination de δR_{tc} pour x = 0, 7 (c).

Les spectres EIS peuvent être découpés en plusieurs parties (figure 4.16a) :

- À très haute fréquence, l'écart entre l'axe des imaginaires et le spectre EIS est caractéristique de la résistance de la connectique utilisée lors de la mesure (câbles, pointes à ressorts de la cellule liquide) ainsi que de la résistance de l'électrolyte liquide.
- Un premier demi-cercle est observé avec une fréquence caractéristique de 2 kHz. Ceci peut être attribué à la SEI se formant à la surface du lithium en contact avec l'électrolyte liquide [10, 105]. Ceci a notamment pu être confirmé par des mesures d'impédance sur des demi-piles Li/électrolyte liquide/Li.
- \circ Une deuxième boucle est observée à moyenne fréquence (entre 10 et 60 Hz) et augmente sensiblement lorsque x augmente de 0,5 à 1. Deux phénomènes sont généralement attribués à cette contribution : le transfert de charges entre la couche de LCO et l'électrolyte liquide, ainsi que la formation potentielle d'une couche de passivation à l'interface.
- Enfin, le spectre se poursuit à basse fréquence par une remontée oblique, caractéristique des phénomènes de diffusion du lithium dans l'électrolyte et l'électrode positive (*cf.* annexe B).

Alors que cette étude se concentre sur les phénomènes de transfert de charges à l'interface LCO/électrolyte seulement, on remarque que les spectres EIS comportent de nombreuses contributions. Certaines d'entre elles sont cependant indépendantes du taux de lithiation de l'électrode positive, comme la contribution liée à l'électrolyte liquide, ou bien celle liée à l'interface lithium/électrolyte. Pour simplifier l'analyse des spectres, et se concentrer sur les contributions variant avec x, le spectre initial (obtenu pour x = 0, 5) est soustrait aux différents spectres obtenus pour x variant jusqu'à 1 (figure 4.16b).

Les spectres obtenus sont alors caractérisés par une boucle principale dont la fréquence caractéristique est de plusieurs dizaines de Hz qui varie fortement avec x. Celle-ci est attribuée au transfert de charges à l'interface LCO/LiPO. Elle est suivie d'une deuxième boucle plus réduite et d'une retombée quasi verticale à basse fréquence qui sont attribuées aux processus diffusionnels. Ainsi, pour chaque spectre, un demi-cercle peut être modélisé sous la courbe dont un exemple pour x = 0,70est donné en figure 4.16c. Le diamètre de ce demi-cercle correspond à l'évolution de la résistance de transfert de charge entre x = 0,5 et x = 0,70, notée ΔR_{tc} . Cette valeur de ΔR_{tc} est ensuite ajoutée à la valeur de R_{tc} obtenue après modélisation du spectre mesuré pour x = 0,5 (environ 11 Ω .cm²) ce qui permet de représenter l'évolution de la résistance de transfert de charges avec la stœchiométrie de LiCoO₂. Les résultats obtenus seront discutés ultérieurement.

La même démarche a été utilisée pour traiter les spectres d'impédance obtenus lors de la décharge GITT du système B (LiCoO₂/LiPON fin/électrolyte liquide/Lithium), représentés sur la figure 4.17a. On remarque en premier lieu que les spectres sont très semblables à ceux mesurés avec le système dépourvu de LiPON :

- La partie haute fréquence du spectre est indépendante du taux de l'électrode, et caractéristique des contributions liées à l'électrolyte liquide, et l'interface entre le lithium métallique et l'électrolyte liquide. La contribution du LiPON, habituellement présente à très haute fréquence (60-70 kHz selon le chapitre 2), n'est ici pas décelée. Ceci est dû à la très faible épaisseur de LiPON déposée qui donne une résistance théorique de l'ordre de 2 Ω .cm² (d'après les facteurs géométriques et les valeurs de conductivité ionique déterminée dans le chapitre 2), négligeable devant les résistances mesurées ici.
- Nous retrouvons la deuxième boucle à moyenne fréquence (30-60 Hz) caractéristique de la résistance de transfert de charges entre l'électrode positive et l'électrolyte. Au vu des observations MEB présentées (figure 4.3a), il est possible que la fine couche de LiPON ne couvre pas totalement la surface du LCO, et que certaines aiguilles "traversent" la couche de LiPON, se retrouvant directement au contact de l'électrolyte liquide. Le transfert de charges effectif peut donc être le résultat d'un moyennage entre les transferts de charges au niveau des deux types d'interface.
- La partie basse fréquence des spectres est caractérisée par une pente oblique, due à l'évolution de la diffusion du lithium dans l'électrode positive.



Figure 4.17 – Système B : évolution des spectres EIS avec le taux d'intercalation du lithium dans $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ (a), différence des spectres entre x et x = 0, 5 (b) et détermination de δR_{tc} pour x = 0, 7 (c).

Lorsque l'on soustrait le spectre initial aux spectres suivants, on obtient un spectre d'impédance composé seulement du demi-cercle caractéristique du transfert de charges entre le LCO et l'électrolyte ainsi que la chute verticale due aux processus de diffusion (figure 4.17b). Ainsi, l'évolution de la résistance de transfert de charges a pu être mesurée pour chaque spectre en modélisant un demi-cercle sous la boucle obtenue, dont un exemple est donné en figure 4.17c. Ainsi les valeurs obtenues de ΔR_{tc} sont ajoutées à la résistance de transfert de charges initiale estimée à environ 20 Ω .cm² par modélisation du spectre global.

L'évolution des résistances de transferts de charge (normalisées par la surface active des systèmes) ainsi déterminées pour les systèmes A et B est représentée sur la figure 4.18. On remarque premièrement que R_{tc} est globalement plus importante (d'un facteur 2) dans le cas d'une interface LCO/LiPON que pour une interface LCO/liquide. De plus, les points expérimentaux ont été modélisés avec l'équation (4.16) (courbes en traits pleins sur la figure 4.18). On constate que les résistances extraites suivent bien l'allure attendue, les points expérimentaux étant bien corrélés avec les courbes théoriques. Ces modélisations permettent d'obtenir des valeurs du coefficient K de 5,5 et 11,1 Ω .cm² pour les systèmes A et B respectivement. Cela nous permet de calculer la valeur de la constante cinétique de transfert de charges k_{0+}^{app} pour chaque système, à savoir 9,5 × 10⁻⁹ m.s⁻¹ pour l'interface LCO/liquide, et 4,7 × 10⁻⁹ m.s⁻¹ dans le cas de l'interface LCO/LiPON fin.



Figure 4.18 – Evolution de la résistance de charge avec la stœchiométrie de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ pour les systèmes A et B. Les courbes en traits pleins correspondent à la modélisation des points expérimentaux avec l'équation (4.16).

Dans le cas du système de référence, la constante cinétique apparente permet de calculer une densité de courant d'échange i_{0+} d'environ $2 \pm 0,6$ mA.cm⁻² (pour x = 0,7). Ceci est légèrement plus élevé que ce qui a pu être calculé dans le cas de particules isolées (0,8 mA.cm⁻² d'après [140]). À notre connaissance, aucune étude n'a été faite sur des systèmes semblables, permettant de comparer nos résultats.

La comparaison des systèmes A et B montre cependant que l'ajout d'une fine couche de LiPON sur la couche de LiCoO₂ semble être à l'origine d'une diminution de la cinétique du processus de transfert de charges à l'interface entre les deux matériaux, mais ceci doit être confirmé par les analyses effectuées sur les systèmes comportant une couche de LiPON plus épaisse.

4.3.3 Cas des systèmes C et D avec une couche de LiPON épaisse en cellule liquide ou tout-solide

L'analyse des spectres EIS pour les systèmes C et D, où l'épaisseur de LiPON est épaisse est plus compliquée. Par exemple, l'évolution des spectres d'impédance lors de l'intercalation du lithium est donnée en figure 4.19a. Deux boucles A et B d'importances égales peuvent être observées. La boucle A varie peu avec la stœchiométrie de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$, et sa fréquence caractéristique élevée (80 kHz) nous permet d'attribuer ce demi-cercle à la couche de LiPON. La boucle B varie de façon plus importante avec x. Comme précédemment, nous y retrouvons les contributions caractéristiques des transferts de charge entre l'électrode négative et l'électrolyte liquide (avec une fréquence caractéristique de 2kHz) et le transfert de charges entre LiCoO₂ et le LiPON (à environ 150 Hz). Contrairement au système B, on considère ici que la couche épaisse de LiPON recouvre entièrement l'électrode positive et qu'aucune interface LCO/électrolyte liquide ponctuelle n'est présente. Mais il est désormais obligatoire de considérer une nouvelle contribution caractéristique des processus d'échange ionique entre la couche de LiPON et l'électrolyte liquide. Cette contribution supplémentaire permet ainsi de modéliser correctement la boucle B. La figure 4.19b présente la modélisation du spectre obtenu en début de lithiation $(x \approx 0, 5)$ à partir du circuit équivalent explicité ci-dessus. Cette modélisation est conforme aux points expérimentaux et permet d'estimer la résistance de transfert de charges pour cette stœchiométrie de Li_{0.5}CoO₂ à environ 113 Ω .cm². L'évolution de R_{tc} avec la stœchiométrie de Li_xCoO₂ a ensuite été déterminée comme pour les deux systèmes précédents, en soustrayant ce premier spectre aux suivant, ce qui élimine les contributions indépendantes de l'état de charge du système.



Figure 4.19 – (a) Evolution des spectres EIS du système C avec la stœchiométrie de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ et (b) modélisation du premier spectre (x = 0.5) avec le circuit équivalent représenté.

Dans le cas de la microbatterie tout solide (système D), les spectres EIS sont également composés de deux boucles principales, notés A et B (figure 4.20a). Pour interpréter les différentes contributions (figure 4.20b), nous nous sommes basés sur l'étude de Fabre *et al.* qui obtiennent des spectres semblables [103]. La boucle A, prépondérante, contient les contributions dues à la couche de LiPON et à l'interface formée avec le lithium métallique. La boucle B, plus faible, correspond aux processus de transfert de charge entre le LiPON et LiCoO₂. En théorie, la boucle A est indépendante du taux de lithiation de l'électrode positive. On remarque cependant une faible évolution "aléatoire" de la boucle A avec la stœchiométrie de Li_xCoO₂. Cette variation peut être due à différents paramètres, comme la formation d'une couche d'interphase entre le lithium et le LiPON et/ou des variations de température pendant la mesure. Ceci rend l'étude de l'évolution de R_{tc} d'autant plus compliquée, ces variations pouvant parasiter la boucle B, qui nous intéresse ici.

De plus, on remarque que le diamètre de cette deuxième boucle évolue très peu avec x. Il n'est donc pas possible d'utiliser la méthode précédente : la soustraction de deux spectres s'avère non exploitable (quasi-nulle) aux fréquences étudiées. À noter également que les erreurs de mesure observées lors des mesures GITT de ce système peuvent avoir également une influence sur l'évolution de R_{tc} mesurée ici : alors que R_{tc} varie essentiellement entre x = 0,9 et 1 pour les trois systèmes précédents, nous rapellons que nous avons ici limité la stœchiométrie de l'électrode à 0,93. Par conséquent, la résistance de transfert de charges R_{tc} sera extraite simplement à partir du diamètre de la boucle B, ce qui n'est pas aberrant en comparaison avec les valeurs de la littérature [103].



Figure 4.20 – (a) Evolution des spectres EIS du système D avec la stœchiométrie de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ et (b) modélisation du premier spectre (x = 0.5) avec le circuit équivalent représenté.

Les évolutions des résistances de transfert de charge ainsi mesurées sont représentées sur la figure 4.21. Alors qu'une augmentation de R_{tc} est bien visible dans le cas du système C, la résistance de transfert de charges mesurée dans le cas de la microbatterie semble constante lors de la décharge de la batterie. Mais ces mesures peuvent être faussées pour les différentes raisons évoquées précédemment. Quoi qu'il en soit, on remarque des résistances de transfert de charges nettement supérieures à l'interface LCO/LiPON, en comparaison avec l'interface LCO/liquide. Ceci confirme l'hypothèse d'un effet notable de l'interface solide/solide entre le LiPON et LiCoO₂ sur les processus de transfert de charges. La modélisation des points avec l'équation (4.16) permet ainsi d'estimer les constantes cinétiques k_{0+}^{app} à $9,3 \times 10^{-10}$ m.s⁻¹ pour le système C, et à $2,6 \times 10^{-9}$ m.s⁻¹ pour le système D.



Figure 4.21 – Evolution de la résistance de charge avec la stœchiométrie de Li_xCoO_2 pour les systèmes C et D.

Pour résumer ce travail, le tableau 4.3 compare les constantes cinétiques de transfert de charges des quatre systèmes étudiés. Outre l'observation d'une diminution de k_{0+}^{app} avec l'ajout d'une couche de LiPON sur Li_xCoO₂, nous avons calculé la valeur de la densité de courant d'échange à l'interface LiCoO₂/électrolyte (i_{0+}) d'après l'équation (4.15) pour une valeur de x de 0,7. Pour les trois systèmes mesurés en cellule liquide (A, B et C) on observe une diminution de cette densité de courant d'un facteur 10 environ. Les valeurs de k_{0+}^{app} et de i_{0+} obtenues dans le cadre de la microbatterie tout solide peuvent poser question. Elles sont en effet supérieures à celles mesurées avec le système C, malgré des interfaces LCO/LiPON *a priori* identiques. Ces différences peuvent être expliquées par les différents problèmes de mesure rencontrés avec la microbatteries, mais également par la présence d'une interface LiPON/liquide qui peut influencer l'analyse du système D. Malgré cette incertitude, on remarque que la densité de courant d'échange calculée pour le système D est de 0,58 mA.cm⁻², ce qui est du même ordre de grandeur que ce qui est proposé dans la littérature traitant de systèmes similaires ($\approx 0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$) [103, 141].

Système	Épaisseur de LiPON (µm)	k_{0+}^{app} (m.s ⁻¹)	$i_{0+} (\text{mA.cm}^{-2})$
А	0	$9,5 \times 10^{-9}$	2,14
В	0,1	$4,7 imes10^{-9}$	1,06
\mathbf{C}	3	$9,3 imes 10^{-10}$	0,21
D	3	$2,6\times 10^{-9}$	$0,\!58$

Tableau 4.3 – Constante cinétique du transfert de charge et densité de courant d'échange à l'interface (calculée pour x = 0, 7) pour les quatre systèmes étudiés.

Alors que les mesures GITT n'ont pas montré de différence majeure dans les coefficients de diffusion, nous avons observé ici que la présence d'une interface solide/solide entre le LiPON et $LiCoO_2$ a une influence notable sur les processus de transfert de charges (*a minima* une diminution d'un facteur 4 de la densité de courant d'échange), et donc de la résistance d'interface associée. Il peut alors être intéressant d'étudier la structure électronique des deux matériaux pour comprendre l'origine de ce phénomène.

4.4 Étude de l'interface LiCoO₂/LiPON par XPS

4.4.1 Analyses XPS post mortem de l'interface $LiCoO_2/LiPON$

Pour étudier la structure électronique des matériaux à l'interface $LiCoO_2/LiPON$, des analyses XPS ont été effectuées sur le système B composé d'une couche de $LiCoO_2$ de 6,3 µm d'épaisseur sur laquelle a été déposée une fine couche de LiPON (figure 4.1b). La faible épaisseur de LiPON permet ainsi d'effectuer des profils XPS en profondeur en alternant des mesures XPS avec des étapes d'abrasion GCIB.

Ces mesures ont été réalisées sur le système B à l'état initial, sans l'avoir monté en cellule liquide. Le profil a été obtenu par abrasion GCIB (2500 atomes, 20 keV, 5 nA, 4mm²) avec 5 étapes de 4 minutes suivi d'une dernière étape plus longue de 30 minutes. La figure 4.22a rapporte les compositions atomiques mesurées par XPS après chaque étape d'abrasion.



Figure 4.22 – Profil XPS de la composition atomique du système B à l'état initial (a) et représentation schématique de l'abrasion GCIB de l'échantillon (b).

On remarque ainsi que les compositions en phosphore et azote, propres à la couche de LiPON, diminuent progressivement avec l'abrasion GCIB. Ce résultat est attendu, étant donné que l'épaisseur de LiPON diminue au fur et à mesure que l'abrasion "creuse" la surface de l'échantillon. À l'inverse, la composition globale en cobalt augmente avec l'abrasion. On note cependant qu'après 50 minutes d'abrasion, l'échantillon analysé comporte encore une faible proportion de phosphore (environ 11 % atomiques) et d'azote (environ 3% atomiques). Ceci prouve que le profil effectué n'est pas suffisant pour abraser entièrement la couche de LiPON, probablement à cause de la rugosité de surface de l'échantillon (figure 4.22b). À noter également que le rendement d'abrasion par GCIB est généralement plus faible pour les oxydes de métaux de transition. Enfin, on remarque que la composition en lithium est relativement stable après quelques minutes d'abrasion (environ 22 \pm 1 at%), et que la composition en oxygène augmente globalement lorsque l'épaisseur sondée de la couche de LiCoO₂ augmente.

La structure électronique des différents éléments présents a ensuite été analysée. La figure 4.23 présente les spectres XPS obtenus pour les niveaux de cœur $\text{Co2p}_{3/2}$, O1s et N1s après 50 minutes d'abrasion GCIB. Le spectre P2p, non présenté, est conforme aux analyses XPS effectuées dans le

chapitre 2, et ne varie pas avec l'abrasion GCIB. Plusieurs observations peuvent être effectuées :

- Le spectre O1s peut être déconvolué avec trois singulets distincts (figure 4.23b). Le premier singulet à faible énergie de liaison (529,1 eV) correspond à des ions O²⁻ associés à un métal de transition [142]. On peut donc l'attribuer aux atomes d'oxygène présents dans LiCoO₂. Les deux autres singulets (à 531,2 et 533,3 eV) sont caractéristiques des atomes d'oxygène présents dans la couche de LiPON, comme étudié dans le chapitre 2.
- Le spectre N1s, caractéristique de la couche de LiPON, est semblable à ce qui a été préalablement étudié et peut être déconvolué avec les deux contributions N_1 et N_2 (397,4 et 398,9 eV respectivement) caractéristiques des différents environnements des atomes d'azote dans la couche de LiPON (figure 4.23c).
- Le spectre $\text{Co2p}_{3/2}$ peut être déconvolué en plusieurs contributions (figure 4.23a). Le pic principal est composé de trois contributions. Un premier pic a été largement explicités dans la littérature et peut être attribué à Co^{+III} (779,8 eV) caractéristiques de la structure du cobalt dans la couche de LiCoO₂ [47, 48, 143]. Un second pic à 782,4 eV est également visible. D'après la littérature, il peut être attribué à une structure de type Co_3O_4 [144] ou à des ions Co^{+IV} [47] sans pouvoir les dissocier par nos analyses. Ces deux pics sont associés à des pics "satellites" à 786,3 et 788,3 eV, caractéristiques d'un transfert de charge métal-ligand pendant le processus de photoémission [48], qui ne seront pas discutés par la suite.
- Une dernière contribution à faible énergie de liaison peut également être visible sur le spectre $Co2p_{3/2}$. Avec une énergie de liaison de 777,7 eV, elle peut être attribuée à des atomes de cobalt réduits, qui n'ont à notre connaissance pas été observés dans la littérature. On peut cependant citer l'étude de Lee *et al.* qui attribuent des contributions entre 777,1 et 778,7 eV à du cobalt métallique, dans le cadre de cobalt inséré dans des nanotubes de carbone [145]. Ne pouvant affirmer que cette contribution est caractéristique du cobalt métallique dans cette étude, nous l'appelleront par la suite Co_{red} .



Figure 4.23 – Spectres XPS des niveaux de cœur Co2p (a), O1s (b) et N1s (b) du système B à l'état initial, après abrasion GCIB (50min, 2500 atomes, 20 keV, 5nA, 4mm²).

L'évolution de la proportion relative de ces différentes contributions avec l'abrasion GCIB est reportée dans la figure 4.24. Pour l'azote, on note qu'hormis en extrême surface, où la contribution N_2 est plus importante (en accord avec le chapitre 2), les proportions relatives des deux environnements est très stable avec l'abrasion GCIB, les azotes N_1 représentant en moyenne 84% des spectres globaux. Dans le cas de l'oxygène, La proportion des contributions caractéristiques du LiPON diminue progressivement au profit des oxygènes dans LiCoO_2 . On remarque cependant qu'au bout de 50 minutes d'abrasion GCIB, la contribution O₁ du LiPON reste largement majoritaire et représente environ 77% du spectre global.

La figure 4.24a nous montre que lors des premières étapes d'abrasion, la contribution Co_{red} augmente au détriment des ions Co^{+III} . Au-delà de 15 minutes d'abrasion, la structure de LiCoO₂ est relativement stable avec environ 61% de Co^{+III} , 13% de "Co₃O₄" et 13% de cobalt réduit.



Figure 4.24 – Profil en profondeur des proportions relatives des différentes contributions observées sur les spectres XPS Co2p (a), O1s (b) et N1s (c) du système B à l'état initial. Abrasion GCIB (2500 atomes, 20 keV, 5nA, 4mm²).

La présence de cobalt sous forme réduite peut alors poser question. Afin de vérifier s'il ne s'agit pas d'un artefact de mesure, notamment dû aux étapes d'abrasion, un échantillon de LiCoO₂ sans couche de LiPON (Système A) a été analysé par XPS après plusieurs techniques d'abrasion d'énergies différentes : deux étapes d'abrasion monoatomiques (Ar⁺) de 1 et 2 keV d'énergie ont tout d'abord été effectuées pendant deux minutes suivies d'une étape d'abrasion GCIB de dix minutes (paramètres identiques au profil précédent). Les spectres XPS du niveau de cœur Co2p_{3/2} obtenus après chaque étape d'abrasion sont représentés sur la figure 4.25.



Figure 4.25 – Spectres XPS $\text{Co2p}_{3/2}$ d'une couche mince de LiCoO₂ après différentes étapes d'abrasion monoatomiques et GCIB.

Tous les spectres ainsi obtenus sont caractérisés par un pic principal comprenant les contributions Co^{+III} et " Co_3O_4 " dont les proportions relatives sont semblables à ce qui a été observé précédemment (environ 88% de Co^{+III} et 12% de "Co₃O₄"). La présence de pics satellites caractéristiques d'une structure Co_3O_4 peut trouver origine dans l'état de surface des couches-minces déposées. Le spectres Co2p enregistré à la surface des couches minces déposées est similaire à celui reporté pour $\text{Li}_x \text{Co}_{1-x} O$ (x < 0,2) [48, 144]. Dans ce cas, $\text{Li}_x \text{Co}_{1-x} O$ possède deux configurations de cobalt : Co^{2+} (spin-haut) et Co^{2+} (spin-bas). Ainsi la structure satellite des pic Co2p des couches-minces déposées possèdent une structure intermédiaire entre celles observées dans CoO (structure satellite intense vers 785 eV) et LiCoO₂ (structure satellite plus faible vers 790 eV). Cependant, bien que l'échantillon ait été abrasé avec des conditions très énergétiques, aucun spectre ne montre la présence d'une forme réduite de cobalt. Le seul effet notable de l'abrasion est un léger changement du pic satellite, causé par un changement local des distributions métal-ligand ainsi qu'un effet d'abrasion préférentielle. On observe alors une augmentation du pic satellite avec l'abrasion monoatomique, puis une diminution après l'étape d'abrasion GCIB. Ce résultat prouve que la contribution Co_{red} n'est pas due à l'abrasion du matériau pendant la mesure XPS, mais bien à la mise en contact du LiPON et de $LiCoO_2$.

Pour compléter ces mesures, un profil GCIB du système B beaucoup plus long ($8 \times 5 \min + 30 \times 10 \min$) et avec les mêmes conditions énergétiques a été effectué. L'évolution des spectres $\text{Co2p}_{3/2}$ avec l'abrasion de l'échantillon, ainsi que celle des proportions relatives des contributions Co^{+III} , " Co_3O_4 " et Co_{red} sont données en figure 4.26.



Figure 4.26 – Évolution des spectres $\text{Co2p}_{3/2}$ (a) et des proportions relatives des différentes contributions (b) avec l'abrasion GCIB (2500 atomes, 20 keV, 5nA, 4mm²).

Comme précédemment, les premiers spectres du cobalt montrent un épaulement à faible énergie de liaison (777,7 eV) caractéristique du cobalt réduit (spectres bleus sur la figure 4.26a). Mais au fur et à mesure que l'analyse XPS sonde le volume de la couche de LiCoO₂, cet épaulement semble diminuer et fini par être quasiment invisible. Ainsi, comme le montre la figure 4.26b, la proportion de cobalt réduit diminue avec la profondeur de la couche de LiCoO₂ au profit des ions Co^{+III} et représente moins de 2% du spectre global après 340 minutes d'abrasion GCIB. Ceci nous permet donc d'affirmer que l'interface LiCoO₂/LiPON a une influence notable sur la structure électronique du cobalt au voisinage de cette interface, mais pas au cœur de la couche. L'influence du taux de lithiation de la couche de LiCoO_2 sur la structure électronique de l'interface avec le LiPON a été également analysée. Pour ce faire, deux échantillons du système B ont été montés en cellule liquide et cyclés avec une densité de courant de 43 µA.cm⁻² (C/10). Le premier échantillon subit un premier cycle ce charge/décharge puis une seconde charge. L'accumulateur se retrouve à l'état chargé (électrode positive de stœchiométrie $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$). Le second échantillon subit deux cycles de charge/décharge complets. L'électrode positive a donc la stœchiométrie Li_1CoO_2 identique à l'état initial. Une fois les échantillons extraits des cellules liquides et nettoyés, leur profil XPS en profondeur est effectué avec les même conditions d'abrasion que précédemment (GCIB 2500 atomes, 20 keV, 5nA, 4mm²).

L'évolution des profils de composition chimique avec le cyclage est tout d'abord présentée en figure 4.27. On remarque ainsi que pour les deux échantillons, les teneurs en azote, phosphore et oxygène évoluent de façon similaire à ce qui a été observé à l'état initial (figure 4.22). Les différences majeures concernent principalement la composition en lithium et en cobalt. En effet, on remarque que lorsque la cellule est placée à un potentiel de 4,2V, la teneur en lithium chute fortement au fur et à mesure de l'abrasion GCIB (figure 4.27a). On peut alors penser que ceci est directement lié à la désinsertion du lithium du matériau d'électrode pendant le cyclage, qui se retrouve plus concentré à l'interface avec le LiPON qu'au cœur de l'électrode. Il en résulte une augmentation de la composition en cobalt plus importante dans ce cas que dans l'échantillon à l'état initial. Enfin, on peut remarquer que ce processus est réversible, puisque le profil de composition à 3,0 est très proche de celui observé à l'état initial.



Figure 4.27 – Profil XPS de la composition atomique du système B à 4,2 V (a) et 3,0 V (b). Abrasion GCIB (2500 atomes, 20 keV, 5nA, $4mm^2$).

L'analyse détaillée des différents spectres XPS a montré que la quasi-totalité des spectres caractéristiques des couches de LiPON et LiCoO₂ sont identiques à ceux observés à l'état initial (figure 4.23), pour x = 0,5 et x = 1. Seul le spectre N1s obtenu avec x = 0,5, présenté en figure 4.28a, montre une différence notable.

Contrairement à l'état initial et à l'état déchargé (figure 4.28b), caractérisés par les contributions N_1 et N_2 , le spectre N1s présente à cet état deux contributions supplémentaires. Une première contribution à faible énergie de liaison (395,9 eV) mais relativement large peut être attribuée à un mélange de différentes structures réduites comme Li₃N ou Co₃N [146, 147]. On note également la
présence d'une contribution à plus forte énergie de liaison (400,4 eV) caractéristique de structures de type NO_x . Cette dernière contribution ne représentant jamais plus de 3% du spectre global, elle ne sera pas discutée par la suite.



Figure 4.28 – Spectres XPS N1s du système B à (a) 4,2V (x = 0,5) et (b) 3,0V (x = 1) après 70 minutes d'abrasion GCIB (2500 atomes, 20 keV, 5nA, 4mm²).

L'évolution avec l'abrasion GCIB des proportions relatives des différentes contributions observées à 4,2V et 3,0V sont représentées sur les figures 4.29 et 4.30 respectivement. On peut donc remarquer dans un premier temps que les profils obtenus pour x = 1 sont sensiblement identiques à ceux obtenus à l'état initial (figure 4.24). Ceci montre une réversibilité de la modification de la structure des matériaux avec le cyclage.



Figure 4.29 – Proportions relatives des différentes contributions observées sur les spectres XPS Co2p (a), O1s (b) et N1s (c) du système B à 4,2V (x = 0, 5). Abrasion GCIB.



Figure 4.30 – Proportions relatives des différentes contributions observées sur les spectres XPS Co2p (a), O1s (b) et N1s (c) du système B à 3,0V (x = 1). Abrasion GCIB.

Dans le cas du cobalt, on note toujours la présence des contributions Co^{+III} et Co^{+IV} ou "Co₃O₄" mais après la désinsertion du lithium, la proportion de Co^{+IV} augmente significativement lorsque l'on s'éloigne de l'interface avec le LiPON. Ce résultat est en accord avec la littérature, Dupin *et al.* ayant notamment observé une oxydation partielle des ions Co^{+III} en ions Co^{+IV} lors de la désinsertion du lithium [47]. Nous avions noté dans le cas initial que la proportion de cobalt réduit Co_{red} augmentait au détriment des ions Co^{+III} . Après désinsertion du lithium, cette contribution semble diminuer et disparaître lorsque la proportion de Co^{+IV} augmente. On peut donc penser qu'une partie des ions Co^{+III} sont réduits à l'interface avec le LiPON, et que l'oxydation partielle de ces ions lors de la désinsertion du lithium limite cette réaction.

Les différentes contributions observées sur le spectre O1s sont également très impactées par la désinsertion du lithium. Alors que le cobalt est décelée par l'analyse XPS après seulement quelques minutes d'abrasion GCIB, la contribution O^{2-} caractéristique de l'oxygène dans LiCoO₂ n'apparaît qu'au bout d'une cinquantaine de minutes. Selon Dupin *et al.*, l'oxydation partielle du cobalt s'accompagne également d'une oxydation des ions O^{2-} en ions de type O^- [47]. Ces ions ont alors une énergie de liaison proche de celle des oxygènes O₁ observés dans la couche de LiPON (531,2 eV). Ce phénomène peut ainsi expliquer la chute de la contribution O₁ lorsque la contribution O^{2-} apparaît. On observe également une augmentation notable de la proportion des oxygènes O₂ dans la couche de LiPON après la désinsertion du lithium. On peut donc penser qu'une oxydation partielle de l'oxygène du LiPON a également lieu à l'interface LiCoO₂/LiPON lorsque le lithium se désinsère du matériau d'électrode positive.

Enfin, les contributions observées sur le spectre N1s nous montrent que le pic dont l'énergie de liaison est proche de celle de Li_3N n'apparaît qu'après une quarantaine de minutes d'abrasion GCIB, et au détriment de la contribution N_2 .

Une représentation schématique de l'interface $LiCoO_2/LiPON$ est ainsi proposée en figure 4.31 et résume les différentes observations effectuées dans le cadre de cette étude. Il est cependant important de prendre en compte le fait que c'est une proposition basée sur des hypothèses et que les résultats obtenus ne permettent pas d'affirmer avec certitude que ce mécanisme est réel.

Lorsqu'une couche mince de LiCoO₂, caractérisée par des cristallites sous formes d'aiguilles, n'est pas en contact avec le LiPON, sa structure est principalement composée d'ions Co^{+III} et O²⁻ (figure 4.31a). Une faible proportion de structures du type "Co₃O₄" est également présente. Lors du cyclage du matériau placé dans un électrolyte liquide, les ions Co^{+III} et O²⁻ sont partiellement oxydés avec la désintercalation des ions Li⁺.

Or, la mise en contact de LiCoO₂ avec une couche mince de LiPON est caractérisée par la mise à l'équilibre des potentiels électrochimiques des deux matériaux, comme démontré par Hausbrand *et al* [148]. Ceci se traduit par une redistribution des charges au niveau de l'interface et la formation d'une zone de charge d'espace (*i.e.* barrière de Schottky) : dans la couche de LCO, les électrons se concentrent à l'interface avec le LiPON ce qui est en accord avec ma réduction partielle du cobalt. En réaction, la couche de LiPON présente un enrichissement d'ions Li⁺ à l'interface (figure 4.31b). D'autres hypothèses peuvent être imaginées pour expliquer la réduction du cobalt, comme une réactivité directe entre le LiPON et LCO ou bien une réactivité de la surface de LCO dans le

plasma lors du dépôt du LiPON. Mais au vu des spectres XPS du LiPON cohérents avec les analyses du chapitre 2, et du faible impact de l'abrasion monoatomique (que l'on peut rapprocher d'un plasma) sur la couche de LCO dépourvue de LiPON (figure 4.25), ces hypothèses seront ici écartées.



Figure 4.31 – Représentation schématique de la structure de LiCoO₂ à l'état initial (a) et de l'interface LiCoO₂/LiPON à l'état déchargé (b) et chargé (c).

Lors du processus de désintercalation du lithium, la couche de LCO est partiellement oxydée, ce qui diminue la teneur du matériau en cobalt réduit. Mais le transport des ions lithium à travers l'interface peut également se traduire par une occupation des lacunes présentes dans la structure du LiPON. Cet enrichissement local en Li⁺ à proximité d'atomes d'azote et cobalt peut mener à la formation de structures de type Li₃N et/ou Co₃N qui a été notamment théorisée par Xue *et al.* [146] (figure 4.31c). Ces phénomènes propres au cyclage du système sont réversibles, tout du moins au cours des premiers cycles.

Nous avons précédemment montré que le dépôt d'une couche de LiPON sur l'électrode positive augmentait de façon notable la résistance de transfert de charges à l'interface LiCoO₂/électrolyte. Ceci peut être cohérent avec la présence de cobalt réduit à l'interface électrode/électrolyte. Pour confirmer ces hypothèses il peut être intéressant d'effectuer des analyses XPS semblables pour différents différents taux d'intercalations du lithium dans Li_xCoO_2 (x compris entre 0,5 et 1). Cela permettrait ainsi d'établir une réelle corrélation entre la résistance de transfert de charge et la présence de cobalt réduit à l'interface LiCoO₂/LiPON.

4.4.2 Dépôts et analyses XPS in situ de LiPON sur LiCoO₂

L'objectif de cette étude a été inspiré par les travaux Wenzel *et al.* [100]. En effet, comme décrit dans la section 1.4.3, les auteurs ont étudié l'interface entre un électrolyte solide (LLTO) et le lithium métallique en déposant une fine couche de lithium sur l'électrolyte directement dans le bâti XPS, avec le faisceau d'abrasion monoatomique. Une étude similaire est présentée ici, consistant à déposer *in situ* une fine couche de LiPON sur une couche mince de LiCoO₂ dans le bâti XPS, et d'analyser ensuite l'interface LiCoO₂/LiPON formée.

4.4.2.1 Protocole expérimental

Une représentation schématique du dispositif mis en place pour cette étude est présentée sur la figure 4.32. Les couches minces de LiPON ($3\mu m$) et LiCoO₂ ($7\mu m$) sont préalablement préparées sur deux substrats en silicium distincts avec les conditions de dépôt standards décrites au cours de cette thèse.

Des morceaux d'environ 1 cm² sont ensuite extraits de ces plaques et disposés, en boîte à gants, sur un porte-échantillon : l'échantillon de LiPON est placé à l'horizontale, et l'échantillon de LiCoO₂ à la verticale comme illustré sur la figure 4.32a. La première étape du protocole consiste donc à pulvériser l'échantillon de LiPON avec la source d'ions monoatomiques Ar^+ du spectromètre. Pour ce faire, un faisceau de 2 keV d'énergie avec un courant de 2 µA et sur une surface de 4 mm² a été utilisé, pendant une heure. Lorsque le faisceau atteint la couche mince de LiPON, les atomes présents à la surface sont éjectés, et vont se redéposer sur l'échantillon de LiCoO₂ disposé à côté.



Figure 4.32 – Principe du dépôt XPS in situ : (a) Abrasion de la surface du LiPON et redépôt sur l'échantillon de LiCoO₂; (b) Photographie du dispositif pendant le dépôt; (c) Analyse XPS de l'interface LiCoO₂/LiPON formée.

Lors de cette étape d'abrasion, nous avons pu observer la formation d'un plasma localisé au voisinage des échantillons (figure 4.32b). Le bâti XPS étant sous ultravide ($\approx 10^{-7}$ Pa), il n'est a priori pas possible d'observer de plasmas ioniques qui requièrent des pressions de l'ordre du millibar. Le phénomène observé est donc attribué à une élévation locale de la pression, favorisée par la géométrie du dispositif (angle entre les deux échantillons de LiPON et LiCoO₂). Dans cet environnement, les atomes ionisés peuvent ainsi former le plasma, dont la couleur rose est caractéristique d'un plasma d'ions Ar⁺.

Enfin, la deuxième étape du protocole consiste à sortir le bâti du spectromètre en valise de transfert, afin de récupérer l'échantillon de LiCoO₂ sur lequel la fine couche de LiPON a été déposée. L'interface créée peut ainsi être de nouveau placée dans le bâti XPS (à l'horizontale) pour analyses standard de la composition et des structures électroniques présentes (figure 4.32c). Le dépôt de LiPON réalisé sur la couche mince de LiCoO₂ s'apparente a une tache blanchâtre sous forme de "papillon" dont l'opacité décroît avec la distance avec le point d'impact de l'abrasion monoatomique, comme schématisé sur la figure 4.33. Ceci est caractéristique d'un gradient d'épaisseur du LiPON le long de ce dépôt.



Figure 4.33 – Représentation schématique du dépôt *in situ* de LiPON sur l'échantillon de LiCoO₂ et des 13 points de mesures XPS sélectionnés.

Cette configuration a donc permis d'analyser par XPS la structure électronique des deux matériaux lorsque l'épaisseur du LiPON évolue de quelques Å à quelques nm. Ainsi, treize points de mesures XPS ont été sélectionnés, représentés sur la figure 4.33. Après les différentes analyses XPS, des mesures MEB et AFM (Microscope à Force Atomique) ont également été effectuées afin de caractériser la morphologie de l'interface, l'épaisseur de LiPON déposée et la rugosité des dépôts.

4.4.2.2 Premiers résultats et discussions

Les résultats MEB et AFM avec ou sans dépôt de LiPON sont comparés sur la figure 4.34. Ils ont notamment confirmé le gradient d'épaisseur du LiPON le long de la tache déposée. La surface du LiCoO₂ sans dépôt de LiPON est caractérisée par une rugosité notable, due notamment à la structure colonnaire du matériau hôte, donnant ainsi des cristallites sous forme d'aiguilles (figure 4.34a). Les analyses AFM ont notamment permis d'estimer une variation de la rugosité entre 100 et 200 nm (figure 4.34c).



Figure 4.34 – Comparaison de la surface de $LiCoO_2$ analysée par MEB et AFM sans (a et c) et avec (b et d) dépôt *in situ* de LiPON.

Sur la partie du dépôt où le LiPON est le plus épais, les analyses MEB montrent un "enrobage" de ces aiguilles par le matériau amorphe, mais qui ne permettent malheureusement pas de quantifier avec précision l'épaisseur de LiPON déposée (figure 4.34b). On peut néanmoins penser que la couche de LiPON est de l'ordre de quelques 10-20 nm d'épaisseur. L'analyse AFM montre également que la rugosité de la surface après dépôt *in situ* est légèrement différente de celle discutée précédemment, de l'ordre de \pm 50 nm, ce qui est cohérent avec une épaisseur de LiPON déposée très faible (figure 4.34d).

La figure 4.35 présente les spectres XPS des différents niveaux de cœur (Li1s, Co2p, O1s, N1s et P2p) pour trois positions caractéristiques sur les treize analysées. La position n°1 correspond au point où le LiPON est le plus épais tandis que la position n°13 correspond au point analysé le plus éloigné du cœur de la tache. La position n°4 correspond à un point intermédiaire entre ces deux positions (voir schéma sur la figure 4.35).

L'analyse qualitative de ces spectres XPS nous permet d'effectuer plusieurs observations :

- Les spectres Co2p et Li1s (sur lequel la bande Co3p est également visible) ne montrent aucune présence de cobalt sur le point n°1. Ceci confirme bien que le dépôt de LiPON effectué a une épaisseur maximale supérieure à 10nm (profondeur d'analyse XPS).
- Le spectre Li1s comporte deux contributions : un premier singulet à 55,5 eV, caractéristique de l'environnement du lithium dans la structure phosphate du LiPON, et un singulet à plus basse énergie de liaison ($\approx 53 \text{ eV}$) caractéristique de la structure Li_xCoO₂.
- Le spectre $\text{Co2p}_{3/2}$ comporte un pic principal, à 779,3 eV, ainsi qu'un pic satellite autour de 789 eV, caractéristiques des structures Co^{+III} et Co^{+IV} (ou "Co₃O₄") présentes dans la couche de LiCoO₂. Pour la position n°4, un épaulement du spectre à 777,7 eV associé à la réduction partielle du cobalt est visible, mais il reste très faible lorsque l'épaisseur du LiPON est quasi nulle (position n°13). Cette réduction partielle du cobalt à l'interface LiPON/LCO est cohérente avec les résultats discutés précédemment. On note également que la forme du pic satellite est caractéristique du mélange $\text{Co}^{+III}/\text{Co}^{+IV}$ dans la couche.
- Le niveau de cœur N1s est caractérisé par les deux structures N_1 et N_2 (à 397,2 et 398,6 eV respectivement), comme explicité dans le chapitre 2. Malgré la faible intensité du spectre sur la position n°13, on remarque que le singulet N_2 est majoritaire lorsque l'épaisseur du LiPON est très faible, et diminue progressivement quand elle augmente.
- \circ Le spectre P2p est semblable à ceux observés dans l'étude de la structure du LiPON, avec plusieurs doublets caractéristiques de la structure phosphate (132,7 eV et 133,7 eV). Comme pour le spectre N1s, une modification de l'environnement du phosphore avec l'épaisseur de LiPON peut être décelée, caractérisée par un décalage notable du spectre vers les hautes énergies de liaison. Ce décalage pourrait également être lié à un changement des dipôles de surface lors du dépôt d'un matériau isolant sur un matériau conducteur comme LiCoO₂.
- Plusieurs contributions sont observées sur le niveau de cœur O1s. À faible énergie de liaison (528,9 eV), un premier singulet caractéristique des ions O²⁻ dans la structure de LiCoO₂ est présent sur les spectres des positions n°4 et 13. Le spectre O1s contient également les contributions relatives à la couche de LiPON, avec deux singulets notables à 531,1 et 532,4 eV (*cf.* section 2.3.2).

De façon générale, l'intensité des spectres P2p et N1s et des pics relatifs au LiPON dans les spectres Li1s et O1s diminuent fortement lorsque l'on passe du point n°1 au point n°13, ce qui est cohérent avec une diminution de l'épaisseur du dépôt de LiPON.



Figure 4.35 – Spectres XPS des niveaux de cœur Li1s, $\text{Co2p}_{3/2}$, O1s, N1s et P2p après dépôt *in* situ de LiPON sur LiCoO₂, pour les trois points représentés.

Cette étude a donc permis de mettre en évidence les mêmes processus d'oxydo-réduction partiels qui ont lieu spontanément lors du dépôt de LiPON sur une couche de LiCoO₂, sans avoir besoin d'abraser la surface du matériau (gradient d'épaisseur de la couche de LiPON). Pour compléter cette manipulation, un couplage avec la spectroscopie d'impédance électrochimique peut être imaginé après un dépôt d'un contact métallique local sur la couche de LiPON. Pour cela, un dépôt de titane par sonde ionique localisée (FIB, *Focused Ion Beam*) peut être envisagé. Mais il est important de réussir à déposer une couche de LiPON plus épaisse, afin de minimiser la rugosité de surface du système et d'empêcher les aiguilles de LiCoO₂ de traverser l'électrolyte solide, source potentielle de courts-circuits.

4.5 Conclusion et perspectives

L'analyse de l'interface LiPON/LiCoO₂ par GITT et EIS a permis de mettre en évidence deux points majeurs : alors que l'interface solide/solide ne semble pas influencer de façon notable la diffusion des ions lithium dans le matériau d'électrode positive, elle a un effet sensible sur la résistance de transfert de charges. En effet, une diminution de la constante cinétique de ce transfert de charge a été mesurée lorsque l'on ajoute une couche épaisse de LiPON sur LiCoO₂.

Les mesures XPS *post mortem* ont permis d'analyser la structure électronique des matériaux et plusieurs phénomènes ont été observés. Selon nos hypothèses, la mise en contact de LiCoO_2 avec le LiPON cause une réduction partielle et spontanée du cobalt, en plus de l'oxydation partielle du LiPON mise en évidence dans la littérature. On peut donc imaginer qu'une fine couche d'interphase est formée entre les deux matériaux. Lors de la délithiation du lithium cette couche diminue, ce qui est en accord avec la diminution de la résistance de transfert de charges à haut potentiel. On observe également la formation de structures du type Li₃N et/ou Co₃N dans le LiPON. Ces phénomènes sont réversibles et la décharge du système permet de retrouver les structures électroniques initiales.

Une nouvelle méthode d'analyse XPS de l'interface $LiCoO_2/LiPON$ a également été développée dans ce chapitre. Après dépôt *in situ* d'une fine couche de LiPON sur $LiCoO_2$, nous avons pu observer la structure électronique des deux matériaux le long d'un gradient d'épaisseur. Les observations effectuées sont semblables aux analyses *post mortem*, sans nécessiter d'étape d'abrasion.

Plusieurs perspectives sont cependant envisageables pour compléter cette étude :

- Les analyses GITT et EIS du système tout solide ont été parasitées par différents problèmes, vraisemblablement à cause d'une conduction électronique non négligeable lorsque la cellule est cyclée à très faible courant. Les valeurs discutées sont donc entachées d'erreurs. Il est donc nécessaire de réitérer ces mesures avec de nouveaux systèmes, voire des systèmes commerciaux, pour tenter de s'affranchir de ces problèmes et effectuer les mesures dans de meilleures conditions.
- Les dépôts in situ dans le bâti XPS ouvrent la voie à différentes expériences intéressantes. Parmi elles, nous pouvons imaginer un dépôt de LiPON in situ suffisamment épais sur lequel un contact métallique peut être repris. Ce genre de système permettrait ensuite d'effectuer des analyses XPS operando et de mesurer la structure électronique des interfaces tout en faisant varier l'état de charge du système, directement dans le spectromètre.

Conclusion Générale

Pour rappel, ce travail de thèse s'est articulé autour de trois parties principales :

- L'étude des propriétés électriques et de la structure chimique du LiPON, électrolyte solide en couche mince massivement utilisé dans les microbatteries depuis les années 1990.
- Le développement d'un électrolyte soufré avec de meilleures propriétés de transport ionique, pour proposer ainsi une alternative viable au LiPON.
- L'influence de l'interface solide/solide entre le LiPON et un matériau d'électrode positive classiquement utilisé dans les microbatteries, LiCoO₂, sur les processus de diffusion du lithium et de transfert de charges observés lors du fonctionnement de la microbatterie.

Chacune de ces études est principalement basé sur le couplage systématique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) avec la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS). De cette façon, nous avons accès aux propriétés électriques et à la structure chimique des matériaux. Nous avons ainsi pu comprendre les relations qui existent entre les propriétés de transport et la structure du matériau ou de l'interface.

Les couches minces de LiPON sont obtenues par pulvérisation cathodique radiofréquence à magnétron d'une cible de Li_3PO_4 sous atmosphère réactive azotée. Nous avons pu étudier l'influence de certaines conditions de pulvérisation sur les propriétés du LiPON. À pression de travail constante, la pression partielle de diazote introduite dans l'atmosphère réactive de dépôt n'a pas montré d'influence significative sur les propriétés de transport ionique du LiPON, ni sur sa structure électronique. Par contre, l'utilisation d'une cible "surlithiée", constituée d'un mélange Li_3PO_4 - Li_2O permettent de multiplier par 3 la mobilité des ions lithium dans la couche de LiPON.

Grâce au couplage avec les analyses XPS, nous sommes en mesure de mieux comprendre la structure de ces matériaux et de proposer une interprétation différente de celle communément décrite dans la littérature. Nous avons ainsi mis en évidence, à l'aide de calculs *ab initio*, que la substitution d'atomes d'oxygènes par des atomes d'azote s'accompagne de la formation de lacunes de lithium et d'oxygène dans la structure. Ceci crée ainsi des chemins de diffusion favorable à la migration des ions lithium dans l'électrolyte solide.

Au fil des décennies, les nombreuses optimisations du LiPON et de ses conditions de pulvérisation n'ont jamais permis d'obtenir des conductivités ioniques supérieures à quelques 10^{-6} S.cm⁻¹. L'objectif central de ce travail de thèse était donc de développer un électrolyte soufré en couche mince dépassant ce "plafond de verre". Très étudiés dans le cadre d'accumulateurs tout solide massifs, les matériaux du type $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ présentent des conductivités ioniques très attractives. Mais nos travaux ont montré plusieurs limites quant à la fabrication de couches minces adaptées à une utilisation en microbatteries. Nous avons notamment observé une pulvérisation préférentielle de P_2S_5 provoquant une rupture rapide de la cible pulvérisée. De plus, la conductivité électronique dans les couches minces est relativement élevée, et cause de nombreux courts-circuits dans les cellules fabriquées.

Suite à ce constat, nous avons décidé d'étudier l'incorporation du soufre dans le LiPON par pulvérisation d'une cible de Li₃PO₄ dans une atmosphère réactive constituée de N₂ et H₂S. Contrairement à ce que certaines études de la littérature laissaient présager, nous avons pu montrer que l'ajout d'une faible concentration du soufre dans la structure du LiPON dégradait fortement ses propriétés de transport, avec notamment une chute de sa conductivité ionique. Les analyses XPS nous ont permis d'observer la formation de structures du type SO_x ou SN_x dans les matériaux LiPONS, vraisemblablement dus à une réactivité du soufre avec l'oxygène ou l'azote dans le plasma.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons voulu réitérer ces expériences en supprimant totalement l'azote du procédé de dépôt et en pulvérisant la cible de Li₃PO₄ dans une atmosphère Ar/H₂S. Cette étude a permis d'obtenir des matériaux LiPOS dont la conductivité ionique est supérieure à celle du LiPON, jusqu'à plus de 10^{-5} S.cm⁻¹. Les analyses XPS de ces matériaux ont également montré l'absence de structures oxydées du soufre, confirmant nos hypothèses d'une réactivité entre le soufre et l'azote néfaste aux propriétés de transport ionique. Les bons résultats obtenus nous ont ainsi permis de breveter ce matériau et les conditions de dépôt utilisées. Cependant, les premiers résultats d'intégration du LiPOS en microbatterie complète n'ont à cette heure pas donné de résultats probants, notamment à cause d'une conductivité électronique des matériaux trop élevée ou d'une probable réactivité entre l'électrolyte et les matériaux d'électrodes utilisés.

Enfin, notre étude par titration galvanostatique intermittente (GITT) sur différents systèmes a montré que la présence d'une interface solide/solide entre le LiPON et le matériau d'électrode positive LiCoO₂ n'avait pas d'influence sensible sur les processus de diffusion du lithium dans l'électrode. Cependant, l'analyse des spectres EIS des cellules à différents états de charge a mis en évidence un effet notable de la présence de LiPON sur les processus de transfert de charges à l'interface, causant notamment une augmentation de la résistance d'interface. Il est cependant difficile d'interpréter correctement les résultats obtenus avec nos microbatteries tout solide, vraisemblablement à cause de légères fuites électroniques qui perturbent le cyclage des systèmes à très faible courant.

Pour comprendre l'origine de cette résistance, nous avons analysé l'interface $LiCoO_2/LiPON$ avant et après cyclage par XPS. Les résultats laissent penser qu'une réaction spontanée a lieu lors de la mise en contact des deux matériaux, due à la différence entre leur potentiel électrochimique. Ceci a pour effet de modifier la structure des matériaux au voisinage de l'interface, via une oxydation du LiPON et une réduction du cobalt dans l'électrode positive. Lors de la charge de l'accumulateur, les ions lithium sont désinsérés du LiCoO₂ et la couche d'interface est amoindrie, ce qui coïncide avec les variations de la résistance de transfert de charges. Nous avons également pu développer une nouvelle technique de caractérisation de la structure électronique des matériaux à cette interface. Après dépôt d'une très fine couche de LiPON *in situ* dans le spectromètre XPS grâce au faisceau d'abrasion, l'analyse XPS le long du gradient d'épaisseur déposé a permis d'effectuer des observations similaires. Cette approche simple et novatrice ouvre ainsi la voie à de nouvelles analyses d'interfaces entre deux solides.

À travers ces différents résultats, nous avons pu apporter quelques réponses aux problématiques encore rencontrées par les microbatteries et certains de leurs matériaux constitutifs. Néanmoins, certaines perspectives de travail peuvent être mises en œuvre pour compléter les études effectuées :

- Les interprétations proposées pour décrire la structure du LiPON et son lien avec ses propriétés électriques doivent être confirmées. Ceci peut être effectué en faisant varier d'autres conditions de dépôt comme la puissance r.f., la pression de travail ou la température du substrat. Il peut être également intéressant d'étudier l'influence du vieillissement du LiPON, ou bien d'une étape du recuit sur sa structure, en tenant compte des interprétations proposées dans ce travail. Bien que ce genre d'étude ne soit pas nouveau, les interprétations usuellement données sont basées sur des concepts controversés (azotes trivalents, oxygènes pontants, ...).
- Pour optimiser l'intégration des électrolytes LiPOS dans les microbatteries, plusieurs solutions peuvent être envisagées. L'intégration d'une couche mince avec un taux de soufre plus faible peut limiter la conductivité électronique dans le système, en bénéficiant tout de même d'une conductivité ionique plus importante que celle du LiPON. De même, le dépôt de fines couches tampons entre l'électrolyte et les électrodes, 100 nm de LiPON par exemple, peut permettre de bloquer la conduction des électrons dans la couche soufrée, et éventuellement prévenir des réactions d'interface entre les matériaux.
- Pour compléter les analyses XPS de l'interface LiCoO₂ après dépôt *in situ*, nous pouvons enfin imaginer de déposer un contact métallique à la surface du LiPON. Ceci peut ainsi ouvrir la voie à des analyses XPS *operando*, et analyser directement l'influence de l'état de charge du système sur la structure du LiPON et/ou de LiCoO₂ ainsi que sur la résistance de transfert de charges.

Grâce à ce travail, la communauté scientifique dispose de nouveaux outils pour interpréter les résultats et améliorer les performances des électrolytes solides comme le LiPON ou les électrolytes soufrés. Et nous espérons qu'à terme, les microbatteries tout-solide deviendront des solutions de stockage d'énergie miniatures encore plus prometteuses.

Annexe A

Dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique

A.1 Principe général de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (*Sputtering*) est une des techniques d'élaboration de couches minces la plus utilisée dans l'industrie microélectronique [111]. Elle fait partie des techniques dites de PVD (*Physical Vapor Phase*) que l'on oppose aux méthodes CVD (*Chemical Vapor Phase*) Elle est définie comme la condensation d'une vapeur plus ou moins ionisée sur un substrat et est obtenue via l'éjection d'atomes à partir d'une cible bombardée par des espèces énergétiques. Contrairement à l'évaporation thermique, elle permet de dépôt de couches minces de tous types de matériaux (métalliques, alliages, isolants...) à basse température, et en respectant la composition du matériau initial (alors que l'évaporation thermique peut être soumise à des problèmes de points de fusion différents dans le cas d'une source comportant plusieurs composants).

La pulvérisation à diode continue (DC) est la plus simple à réaliser et est principalement utilisée pour déposer des couches minces métalliques. La représentation schématique d'un bâti de pulvérisation est donnée en figure A.1 et résume le fonctionnement de la pulvérisation cathodique.

Plusieurs étapes peuvent être alors identifiées :

- 1. L'enceinte de dépôt est placée sous vide poussé $(10^{-5}-10^{-6} \text{ Pa})$ via un système de pompes primaires et ioniques, de façon à éviter d'éventuelles réactions parasites avec l'air.
- 2. Un gaz inerte (en général de l'argon) est introduit dans la chambre jusqu'à la pression de travail (environ quelques Pa).
- 3. Une différence de potentiel de quelques keV est appliquée entre la cathode (cible) et l'anode (substrat).
- 4. Sous l'effet du champ électrique créé, les atomes d'argon introduits dans la chambre sont ionisés (Ar^+) et sont accélérés en direction de la cible constituée du matériau à déposer.



Figure A.1 – Principe général de la pulvérisation cathodique

- 5. Au contact de la cible, plusieurs processus peuvent être observés (figure A.2) [111] :
 - $\circ~(a)$ réflexion élastique de l'ion ${\rm Ar}^+$ neutralisé,
 - (b) implantation de l'ion dans la cible,
 - $\circ~({\rm c})$ expulsion d'un atome de la surface par collisions élastiques : pulvérisation,
 - (d) éjection d'électrons secondaires de la cible.



Figure A.2 – Principaux mécanismes issus de l'interaction d'un ion Ar^+ à la surface de la cible (d'après [111]).

6. Tandis que les électrons secondaires éjectés permettent d'entretenir le plasma en ionisant les atomes d'argon, les atomes de la cible pulvérisés sont attirés par l'anode et se recondensent sur le substrat pour former la couche mince désirée.

En général, les atomes métalliques émis par la surface de la cible possèdent une énergie moyenne de l'ordre de 5 à 10 eV [111]. L'énergie et l'angle de l'ion Ar^+ incident résulte en une distribution spatiale des atomes de la cible éjectés qui peut être représentée par une ellipse. L'épaisseur de la couche mince déposée est directement liée à cette dispersion de la vapeur du matériau déposé et s'avère plus épaisse au centre du dépôt qu'aux bords. L'augmentation de l'énergie de l'ion incident et la diminution de la masse molaire de l'élément à pulvériser conduisent généralement à une dispersion de la vapeur plus faible et un gradient d'épaisseur des couches plus important (figure A.3).



Figure A.3 – Influence de la distribution spatiale de la vapeur des éléments de la cible éjectés sur l'épaisseur du dépôt [111].

Plusieurs paramètres permettent d'influencer le processus de pulvérisation cathodique. Tout d'abord, le plasma constitue l'élément essentiel de ce dispositif. Il est donc nécessaire de maintenir la décharge à l'identique pendant tout le dépôt de la couche-mince. Pour ceci, chaque électrons primaires (créés par l'application de la différence de potentiel entre les électrodes) doivent ioniser suffisamment d'atomes d'argon qui vont à leur tour créer des électrons secondaires après bombardement de la cible pour auto-entretenir la décharge. Ce phénomène nécessite par conséquent une pression de travail pas trop faible, une tension initiale suffisante (de l'ordre du keV selon la pression de travail) et une distance cible-substrat supérieure au libre parcours moyen des électrons.

La pression de travail joue également un rôle majeur dans le dépôt des couches minces, puisqu'une pression élevée se traduit par une concentration d'ions Ar^+ et d'atomes éjectés plus importante, ce qui augmente donc la probabilité de collisions entre ces espèces dans le plasma (diminution du libre parcours moyen). Ceci a donc pour effet de diminuer la vitesse de dépôt de la couche mince et augmente les impuretés. Il est donc nécessaire de trouver un compromis pour obtenir un dépôt le plus pur et le plus rapide possible, ainsi qu'un plasma auto-entretenu.

Dans cette configuration, seulement 15% environ des ions Ar^+ servent à pulvériser la cible, les 85% restant provoquant le chauffage de celle-ci par dissipation thermique de l'énergie. Il est donc nécessaire de coupler le porte-cible avec un circuit de refroidissement sans lequel la cible peut se dégrader rapidement.

A.2 La pulvérisation cathodique radiofréquence

Dans le cas de cibles céramiques isolantes, la pulvérisation DC ne peut pas être utilisée puisqu'aucun courant ne peut traverser le matériau cible [149]. Cela se traduit par une rupture rapide de la décharge plasma et un arrêt du processus de dépôt. Un générateur radiofréquence (r.f.) est donc utilisé et applique une tension alternative entre les deux électrodes. La fréquence appliquée est fixée à 13,56 MHz, qui a été internationalement définie en 1947 pour ne pas interférer avec les réseaux de télécommunication [150]. Depuis, cette fréquence (et ses harmoniques) est spécifique aux usages industriels, scientifiques et médicaux.

La figure A.4 détaille le principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence. Ainsi, lorsque le potentiel entre la cible et substrat est négatif, les ions Ar^+ sont attirés par la cible comme dans le

cas de la pulvérisation DC. Mais lorsque le potentiel devient positif, les électrons très mobiles sont attirés vers la cible tandis que les ions sont considérés comme quasiment immobiles. Une charge électronique importante, non compensée par la charge ionique se forme à la surface de la cible, et les électrons acquièrent une énergie suffisante pour produire une ionisation et entretenir le plasma. De cette façon, le besoin en électrons secondaires est diminué. De plus, l'augmentation du nombre d'ions présents à proximité de la cible entraîne une augmentation du bombardement ionique et donc de la quantité d'atomes pulvérisés.



Figure A.4 – Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence.

Comme le courant ionique est inférieur au courant électronique, une période complète se traduit par un courant global non nul. Le circuit de polarisation r.f. est équivalent à un circuit électrique avec deux condensateurs en série et une tension partagée entre les deux électrodes telle que [149] :

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^2 \tag{A.1}$$

Avec :

 $\circ~V_1$ et S_1 : tension aux bornes de l'électro de r.f. (cible) et surface

 $\circ V_2$ et S_2 : tension aux bornes de l'ensemble électrode-masse (substrat + enceinte) et surface

Pour une pulvérisation efficace, la surface de la cible doit donc être plus petite que celle de l'ensemble substrat/enceinte, ce qui entraîne une tension V plus importante au niveau de la cible.

A.3 Pulvérisation par magnétron

Avec les configurations présentées ci-dessus, on note cependant une faible efficacité des procédés de dépôts, due notamment à une pression de travail relativement élevée. Ceci a pour conséquence un libre parcours moyen des atomes éjectés et donc une vitesse de dépôt faibles, ainsi qu'un échauffement du substrat par bombardement avec des électrons accélérés.

Il est cependant possible d'éliminer ces inconvénients majeurs en utilisant des champs magnétiques renforçant la décharge. Celui-ci va enrouler les électrons sur des trajectoires hélicoïdales autour des lignes de champ magnétique, augmentant ainsi fortement la probabilité d'ionisation des atomes du gaz. Il est ainsi possible de réduire la pression de travail à moins de 1 Pa. Cette technique est appelée pulvérisation *magnétron* et se traduit par l'introduction de deux aimants permanents concentriques de polarités inverses sous la cible (figure A.5) [111]. Dans cette configuration, les lignes de champ se referment au sein de la phase gazeuse et piègent les électrons secondaires à proximité de la cible, augmentant au passage leur probabilité de collision avec les atomes d'argon.



Figure A.5 – Configuration d'un magnétron à cathode cylindrique

Un plasma dense est alors généré entre les aimants, ce qui conduit, à augmenter considérablement le courant de décharge et la vitesse de dépôt dans une gamme d'environ 10 μ m.h⁻¹. L'utilisation d'un magnétron permet également de diminuer de la pression d'amorçage de la décharge aux alentours de 0,1 Pa, ce qui favorise la synthèse de revêtements denses. On note cependant que la concentration du plasma entre les aimants conduit à une érosion hétérogène de la cible, caractérisée par un sillon d'érosion visible entre le centre et le bord de la cible. Pour toutes ces raisons, l'usage du magnétron reste très intéressant et est largement utilisé à niveau industriel.

A.4 La pulvérisation en atmosphère réactive

Alors que la pulvérisation cathodique classique est effectuée en atmosphère inerte (argon), il est également possible d'introduire également dans le bâti une des espèces du dépôt sous forme gazeuse. L'atmosphère réactive permet ainsi de déposer différents composés (oxydes, nitrures, sulfures, carbures...) de deux manières :

- \circ par pulvérisation d'une cible en présence du gaz réactif pour synthétiser un matériau en couche mince (par exemple synthèse du LiPON par pulvérisation de Li₃PO₄ dans une atmosphère composée de N₂);
- par pulvérisation d'un composé polyatomique en présence du gaz réactif pour maintenir sa composition (dans le cas d'une pulvérisation préférentielle d'un composant de la cible par exemple).

La stœchiométrie des couches obtenues est alors en relation directe avec la pression partielle du gaz réactif introduit. Parmi les avantages de cette technique, on note la possibilité de déposer des couches isolantes en tension DC, comme le dépôt de Al_2O_3 par pulvérisation d'une cible métallique d'aluminium sous O_2 , ainsi que la possibilité de déposer des couches minces à composition variable, en faisant varier la pression partielle du gaz réactif.

Mais un des inconvénients majeurs de cette méthode est que le gaz réactif peut réagir avec les différentes surfaces présentes dans l'enceinte (cible, substrat, parois) ce qui modifie les caractéris-

tiques électriques de la décharge plasma, et peut donner naissance à des phénomènes d'instabilité du régime de pulvérisation (annexe A.4[151].

pression partielle



- Régime de pulvérisation élémentaire:
 Faible réactivité du gaz
 - Vitesse de dépôt importante

(2) Régime de pulvérisation de composé:

- Brusque augmentation de la pression partielle
- Contamination plus importante de la cible
- Vitesse de dépôt plus faible
- Régime de pulvérisation transitoire:
 Pression partielle réelle inconnue (deux valeurs possibles)

Annexe **B**

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

B.1 Principe général

La spectroscopie d'impédance électrochimique (abrégée EIS pour *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) est une technique de caractérisation qui permet d'étudier la fonction de transfert d'un système électrochimique. En général, cette fonction est considérée comme non linéaire et non stationnaire. La figure B.1a représente une courbe courant-tension caractéristique d'un accumulateur électrochimique.

Lors de la mesure EIS, le système est placé à un potentiel quasi-stationnaire U_0 autour duquel le potentiomètre va appliquer une perturbation sinusoïdale de fréquence f et d'amplitude U_A . L'amplitude de la perturbation doit être suffisamment faible pour pouvoir considérer que la mesure est effectuée sur un système linéaire invariant dans le temps. Le signal d'entrée est donc caractérisé par l'équation (B.1) :

$$U(t) = U_0 + U_A \cdot \sin(\omega t) \qquad \text{avec } \omega = 2\pi f \tag{B.1}$$

Dans ces conditions, la réponse électrique du système en courant peut être correspond à l'état du système au moment de la perturbation [152]. Cette réponse en courant sera également sinusoïdale avec la même fréquence f, centrée autour de la valeur de pseudo équilibre I_0 avec une amplitude I_A , et accompagnée d'un déphasage φ dépendant des différents éléments électriques présents dans le système (équation (B.2)). Dans ce sens, la mesure est dite "potentiostatique" (abrégée PEIS) mais il est également possible de perturber le système en courant et de mesurer le potentiel de sortie. On parle alors de mesure "galvanostatique" (GEIS). La figure B.1b donne une représentation schématique des signaux d'entrée et de sortie lors de la mesure PEIS.

$$I(t) = I_0 + I_A \cdot \sin(\omega t + \varphi) \tag{B.2}$$



Figure B.1 – (a) Courbe I-V caractéristique d'une perturbation électrochimique aux bornes d'un accumulateur; (b) Représentation schématique des signaux d'entrée et de sortie lors de la mesure EIS.

Pour une fréquence f donnée (*i.e.* une pulsation ω), l'impédance du système Z est donnée par la relation $U = Z \times I$ et correspond donc au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie :

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = |Z| \times \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$
(B.3)

Soit sous sa forme complexe :

$$Z(\omega) = |Z| \times (\cos \varphi + i \sin \varphi) \tag{B.4}$$

Pour la fréquence considérée, il est donc possible de représenter cette impédance dans le plan de Nyquist, donnant l'inverse de la partie imaginaire de Z en fonction de sa partie réelle. L'analyse EIS répète cette mesure sur toute une gamme fréquentielle, pouvant aller de 1 MHz à quelques mHz, de façon à obtenir une image complète du système électrochimique étudié.

En pratique, les mesures d'impédance sont effectuées autour du potentiel de circuit ouvert (OCV, *Open Circuit Voltage*) de façon à obtenir une image du système à l'abandon. Mais il est également possible d'effectuer la mesure autour d'un potentiel plus ou moins élevé, de façon à identifier l'évolution des phénomènes résistifs et capacitifs dans un système à différents états. Cette mesure est notamment intéressante pour la caractérisation d'un accumulateur complet dont certains paramètres, comme la résistance de transfert de charge, va dépendre de la stœchiométrie de l'électrode (et donc du potentiel de la cellule).

Il est également important de noter que l'amplitude de la perturbation appliquée doit être adaptée au système étudié. En effet, lorsque la résistance interne globale de la cellule est trop importante, le courant mesuré en réponse est très faible, et peut atteindre les limites de détection du potentiomètre. Dans ce cas, les spectres d'impédance obtenus deviennent très bruités, notamment à basse fréquence. Il est donc nécessaire de trouver un compromis pour appliquer une perturbation suffisamment importante pour effectuer la mesure dans de bonnes conditions, tout en restant dans le domaine de linéarité précédemment décrit. Dans le cadre de cette thèse, les perturbations en tensions effectuées ont généralement une amplitude de 10-20 mV pour les systèmes classiques (e.g. MEM LiPON) mais peut être augmentée entre 40 et 50 mV pour les systèmes très résistifs comme les électrolytes soufrés.

B.2 Modélisation des spectres expérimentaux

B.2.1 Méthodologie de la modélisation

Une fois le spectre d'impédance d'un système électrochimique (*e.g.* une cellule MEM ou une microbatterie complète) mesuré, il est nécessaire de le modéliser avec l'aide d'un circuit équivalent pour en extraire les différents paramètres intrinsèques, comme la résistance de la couche d'électrolyte ou la capacité d'accumulation de charges aux interfaces par exemple.

En pratique, les spectres EIS sont mesurés et analysés par un potentiostat VMP3 contrôlé par le logiciel EC-Lab (Bio-logic[®]). Ce logiciel permet premièrement de fixer les différents paramètres de la mesure EIS (potentiel, amplitude, gamme fréquentielle, échantillonnage, sensibilité...) et dans un second temps d'extraire les différentes propriétés électriques des systèmes testés en modélisant les spectres expérimentaux avec des circuits équivalents adaptés.

Cette modélisation des spectres est effectuée en plusieurs étapes :

- Premièrement, un modèle équivalent est sélectionné. Il est constitué de différents éléments (résistance, condensateur...) explicités ci-dessous. Il est important que le choix du circuit équivalent soit en adéquation avec le système réel et que chaque composant ou groupe de composants électriques du circuit soit associé à un phénomène physico-chimique présent dans la cellule analysée. Si le modèle comporte par exemple trop d'éléments, la modélisation sera possible mais les valeurs de paramètres extraites n'auront pas de sens physique. De même, l'oubli d'un composant peut fortement fausser les résultats obtenus.
- Une fois le modèle choisi, la zone d'affinement du spectre doit être sélectionnée. Pour les systèmes simples comme les systèmes MEM, la zone d'affinement consiste généralement au spectre total, en supprimant les points aberrants (à très haute ou très basse fréquence). Dans le cas de systèmes plus complexes, comme des microbatteries entières, certains phénomènes peuvent avoir des fréquences caractéristiques proches, ce qui se traduit par une convolution de différentes contributions sur le spectre expérimental. La zone d'affinement sera donc dans un premier temps réduite, de façon à isoler une ou quelques contributions. Une fois cette zone correctement modélisée, les paramètres extraits sont fixés et la zone d'affinement étendue au reste du spectre expérimental pour modéliser les contributions restantes.
- Enfin, l'algorithme embarqué par le logiciel cherche à minimiser l'erreur entre le spectre expérimental et la fonction mathématique complexe définie par le circuit équivalent. Plusieurs méthodes de modélisation peuvent être utilisées par le logiciel. En pratique, la méthode Simplex est sélectionnée, parfois précédée de la méthode Randomize pour obtenir une allure de courbe modélisée semblable au spectre expérimental. Une fois la modélisation effectuée, et que les deux courbes sont suffisamment confondues, le logiciel affiche les valeurs des différents com-

posants électriques du circuit équivalent, caractéristiques des phénomènes physico-chimiques présents dans la cellule mesurée.

B.2.2 Les différents éléments de modélisation d'une microbatterie

La résistance, le condensateur et l'élément à phase constante

La résistance ohmique, notée $R(\Omega)$, est un des composants électriques dont la signature EIS est la plus simple. Comme c'est un composant dipolaire passif (*i.e.* il ne comporte pas de source d'énergie), seule l'amplitude de la réponse sinusoïdale en courant est impactée par la valeur de résistance, et le déphasage entre les signaux d'entrée et de sortie est nulle. L'impédance d'une résistance s'écrit donc selon l'équation (B.5) et sa représentation dans le plan de Nyquist correspond à un point sur l'axe des abscisses (Re(Z)) dont l'écart avec l'axe des ordonnées (-Im(Z)) est égal à la valeur de la résistance R.

$$Z_R(\omega) = R \rightarrow \begin{cases} |Z| = R \\ \varphi = 0 \end{cases}$$
(B.5)

Un condensateur électrique C (exprimé en F) est constitué de deux lamelles planes parallèles séparées par un composé diélectrique de permittivité relative ϵ_r . L'application d'un potentiel électrique à ses bornes se traduit par l'accumulation des charges électriques (négatives et positives) sur les deux lamelles, et peuvent être restituées à la demande. Son impédance est donnée dans l'équation (B.6) et sa représentation dans le plan de Nyquist correspond à une droite longeant l'axe des ordonnées.

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \rightarrow \begin{cases} |Z| = \frac{1}{\omega C} \\ \varphi = -\frac{\pi}{2} \end{cases}$$
(B.6)

L'association de deux composants électriques (d'impédances respectives Z_1 et Z_2) en série donne une impédance globale Z correspondant à somme des deux impédances. Ainsi, un circuit comportant une résistance R et un condensateur C en série aura une impédance $Z = R - \frac{j}{C\omega}$ et sa représentation dans le plan de Nyquist est représentée dans la figure B.2a.

Dans les systèmes électrochimiques, le condensateur électrique peut être utilisé pour décrire la capacité de double couche obtenue lors de l'accumulation des charges de part et d'autre de l'interface entre deux matériaux (*e.g.* interface électrolyte/électrode bloquante), mais ceci correspond à un cas idéal. En réalité, la présence de rugosités ou de défauts de matériaux génèrent une distribution des propriétés locales ainsi que de très légères fuites électroniques. Les propriétés du condensateur seront donc légèrement modifiées. On utilisera donc un élément à phase constante (abrégé CPE, pour *Constant Phase Element*), noté Q et exprimé en $F.s^{\alpha-1}$, en lieu et place du condensateur, pour caractériser le fonctionnement réel du système. Son impédance est caractérisée par l'équation (B.7).

$$Z_Q(\omega) = \frac{1}{Q.(j\omega)^{\alpha}} \rightarrow \begin{cases} |Z| = \frac{1}{Q.\omega^{\alpha}} \\ \varphi = -\frac{\pi}{2}.\alpha \end{cases}$$
(B.7)

Dans le plan de Nyquist, un CPE se traduit par une droite inclinée d'un angle $(\alpha - 1)$. $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la verticale. Le paramètre α , qui caractérise l'écart entre le système réel et le cas idéal (Q = C si $\alpha = 1$) est compris entre 0 et 1, mais doit être en pratique supérieur à 0, 8. Si la modélisation d'un système donne α inférieur à 0,8, cela peut être caractéristique de phénomènes physico-chimiques différents d'une capacité (*e.g.* phénomènes de diffusion caractérisés par une droite inclinée à 45°). La représentation de l'impédance d'un circuit R-Q série est donnée en figure B.2b.



Figure B.2 – Représentations schématiques des spectres d'impédances de circuits série R-C (a) et R-Q (b).

Circuit RC et RQ parallèles

La migration d'espèces ioniques à travers un matériau se traduit par une résistance ohmique (caractéristique de la facilité avec laquelle les ions vont se déplacer dans le matériau) placée en parallèle d'un condensateur électrique (capacité de double couche). Lors de l'association en parallèle de deux éléments, l'inverse de l'impédance globale du système est égal à la somme des inverses des deux impédances considérées. Dans le cas d'un circuit R/C parallèle, on obtient donc l'équation (B.8). Ainsi l'impédance est égale à R lorsque la fréquence de la perturbation est faible, et tend vers 0 lorsque la fréquence est élevée. Ce comportement se traduit dans le plan de Nyquist par un demicercle parfait, dont le diamètre correspond à R et la constante de temps (*i.e.* inverse de la fréquence caractéristique) est égale à RC (figure B.3a).

$$Z_{RC}(\omega) = \left(\frac{1}{R} + jC\omega\right)^{-1} \rightarrow \begin{cases} |Z| = \left(\frac{1}{R^2} + C^2\omega^2\right)^{-1/2} \\ \varphi = \tan^{-1}(-RC\omega) \end{cases}$$
(B.8)

Cette configuration étant un cas idéal, il est nécessaire de remplacer le condensateur électrique par un élément à phase constante pour rendre compte du fonctionnement réel du matériau (impacté par une certaine rugosité de surface, porosité ou faible conductivité électronique). L'impédance d'un circuit R/Q parallèle est décrite dans l'équation (B.9). Ceci se traduit sur la représentation dans le plan de Nyquist par un aplatissement du demi-cercle en son sommet. En réalité, la courbe obtenue est toujours un demi-cercle si l'on considère que le repère complexe a subi une rotation de centre O et d'angle ($\alpha - 1$). $\frac{\pi}{2}$ (figure B.3b). La constante de temps de ce demi-cercle aplati est alors égale à $(RQ)^{1/\alpha}$.

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + RQ(j\omega)^{\alpha}} \rightarrow |Z| = \left(\frac{1}{R^2} + Q^2\omega^2\right)^{-\alpha/2}$$
(B.9)



Figure B.3 – Représentations schématiques des spectres d'impédances de circuits parallèles R/C (a) et R/Q (b).

Comme les valeurs de α peuvent fortement varier d'un système à l'autre, et afin de pouvoir comparer différents systèmes entre eux, il est possible de convertir un circuit R/Q parallèle en un pseudo-circuit R/C parallèle ayant la même constante de temps. La pseudo-capacitance C se calcule donc en fonction des valeurs de R, Q et α selon l'équation (B.10) :

$$\frac{1}{(RQ)^{1/\alpha}} = \frac{1}{RC} \rightarrow C = Q^{1/\alpha} \times R^{1/\alpha - 1}$$
(B.10)

L'impédance de Warburg et le circuit de Randles

Pour les électrodes dans lesquelles les ions Li⁺ peuvent s'insérer ou se désinsérer, comme par exemple une électrode positive de LiCoO₂, les mécanismes de diffusion du lithium dans ces matériaux ne peuvent pas être décrits par une simple accumulation de charges. Ainsi, les gradients de concentration des éléments porteurs de charges dans la couche de diffusion peuvent être caractérisés par une impédance de Warburg (notée W), qui modélise les courants de diffusion ionique dans le matériau d'insertion. Si la couche de diffusion des ions est considérée comme semi-infinie, cette impédance est décrite selon l'équation (B.11). Sa représentation dans le plan de Nyquist (figure B.4a) est alors caractérisée par une droite d'angle $\frac{\pi}{2}$.

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 S \sqrt{2}} \left[\frac{1}{c_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{c_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right]$$
(B.11)

Avec :

 $\circ S$: surface de contact

 $[\]circ\ c_{red}$ et c_{ox} : concentration des espèces diffusées

 $[\]circ~D_{red}$ et D_{ox} : coefficients de diffusions des espèces diffusées

Afin de pouvoir modéliser le comportement dynamique de la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu entre un matériau d'insertion et un électrolyte, Randles a proposé un circuit équivalent composé d'une résistance caractéristique de l'électrolyte (R_1) suivi d'une capacité de double couche (C_{dl}) placée en parallèle d'une résistance de transfert de charges (R_{tc}) et d'une impédance de Warburg (W) [153]. L'impédance totale de ce circuit s'écrit alors selon l'équation (B.12) et sa représentation dans le plan de Nyquist est un demi-cercle de pulsation caractéristique $\frac{1}{RC}$ suivi d'une droite de pente $\frac{1}{2}$ à basse fréquence, comme représenté sur la figure B.4b.

$$Z(\omega) = \frac{R_1 + R_{tc} + \sigma\omega^{-1/2} - j \left[C_{dl}\omega \left(R_{tc} + \sigma\omega^{-1/2} \right)^2 + \sigma\omega^{-1/2} \left(1 + C_{dl}\sigma\omega^{-1/2} \right)^2 \right]}{\left(1 + C_{dl}\sigma\omega^{-1/2} \right)^2 + \left(C_{dl}\omega \right)^2 + \left(R_{tc} + \sigma\omega^{-1/2} \right)^2}$$
(B.12)



Figure B.4 – Représentations schématiques des spectres d'impédances d'un élément de Warburg R/C (a) et d'un circuit de Randles (b).

B.2.3 Circuits équivalents de systèmes MEM et de microbatteries complètes

Au vu de ces différents éléments, il est possible de modéliser les différents spectres d'impédance expérimentaux obtenus au cours de cette thèse en adaptant le circuit équivalent aux différents processus physico-chimiques mis en jeu. Ainsi, dans le cas des systèmes MEM (Métal/Électrolyte/Métal) permettant d'étudier les propriétés de transport d'une couche d'électrolyte solide, le circuit équivalent utilisé et le spectre d'impédance théorique obtenu sont représentés sur la figure B.5.

Ce circuit équivalent est constitué d'une première résistance R_c caractéristique du contact électrique entre le système électrochimique et le potentiostat. Elle peut être accompagnée d'une inductance L_c modélisant la circulation du courant dans les différents câbles utilisés ($Z_L(\omega) = jL\omega$). Cette première contribution à haute fréquence est suivie d'une résistance R_e et d'un CPE Q_e , caractéristiques de la conductivité ionique et de la capacité de double couche de la couche d'électrolyte solide respectivement. Enfin, un CPE Q_{acc} est ajouté en fin de circuit pour modéliser l'accumulation des charges mobiles à l'interface entre l'électrolyte solide et les électrodes bloquantes à basse fréquence.



Figure B.5 – Représentation schématique d'un spectre d'impédance d'un système Métal/Électrolyte/Métal.

Dans le cas des microbatteries complètes, la modélisation des spectres d'impédance est plus complexe. En plus d'un nombre de processus physico-chimiques mis en jeu plus importants que dans un simple système MEM (transfert de charge, diffusion...), la géométrie du système constitué de couches minces solides empêche l'utilisation d'une électrode de référence. Ainsi, certains paramètres comme la résistance ou la capacité de transfert de charges seront identiques pour l'électrode positive et l'électrode négative, ce qui se traduit sur le spectre expérimental par une convolution de ces différentes contributions.

Néanmoins, les travaux de Larfaillou *et al.* ont permis de proposer un circuit équivalent permettant de modéliser le spectre expérimental d'une microbatterie commerciale (EFL700A39 de ST Microelectronics) constituée d'une électrode positive de $LiCoO_2$, d'un électrolyte solide LiPON et d'une couche de lithium métallique comme électrode négative (figure B.6) [10, 154].

Les différents éléments de ce circuit sont :

- une résistance de contact à haute fréquence (possibilité d'ajouter l'inductance des câbles),
- un premier circuit R/Q parallèle (A) caractéristique de la couche de LiPON,
- \circ un second circuit R/Q parallèle (B₁) modélisant l'interface entre la couche de LiPON et le lithium métallique (sans processus de diffusion),
- \circ un troisième circuit R/Q parallèle (B₂) caractéristique de la conductivité et capacité de la couche de LiCoO₂,
- \circ un circuit de Randles (C) modélisant les processus de transfert de charges mobiles entre le LiPON et LiCoO₂ et la diffusion de ions lithium dans l'électrode positive,
- une capacité d'accumulation de charges aux interfaces avec les collecteurs de courant métalliques.



Figure B.6 – Spectre d'impédance d'une microbatterie $LiCoO_2/LiPON/Li$ complète et circuit équivalent permettant de modéliser le comportement du système [154].

Annexe

La Spectroscopie Photoélectronique à Rayons X (XPS)

C.1 Principe général

La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS ou ESCA), technique d'extrême surface (≈ 10 nm), est une technique de caractérisation de la structure chimique et électronique des matériaux. Elle consiste en l'analyse des électrons émis avec une énergie cinétique dans le vide par un échantillon bombardé par un rayonnement X. L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_c d'un photoélectron k à l'énergie de liaison E_l (*i.e.* potentiel d'ionisation) par la relation :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_c(k)$$
(C.1)

$$E_l = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) = h\nu - E_c(k)$$
(C.2)

où E_i et E_f sont les énergies du système dans les états fondamentaux initiale (neutre à N électrons) et finale (ionisé à N-1 électrons) et $h\nu$ étant l'énergie du photon incident. En XPS de laboratoire, des rayons X d'énergie assez faible sont utilisés : les raies K_{α} de l'aluminium (1486,6 eV) et du magnésium (1253,6 eV).

Les spectres fournissent la distribution énergétique des photoélectrons. L'observation d'un pic est la conséquence de l'existence d'un état final ionisé, différencié de l'état initial neutre par une quantité correspondant à l'énergie de liaison E_l de l'électron. Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons éjectés et à en déduire les énergies de liaison. D'un point de vue pratique, c'est le niveau de Fermi qui est utilisé comme référence dans le cas des solides. Pour un échantillon conducteur, en contact avec le spectromètre, la loi de conservation d'énergie permet simplement de relier l'énergie cinétique à l'énergie de liaison par la relation suivante :

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi \tag{C.3}$$

où Φ est la fonction de travail du spectromètre (typiquement $\approx 4,5$ eV), considérée comme une constante. On distingue généralement les énergies de liaison de cœur (≈ 20 à 1000 eV) et de valence (≈ 0 à 20 eV). La figure C.1 illustre le processus de photoémission induit par rayon X ou photons UV ainsi que le phénomène de désexcitation induisant l'émission d'électrons Auger.



Figure C.1 – Processus de photoémission induit par rayon X ou photon UV et phénomène de désexcitation induisant l'émission d'électron Auger.

C.2 Niveau de cœur, analyse chimique et semi-quantitative

Les raies de cœur correspondent à l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique. Elles sont caractéristiques des collisions inélastiques subies par certains électrons au cours de leur trajet dans le solide. Le nombre de pics de cœur accessibles pour un élément donné est fonction de l'énergie excitatrice. Les sources généralement utilisées permettent l'analyse d'au moins une raie de cœur pour tous les éléments à partir du lithium.

L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux pics de cœur réside dans la sensibilité de ces paramètres à l'environnement chimique des atomes. La notion de déplacement chimique (ou variation de l'énergie de liaison par rapport à une référence donnée) peut être appréhendée sachant que pour une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité des électrons de valence se trouve déplacée vers l'atome le plus électronégatif. Or, extraire un électron d'un environnement enrichi en électrons requiert moins d'énergie. L'énergie cinétique du photo-électron issu de l'atome le plus électronégatif est donc augmentée, et le pic de cœur correspondant apparaît sur le spectre à une énergie de liaison plus faible.

Ces considérations ont conduit au modèle des charges électrostatiques qui exprime une corrélation entre la variation d'énergie de liaison et la charge de l'atome ionisé. Dans ce cadre, l'expression usuelle pour traduire le déplacement chimique du niveau d'un atome A porteur d'une charge $q_A \neq 0$ par rapport à sa position dans un atome A de charge nulle est [155, 156] :

$$\Delta E_l = k \ q_A + V_B \tag{C.4}$$

- le premier terme correspond à la variation d'énergie potentielle électrostatique ressentie au niveau du cœur suite à la distribution électronique différente dans les couches de valence.
- le deuxième terme (V_B) représente la différence dans le potentiel électrostatique résultant de la distribution de charges de tous les autres atomes dans l'environnement du site ionisé. Il s'exprime souvent comme :

$$V_B = e^2 \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{\gamma_{AB}} \tag{C.5}$$

Il faut toutefois noter que trois facteurs peuvent perturber de telles corrélations :

- Le potentiel électrostatique associé à la distribution de charges sur les atomes voisins du site ionisé.
- Les effets d'état final liés à la réorganisation du nuage électronique suite à l'éjection du photoélectron.
- Les différences de fonction de travail.

De manière pratique, la comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques. À titre d'exemple, la figure C.2 explicite les valeurs de déplacement chimique pour des dérivés oxydés [142].



Figure C.2 – Déplacements chimiques de l'orbitale 1s de l'oxygène dans différents environnements [142].

De façon globale et sur la base de références, l'analyse en haute résolution des pics de cœur, qui constitue le mode d'exploitation principal de la technique XPS, fournit des informations sur l'environnement chimique des atomes, les degrés d'oxydation, les transferts électroniques... La mesure de l'intensité des pics de cœur XPS (en surface) ainsi la connaissance des sections efficaces de photoionisation et des énergies cinétiques correspondantes permettent de déterminer la composition élémentaire de surface d'un matériau.

De manière générale, on peut noter différents paramètres influençant les spectres des niveaux de cœur :

La largeur de la raie :

Plusieurs facteurs influencent ce paramètre : on peut distinguer les facteurs liés à l'appareillage utilisé, et ceux intrinsèques au processus de photoémission. Ainsi, la largeur finale du signal XPS peut dépendre de la largeur de la distribution en énergie des photons incidents. La raie excitatrice K_{α} de l'aluminium présente des satellites $\alpha_{3,4}$ et β . L'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner la raie $K_{\alpha 1,2}$ et de diminuer sensiblement sa largeur naturelle. D'autre part, la largeur de la raie ΔE résultant du processus de photoémission est reliée au temps de vie de l'état ionisé par le principe d'incertitude d'Heisenberg (équation (C.6)).

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi\Delta t} \tag{C.6}$$

Ainsi, plus la lacune électronique est instable (Δt petit), plus on observe un élargissement du signal. La photoionisation des couches électroniques de plus en plus profondes d'un atome conduit à des états ionisés dont le temps de vie devient de plus en plus court; il en résulte donc un élargissement graduel des raies. Par conséquent, l'analyse XPS se révèle généralement plus efficace pour les niveaux de cœur les plus externes. Pour cette raison, la raie 2p des éléments de la troisième rangée est généralement choisie.

Le couplage spin-orbite :

En termes de couplage de Russel-Saunders, le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation :

$$J = L \pm S \tag{C.7}$$

Le couplage spin-orbite est responsable de l'éclatement des raies en deux composantes (sauf la raie s unique pour laquelle L = 0). Les intensités de ces deux composantes sont fixées par la règle de multiplicité 2J + 1. Par exemple, pour le niveau de cœur 2p de l'atome de soufre, la composante $2p_{3/2}$ est théoriquement deux fois plus intense que la composante $2p_{1/2}$. Expérimentalement, ce rapport est voisin de 2. D'une manière générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique différent du niveau s est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et unique pour chaque niveau électronique. Par exemple, l'éclatement entre les composantes S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$ est de l'ordre de 1,2 eV.

Les pics satellites :

En plus des déplacements chimiques et de l'élargissement des raies, les spectres XPS peuvent être influencés par des phénomènes de relaxation liés à la présence d'une lacune électronique lors du processus de photoémission. Ces phénomènes peuvent engendrer des raies additionnelles associées à des structures multiplet dites *pics satellites*. Lors du phénomène de photoionisation, des processus à deux électrons ont une certaine probabilité de se produire. Cela se traduit par l'apparition de pics satellites, à côté du pic principal, situés vers à plus haute énergie de liaison. Quand la photoextraction d'un électron de cœur est accompagnée de la promotion d'un électron de valence vers un niveau non occupé, c'est un satellite "*shake-up*"; si c'est vers un continuum d'états non liés, il y a une double ionisation et on parle de satellite "*shake-off*". Les transitions *shake-up* sont généralement considérées comme un transfert de charge métal-ligand et sont gouvernées par des règles de transfert de charge entre des orbitales de même symétrie.

C.3 Intensités des pics et analyses semi-quantitative

L'étude des intensités des pics de cœur ouvre la possibilité d'analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons. Cette opération nécessite la prise en compte de nombreux facteurs, parmi lesquels on retrouve des paramètres intrinsèques du composé étudié mais également ceux fixés par le type d'appareillage utilisé. Un des paramètres intrinsèques est la section efficace σ , qui reflète la probabilité de photoémission. Cette grandeur, caractéristique d'un niveau donné dans un atome donné, a été déterminée théoriquement pour tous les éléments du tableau périodique [157]. L'intensité du signal photoélectrique dépend également de l'épaisseur de la couche superficielle d'où peuvent s'échapper les électrons. Ce facteur est relié à la notion de libre parcours moyen λ , qui définit la distance moyenne que peut parcourir le photoélectron dans la matière sans subir de choc inélastique. Généralement, on estime que plus de 95% des électrons contribuant aux pics du spectre proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ . L'influence du libre parcours moyen sur l'intensité réside dans le fait qu'il dépend de l'énergie cinétique du photoélectron. Cette dépendance montre que dans la gamme d'énergie utilisée en XPS (100-1500 eV), le libre parcours moyen augmente avec l'énergie cinétique [158]. Ceci implique que pour un même composé, les niveaux de cœur les moins liés (E_c élevée) sont mieux représentés sur le spectre que les niveaux plus profonds. De même, l'analyse des niveaux de cœur profonds (E_c faible donc λ faible) est plus spécifique de l'extrême surface, alors que les spectres de valence sont relativement plus représentatifs de la masse du composé. Cependant, même dans les cas-limites, la profondeur d'analyse maximale ne dépasse pas 100 Å, ce qui classe la spectroscopie de photoélectrons parmi les techniques de caractérisation de surface.

L'intervention d'un facteur β qui rend compte du caractère anisotrope du processus de photoémission, ainsi que d'un facteur expérimental H dépendant du spectromètre utilisé permet d'exprimer les rapports atomiques N_A/N_B de deux éléments en fonction des intensités de leurs raies I_A et I_B . Enfin, θ représente l'angle entre le flux de photons et la direction de l'analyseur.

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B \lambda_B H_B \left[1 + \frac{\beta_B}{2} \left(\frac{3}{2}\sin^2(\theta - 1)\right)\right]}{I_B \sigma_A \lambda_A H_A \left[1 + \frac{\beta_A}{2} \left(\frac{3}{2}\sin^2(\theta - 1)\right)\right]}$$
(C.8)

En pratique, l'utilisation de cette formule nécessite la connaissance de la relation entre le libre parcours moyen et l'énergie cinétique, généralement approchée par la fonction $\lambda = E_c^n$ (la valeur de l'exposant *n* variant selon les auteurs entre 0,5 et 0,75) [159, 160]. Malgré ces approximations, l'utilisation de cette formule est généralement efficace. Cependant, lorsque c'est possible, on préfère baser l'analyse quantitative sur les résultats obtenus pour des composés de stœchiométrie connue. À noter que dans le cadre de ce travail de thèse, les divers spectres de cœur ou de valence ont été présentés après normalisation des intensités.

C.4 Spectromètre et conditions d'analyse

Les mesures XPS ont été effectuées au moyen d'un spectromètre VersaProbe II (ULVAC-PHI[®]). L'émission de photoélectrons est obtenue par l'irradiation de l'échantillon par la raie $K_{\alpha 1,2}$ de l'aluminium ($h\nu = 1486, 6 \text{ eV}$). Le rayonnement X est focalisé de façon satisfaisante puisque l'irradiation de l'échantillon peut être réduite à une tâche de 100 µm de diamètre. Sur un plan pratique, il existe quatre possibilités de dimensions pour la surface analysée (diamètre de 10 à 200 µm, associé à des puissances de radiation respectives comprises entre 1,25 et 50 W). La totalité des spectres présentés dans ce travail ont été enregistrés avec un diamètre de tâche de 100 µm (bon compromis entre résolution et intensité) et une pression résiduelle dans la chambre d'analyse d'environ 7×10^{-8} Pa.

Le spectromètre est équipé d'un double neutraliseur de charges permettant de s'affranchir des effets de charge différentiels liés au caractère isolant des couches minces d'électrolytes étudiées. Les échantillons sont systématiquement manipulés en atmosphère inerte (boîte à gant) et transférés vers le spectromètre à l'aide d'une valise de transfert conçue pour éviter les contaminations à l'air. La chambre d'analyse est donc sous ultravide et assortie d'un blindage magnétique pour éviter tout champ résiduel susceptible d'influencer les électrons. La figure C.3 décrit le principe de fonctionnement d'un spectromètre à photoélectron.



Figure C.3 – Schéma de principe d'un spectromètre à photoélectrons (ULVAC-PHI) [161].

Le spectre XPS obtenu nous donne l'intensité du signal mesuré en fonction de l'énergie de liaison des photoélectrons. Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussienne (dérivée de la fonction du spectre) et lorentzienne (processus photo-électronique : largeur naturelle du niveau associée au temps de vie de l'état ionisé). Un mélange 80% de fonction gaussienne et 20% de fonction lorentzienne a été adopté conformément aux tests réalisés au laboratoire.

Pour les différentes déconvolutions de spectres, nous avons travaillé avec des largeurs de bande à mi-hauteur, des écarts entre les composantes des doublets et des rapports d'intensité déterminés à partir de composés de référence. Les méthodes de traitement numérique ont pour but de restituer avec le plus de précision possible la fonction de distribution des électrons dans le solide, qui contient les informations physiques désirées.

Différentes étapes peuvent être distinguées dans le traitement des spectres :

- lissage du spectre,
- soustraction du bruit de fond par la méthode dite de Shirley [162],
- $\circ\,$ convolution ou résolution d'un spectre en plusieurs composantes,
- comparaison, addition, soustraction de spectres expérimentaux.

Le programme utilisé pour effectuer les différentes opérations listées dessus est le logiciel Multipack développé par ULVAC-PHI. D'après les essais réalisés sur les différents échantillons, on peut estimer l'ordre de grandeur des incertitudes à environ ± 3 % pour les pourcentages relatifs et \pm 0,1 eV pour les énergies de liaison.

C.5 Abrasion GCIB

Comme l'XPS est une technique d'analyse d'extrême surface, la plupart des spectromètres modernes sont équipé d'un canon à abrasion ionique, principalement à base d'ions monoatomiques Ar^+ , permettant l'analyse en profondeur des échantillons. Cependant cette méthode induit une altération des informations chimiques recherchées à cause de l'abrasion préférentielle. Récemment, des canons à faisceau d'agrégats gazeux (GCIB, *Gas Cluster Ion Beam*) commencent à équiper certains spectromètres, permettant ainsi de s'affranchir de ces effets [163–165].

Les premiers canons à cluster d'agrégats moléculaires utilisés pour l'abrasion des matériaux organiques sont à base de buckminsterfullerene (C60) [166, 167]. Cependant, même si l'abrasion par faisceaux d'ions C60 n'engendre pas de modifications chimiques à la surface des matériaux organiques, des contaminations au carbone liées à l'implantation des molécules C60 peuvent altérer la signature des spectres XPS.

Récemment, des faisceaux GCIB ont reçu un intérêt particulier en analyse de surfaces et commencent à équiper des instruments comme l'XPS ou le ToF-SIMS. Ainsi l'abrasion par GCIB a l'avantage de réduire les effets d'abrasion préférentielle tout en augmentant les rendements d'abrasion, mais qui restent 100 à 1000 fois inférieur à ceux des faisceaux d'ions monoatomiques [168].
Ainsi, la différence majeure entre les deux types d'abrasion est l'énergie portée par atome lors de l'impact avec une surface. Dans le cas des faisceaux d'ions monoatomiques, l'énergie est de l'ordre du KeV/atome alors que dans le cas des faisceaux GCIB est de l'ordre de quelques eV/atome. Lors de l'impact avec une surface, les ions monoatomiques pénètrent sur plusieurs nanomètres dans la matière engendrant une cascade de collisions électroniques et ioniques, induisant ainsi des modifications chimiques en surface et dans le volume de l'échantillon (figure C.4). Dans le cas du GCIB, selon l'énergie par atome porté par l'agrégat, l'impact génère principalement un cratère de surface de quelques nanomètres de profondeur sans modification notable de la chimie de surface. Avec une certaine approximation, chaque atome de l'agrégat d'atomes accéléré a une énergie donnée. Ainsi pour un agrégat de 2500 atomes, accéléré à une énergie de 20 KeV, chaque atome emmagasinera une énergie de 8 eV.



Figure C.4 – Simulation par dynamique moléculaire de l'impact d'un faisceau d'ions monoatomique de bore (a) et d'agrégats gazeux formé de 169 atomes de bore (b) sur un substrat en silicium [169].

Bibliographie

- Abhijith Yenduri and Onkar Sumant. Lithium Ion Battery Market by Component and End-Use Industry : Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2018 - 2025. www.alliedmarketresearch.com/lithium-ionbattery-market, 2018.
- [2] J. M. Tarascon and M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. Nature, 414(6861):359–367, 2001.
- [3] Central Standard Timing. CST-01 : The World's Thinnest Watch. www.kickstarter.com/projects/1655017763/cst-01-the-worlds-thinnest-watch?lang=fr, 2013.
- [4] Caisse d'Epargne. Carte Visa à cryptogramme dynamique. www.caisse-epargne.fr/particuliers/auquotidien/produit-carte-crypto-dynamique, 2015.
- [5] L. De Matharel. En images : du livret A connecté à la carte bancaire à écran LCD, la BPCE plonge dans le digital. L'Usine Digitale (www.usine-digitale.fr/editorial/en-images-du-livret-a-connecte-a-la-carte-bancaire-aecran-lcd-la-bpce-plonge-dans-le-digital.N337783), 2015.
- [6] B. Waterfield. Text messages direct to your contact lens. The Telegraph (www.telegraph.co.uk/technology/news/9729403/Text-messages-direct-to-your-contact-lens.html), 2012.
- [7] Varta. Ideal batteries for wearables. www.varta-microbattery.com/ideal-batteries-for-wearables/?lang=fr, 2018.
- [8] R. Salot, S. Martin, S. Oukassi, M. Bedjaoui, and J. Ubrig. Microbattery technology overview and associated multilayer encapsulation process. *Applied Surface Science*, 256(3 SUPPL.) :54–57, 2009.
- [9] A. Levasseur, B. Pecquenard, P. Vinatier, R. Salot, F. Le Cras, and M. Martin. Microbatteries : Microsources d'énergie en couches minces. *Techniques de l'Ingénieur*, 33(0), 2009.
- [10] S. Larfaillou. Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide. PhD thesis, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 2015.
- [11] S. Tintignac. Etude structurale et électrochimique de films de LiCoO2 préparés par pulvérisation cathodique : application aux microaccumulateurs tout solide. PhD thesis, Université Paris-Est, 2008.
- [12] S. Oukassi, C. Giroud-Garampon, S. Poncet, and R. Salot. Ultra-Thin Rechargeable Lithium Ion Batteries on Flexible Polymer : Design, Low Temperature Fabrication and Characterization. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(9) :1785–1791, 2017.
- [13] R. Janski, M. Fugger, M. Forster, M. Sorger, A. Dunst, I. Hanzu, M. Sternad, and M. Wilkening. Lithium barrier materials for on-chip Si-based microbatteries. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 28(19) :14605–14614, 2017.
- [14] B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, and J.B. Bates. Lithium silicon tin oxynitride (LiySiTON) : high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics. *Journal of Power Sources*, 81-82 :27–32, 1999.

- [15] F. Xu, N.J. Dudney, G.M. Veith, Y. Kim, C. Erdonmez, W. Lai, and Y.M. Chiang. Properties of lithium phosphorus oxynitride (Lipon) for 3D solid-state lithium batteries. *Journal of Materials Research*, 25(8) :1507– 1515, 2010.
- [16] J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto, and P.H.L. Notten. All-solid-state lithium-ion microbatteries : A review of various three-dimensional concepts. Advanced Energy Materials, 1(1) :10–33, 2011.
- [17] L. Baggetto, R.A.H. Niessen, F. Roozehoom, and P.H.L. Notten. High energy density all-solid-state batteries : A challenging concept towards 3D integration. Advanced Functional Materials, 18(7) :1057–1066, 2008.
- [18] J.B. Bates, Nancy J. Dudney, G. R. Gruzalski, and C. F. Luck. Thin film battery and method for making same - Patent US 5.338.625, 1994.
- [19] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, and B. Wang. Thin-Film Lithium Batteries. In Energy Storage Systems in Electronics : New Trends in Electrochemical Technology, chapter 13, page 453. Gordon and Breach, Newark, New Jersey, 1999.
- [20] X. Yu. A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte : Lithium Phosphorus Oxynitride. Journal of The Electrochemical Society, 144(2) :524, 1997.
- [21] J.B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C.D. Evans. Thin-film lithium and lithium-ion batteries. Solid State Ionics, 135(1-4) :33-45, 2000.
- [22] J. O. Besenhard, J. Yang, and M. Winter. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? *Journal of Power Sources*, 68(1):87–90, 1997.
- [23] 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*, 5(7):544–548, 2003.
- [24] 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, 147(2):517–523, 2000.
- [25] N.J. Dudney and B.J. Neudecker. Solid state thin-film lithium battery systems. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4(5):479–482, 1999.
- [26] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo. Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell. *Solid State Ionics*, 9-10(PART 2) :1445–1448, 1983.
- [27] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur. New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries. *Materials Science and Engineering B*, 3(1-2):19–23, 1989.
- [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*, 54(1):58–62, 1995.
- [29] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, and A.M. Sastry. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(24):7904–7929, 2010.
- [30] H. Porthault, R. Baddour-Hadjean, F. Le Cras, C. Bourbon, and S. Franger. Raman study of the spinel-tolayered phase transformation in sol-gel LiCoO2cathode powders as a function of the post-annealing temperature. *Vibrational Spectroscopy*, 62 :152–158, 2012.
- [31] H. J.Orman and P. J.Wiseman. Cobalt(III) Lithium Oxide, CoLiO2 : Structure Refinement by Powder Neutron Diffraction. Acta Cryst., C40 :12–14, 1984.
- [32] B. Garcia, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos, J. Perichon, and N. Baffier. Low-temperature cobalt oxide as rechargeable cathodic material for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 54(2):373–377, 1995.
- [33] J. Cho, Y.J. Kim, and B. Park. LiCoO2 Cathode Material That Does Not Show a Phase Transition from Hexagonal to Monoclinic Phase. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(10) :A1110, 2001.

- [34] J.N. Reimers and J.R. Dahn. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in LixCo02. Journal of The Electrochemical Society, 139(8) :2091–2097, 1992.
- [35] B. Wang. Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes. Journal of The Electrochemical Society, 143(10) :3203, 1996.
- [36] Y.H. Rho, K. Kanamura, M. Fujisaki, J.I. Hamagami, S.I. Suda, and T. Umegaki. Preparation of Li4Ti5O12 and LiCoO2 thin film electrodes from precursors obtained by sol-gel method. *Solid State Ionics*, 151(1-4) :151–157, 2002.
- [37] Y Yu, J L Shui, Y Jin, and C H Chen. Electrochemical performance of nano-SiO2 modified LiCoO2 thin films fabricated by electrostatic spray deposition (ESD). *Electrochimica Acta*, 51(16) :3292–3296, 2006.
- [38] S.I. Cho and S.G. Yoon. Characterization of LiCoO2 Thin Film Cathodes Deposited by Liquid-Delivery Metallorganic Chemical Vapor Deposition for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(12) :A1584, 2002.
- [39] S.I. Cho and S.G. Yoon. Improvement of discharge capacity of LiCoO2 thin-film cathodes deposited in trench structure by liquid-delivery metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 82(19) :3345–3347, 2003.
- [40] C.L. Liao and K.Z. Fung. Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering. Journal of Power Sources, 128(2) :263-269, 2004.
- [41] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F. X. Hart, H.P. Jun, and S. A. Hackney. Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO2 Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(1):59, 2000.
- [42] J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto. Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO2thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics*, 179(9-10) :362–370, 2008.
- [43] H. Benqlilou-Moudden, G. Blondiaux, P. Vinatier, and A. Levasseur. Amorphous lithium cobalt and nickel oxides thin films : Preparation and characterization by RBS and PIGE. *Thin Solid Films*, 333(1-2) :16–19, 1998.
- [44] C.L. Liao, Y.H. Lee, and K.Z. Fung. The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO2 thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 436(1-2) :303–308, 2007.
- [45] J.Y. Go and S.I. Pyun. Investigation of Stresses Generated during Lithium Transport through the RF Sputter-Deposited LiCoO2 Film by a DQCR Technique. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(8) :A1037, 2003.
- [46] T. Itoh, N. Anzue, M. Mohamedi, Y. Hisamitsu, M. Umeda, and I. Uchida. Spectroelectrochemical studies on highly polarized LiCoO2 electrode in organic solutions. *Electrochemistry Communications*, 2(11) :743–748, 2000.
- [47] J. C. Dupin, D. Gonbeau, H. Benqlilou-Moudden, Ph Vinatier, and A. Levasseur. XPS analysis of new lithium cobalt oxide thin-films before and after lithium deintercalation. *Thin Solid Films*, 384(1):23–32, 2001.
- [48] L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, and D. Gonbeau. Electron transfer mechanisms upon lithium deintercalation from LiCoO 2 to CoO2 investigated by XPS. *Chemistry of Materials*, 20(2) :583–590, 2008.
- [49] K. Takada. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. Acta Materialia, 61(3):759–770, 2013.
- [50] P. Vinatier and Y. Hamon. Applications of Ion Transport in Disordered Solids : Electrochemical Micro-ionics. In Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics. Wiley Online Library, 2006.
- [51] H. Unuma, K. Komori, and S. Sakka. Electrical conductivity and chemical durability in alkali-silicate oxynitride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 95-96(PART 2) :913–920, 1987.

- [52] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, and J.D. Robertson. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid State Ionics*, 53-56 :647–654, 1992.
- [53] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries. *Journal of Power Sources*, 43(1-3) :103–110, 1993.
- [54] C.H. Choi, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Kim, Y.S. Yoon, and Y.S. Tak. Radio-Frequency Magnetron Sputtering Power Effect on the Ionic Conductivities of Lipon Films. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(1):A14, 2002.
- [55] H.Y. Park, S.C. Nam, Y.C. Lim, K.G. Choi, K.C. Lee, G.B. Park, S.R. Lee, H.P. Kim, and S.B. Cho. Effects of sputtering pressure on the characteristics of lithium ion conductive lithium phosphorous oxynitride thin film. *Journal of Electroceramics*, 17(2-4) :1023–1030, 2006.
- [56] 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*, 177(3-4) :257–261, 2006.
- [57] P.D. Mani, S. Saraf, V. Singh, M. Real-Robert, A. Vijayakumar, S.J. Duranceau, S. Seal, and K.R. Coffey. Ionic conductivity of bias sputtered lithium phosphorus oxy-nitride thin films. *Solid State Ionics*, 287 :48–59, 2016.
- [58] L. Le Van-Jodin, F. Ducroquet, F. Sabary, and I. Chevalier. Dielectric properties, conductivity and Li+ion motion in LiPON thin films. *Solid State Ionics*, 253 :151–156, 2013.
- [59] 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*, 186(1):29– 36, 2011.
- [60] 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*, 206 :72–77, 2012.
- [61] Y.A. Yaojun A. Du and N.A.W. A. W. Holzwarth. Effects of O vacancies and N or Si substitutions on Li+ migration in Li3PO4 electrolytes from first principles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 78(17) :1–13, 2008.
- [62] F. Muñoz. Comments on the structure of LiPON thin-film solid electrolytes. Journal of Power Sources, 198 :432–433, 2012.
- [63] B. Wang. Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of a Polycrystalline Lithium Phosphorus Oxynitride with the γ -Li3PO4 Structure. Journal of Solid State Chemistry, 115(2):313–323, 1995.
- [64] C. S. 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*, 185(1):47–51, 2011.
- [65] N. Suzuki, T. Inaba, and T. Shiga. Electrochemical properties of LiPON films made from a mixed powder target of Li3PO4 and Li2O. *Thin Solid Films*, 520(6) :1821–1825, 2012.
- [66] Z. Hu, D. Li, and K. Xie. Influence of radio frequency power on structure and ionic conductivity of LiPON thin films. *Bulletin of Materials Science*, 31(4):681–686, 2008.
- [67] S. Jacke, J. Song, L. Dimesso, J. Brötz, D. Becker, and W. Jaegermann. Temperature dependent phosphorous oxynitride growth for all-solid-state batteries. *Journal of Power Sources*, 196(16) :6911–6914, 2011.
- [68] M. Haruta, S. Shiraki, T. Suzuki, A. Kumatani, T. Ohsawa, Y. Takagi, R. Shimizu, and T. Hitosugi. Negligible "negative space-charge layer effects" at oxide-electrolyte/electrode interfaces of thin-film batteries. *Nano Letters*, 15(3):1498–1502, 2015.

- [69] N.S Roh, S.D. Lee, and H.S. Kwon. Effects of deposition condition on the ionic conductivity and structure of amorphous lithium phosphorus oxynitrate thin film. *Scripta Materialia*, 42(1):43–49, 1999.
- [70] 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*, 123(1):61–64, 2003.
- [71] F. Muñoz, Al. Durán, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel, and A.C.M. Rodrigues. Increased electrical conductivity of LiPON glasses produced by ammonolysis. *Solid State Ionics*, 179:574–579, 2008.
- [72] R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys, and G. Robert. Superionic conduction in Li2S P2S5 Lil glasses. Solid State Ionics, 5 :663–666, 1981.
- [73] H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller. Preparation and ionic conductivity of new B2S3-Li2S-LiI glasses. *Materials Research Bulletin*, 18(2) :189–193, 1983.
- [74] J.H. Kennedy and Y. Yang. A Highly Conductive Li+ -Glass System : (1-x) (0.4SiS2-0.6Li2S)-xLiI. Journal of The Electrochemical Society, pages 2437–2438, 1986.
- [75] N. Aotani, K. Iwamoto, K. Takada, and S. Kondo. Synthesis and electrochemical properties of lithium ion conductive glass, Li3PO4Li2SSiS2. *Solid State Ionics*, 68(1-2) :35–39, 1994.
- [76] A. Hayashi, K. Minami, and M. Tatsumisago. High lithium ion conduction of sulfide glass-based solid electrolytes and their application to all-solid-state batteries. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(37-42) :1919–1923, 2009.
- [77] A. Hayashi, K. Minami, and M. Tatsumisago. Development of sulfide glass-ceramic electrolytes for all-solid-state lithium rechargeable batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(10) :1761–1767, 2010.
- [78] H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago. Structural change of Li2S-P2S5 sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ionics*, 182(1) :116–119, 2011.
- [79] T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, and K. Kawamoto. Suppression of H2S gas generation from the 75Li 2S · 25P2S5 glass electrolyte by additives. *Journal of Materials Science*, 48(11) :4137–4142, 2013.
- [80] M. Tatsumisago and A. Hayashi. Preparation of lithium ion conducting glasses and glass-ceramics for all-solidstate batteries. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(12-13) :1411–1417, 2008.
- [81] A. Hayashi, S. Kama, F. Mizuno, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago. Characterization of Li2S-P2S5 glass-ceramics as a solid electrolyte for lithium secondary batteries. *Solid State Ionics*, 175(1-4) :683–686, 2004.
- [82] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago. New, highly ion-conductive crystals precipitated from Li 2S-P2S5 glasses. *Advanced Materials*, 17(7) :918–921, 2005.
- [83] T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, and K. Kawamoto. All-solid-state lithium secondary batteries using 75Li2S-25P2S5 glass and the 70Li2S-30P2S5 glass ceramics as solid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 233 :699-702, 2013.
- [84] R. Creus, J. Sarradin, R. Astier, A. Pradel, and M. Ribes. The use of ionic and mixed conductive glasses in microbatteries. *Materials Science and Engineering B*, 3(1-2) :109–112, 1989.
- [85] S.D. Jones, J.R. Akridge, and F.K. Shokoohi. Thin film rechargeable Li batteries. Solid State Ionics, 69(3-4):357–368, 1994.
- [86] A. Sakuda, A. Hayashi, S. Hama, and M. Tatsumisago. Preparation of highly lithium-ion conductive 80Li2S?? 20P2S5 thin-film electrolytes using pulsed laser deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(3):765–768, 2010.
- [87] M. Ogawa, R. Kanda, K. Yoshida, T. Uemura, and K. Harada. High-capacity thin film lithium batteries with sulfide solid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 205 :487–490, 2012.

- [88] A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago. All-solid-state lithium secondary batteries using LiCoO2 particles with pulsed laser deposition coatings of Li2S-P 2S5 solid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 196(16) :6735–6741, 2011.
- [89] A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago. LiCoO2 Electrode Particles Coated with Li2S-P2S5 Solid Electrolyte for All-Solid-State Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010.
- [90] A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago. Bulk-Type All-Solid-State Lithium Secondary Battery with Li2S-P2S5 Thin-Film Separator. *Electrochemistry*, 80(10) :839–841, 2012.
- [91] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui. A lithium superionic conductor. *Nature Materials*, 2011.
- [92] F. Han, T. Gao, Y. Zhu, K.J. Gaskell, and C. Wang. A battery made from a single material. Advanced Materials, 27(23) :3473–3483, 2015.
- [93] J.B. Bates. Thin film battery and electrolyte therefor Patent US 6.818.356 B1, 2004.
- [94] N. Mascaraque, H. Takebe, G. Tricot, J.L.G. Fierro, A. Durán, and F. Muñoz. Structure and electrical properties of a new thio-phosphorus oxynitride glass electrolyte. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 405 :159–162, 2014.
- [95] N. Mascaraque, J.L.G. Fierro, F. Muñoz, A. Durán, Y. Ito, Y. Hibi, R. Harada, A. Kato, A. Hayashi, and M. Tatsumisago. Thio-oxynitride phosphate glass electrolytes prepared by mechanical milling. *Journal of Materials Research*, 30(19) :2940–2948, 2015.
- [96] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 147(1-2):269–281, 2005.
- [97] J. Janek and W.G. Zeier. A solid future for battery development. Nature Energy, 1(9):16141, 2016.
- [98] R. Hausbrand, G. Cherkashinin, H. Ehrenberg, M. Gröting, K. Albe, C. Hess, and W. Jaegermann. Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials : Methodology, insights and novel approaches. *Materials Science and Engineering B : Solid-State Materials for Advanced Technology*, 192(C) :3– 25, 2015.
- [99] A. Schwöbel, R. Hausbrand, and W. Jaegermann. Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission. *Solid State Ionics*, 273:51–54, 2015.
- [100] S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Krüger, J. Sann, and J. Janek. Interphase formation on lithium solid electrolytes -An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*, 278:98–105, 2015.
- [101] S. Laubach, S. Laubach, P.C. Schmidt, D. Ensling, S. Schmid, W. Jaegermann, A. Thissen, K. Nikolowski, and H. Ehrenberg. Changes in the crystal and electronic structure of LiCoO2 and LiNiO2 upon Li intercalation and de-intercalation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 :3278–3289, 2009.
- [102] S. Jacke, J. Song, G. Cherkashinin, L. Dimesso, and W. Jaegermann. Investigation of the solid-state electrolyte/cathode LiPON/LiCoO2 interface by photoelectron spectroscopy. *Ionics*, 16(9):769–775, 2010.
- [103] S. D. Fabre, D. Guy-Bouyssou, P. Bouillon, F. Le Cras, and C. Delacourt. Charge-Discharge Simulation of an All-Solid-State Thin-Film Battery Using a One-Dimensional Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(2):A104, 2012.
- [104] Y. Iriyama, K. Nishimoto, C. Yada, T. Abe, Zempachi Ogumi, and Kenji Kikuchi. Charge-Transfer Reaction at the Lithium Phosphorus Oxynitride Glass Electrolyte/Lithium Manganese Oxide Thin-Film Interface and Its Stability on Cycling. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5):A821, 2006.

- [105] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, and Z. Ogumi. Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface. *Solid State Ionics*, 176(31-34) :2371-2376, 2005.
- [106] E. Jeong, C. Hong, Y. Tak, S.C. Nam, and S. Cho. Investigation of interfacial resistance between LiCoO2 cathode and LiPON electrolyte in the thin film battery. *Journal of Power Sources*, 159 :223–226, 2006.
- [107] A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago. Interfacial observation between LiCoO2 electrode and Li 2S-P2S5 solid electrolytes of all-solid-state lithium secondary batteries using transmission electron microscopy. *Chemistry of Materials*, 22(3) :949–956, 2010.
- [108] K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, X. Xu, B.T. Hang, T. Ohnishi, M. Osada, and T. Sasaki. Interfacial phenomena in solid-state lithium battery with sulfide solid electrolyte. *Solid State Ionics*, 225 :594–597, 2012.
- [109] N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, Mi. Osada, and T. Sasaki. LiNbO3-coated LiCoO2as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries. *Electrochemistry Communications*, 9(7):1486–1490, 2007.
- [110] K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, K. Fukuda, I. Sakaguchi, R. Ma, M. Osada, and T. Sasaki. Interfacial modification for high-power solid-state lithium batteries. *Solid State Ionics*, 179(27-32) :1333–1337, 2008.
- [111] A. Billard and F. Perry. Pulvérisation cathodique magnétron. Techniques de l'Ingénieur, M1654 :1–17, 2005.
- [112] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, and J.L. Souquet. *Electro-chimie des Solides*. Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1994.
- [113] R.J. Klein, S. Zhang, S. Dou, B.H. Jones, R.H. Colby, and J. Runt. Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy : Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes. *Journal of Chemical Physics*, 124(14), 2006.
- [114] L. Le Van-Jodin, A. Claudel, C. Secouard, F. Sabary, J.P. Barnes, and S. Martin. Role of the chemical composition and structure on the electrical properties of a solid state electrolyte : Case of a highly conductive LiPON. *Electrochimica Acta*, 259 :742–751, 2018.
- [115] M. Kazar Mendes. Study of a characterization method for microbattery interfaces : case of LiCoO2/LiPON interface - Master Thesis, 2015.
- [116] B. Wang, B.S. Kwak, B.C. Sales, and J.B. Bates. Ionic conductivities and structure of lithium phosphorus oxynitride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 183(3) :297–306, 1995.
- [117] K. Schwarz, P. Blaha, and G.K.H. Madsen. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. In *Computer Physics Communications*, pages 71–76, 2002.
- [118] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865–3868, 1996.
- [119] H. Rabaâ and R. Hoffmann. Electronic and structural effects of nitrogen doping on the ionic conductivity of γ -Li3PO4. Journal of Solid State Chemistry, 145(2):619–628, 1999.
- [120] H. Rabaâ, R. Hoffmann, N. Cruz Hernández, and J. Fernandez Sanz. Theoretical approach to ionic conductivity in phosphorus oxynitride compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 161(1):73–79, 2001.
- [121] R. Marchand, D. Agliz, L. Boukbir, and A. Quemerais. Characterization of nitrogen containing phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 103(1):35–44, 1988.
- [122] V. Lacivita, A.S. Westover, A.K. Kercher, N. Phillip, G. Yang, G.M. Veith, G. Ceder, and N.J. Dudney. Resolving the amorphous structure of lithium phosphorus oxynitride (Lipon). *Journal of the American Chemical Society*, 140 :11029–11038, 2018.

- [123] B. Philippe. Insights in Li-ion Battery Interfaces through Photoelectron Spectroscopy Depth Profiling. PhD thesis, Uppsala University, 2013.
- [124] W. Li, Y. Ando, E. Minamitani, and S. Watanabe. Study of Li atom diffusion in amorphous Li3PO4 with neural network potential. *Journal of Chemical Physics*, 147(21), 2017.
- [125] Z. Wang, J.Z. Lee, H.L. Xin, L. Han, N. Grillon, D. Guy-Bouyssou, E. Bouyssou, M. Proust, and Y.S. Meng. Effects of cathode electrolyte interfacial (CEI) layer on long term cycling of all-solid-state thin-film batteries. *Journal of Power Sources*, 324 :342–348, 2016.
- [126] R. St C. Smart, W.M. Skinner, and A.R. Gerson. XPS of sulphide mineral surfaces : Metal-deficient, polysulphides, defects and elemental sulphur. Surface and Interface Analysis, 28(1):101–105, 1999.
- [127] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, and J.R.Jr. Rumble. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (http://srdata.nist.gov/xps/), 2000.
- [128] K. Ohara, A. Mitsui, M. Mori, Y. Onodera, S. Shiotani, Y. Koyama, Y. Orikasa, M. Murakami, K. Shimoda, K. Mori, T. Fukunaga, H. Arai, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi. Structural and electronic features of binary Li2S-P2S5glasses. *Scientific Reports*, 6(February) :1–9, 2016.
- [129] J. Li, J.L. Luo, K.T. Chuang, and A.R. Sanger. Proton conductivity and chemical stability of Li2SO4based electrolyte in a H2S-air fuel cell. *Journal of Power Sources*, 160(2 SPEC. ISS.) :909–914, 2006.
- [130] Y. Diao, K. Xie, S. Xiong, and X. Hong. Insights into Li-S Battery Cathode Capacity Fading Mechanisms : Irreversible Oxidation of Active Mass during Cycling. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(11) :A1816– A1821, 2012.
- [131] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, and S. Alvarez. Covalent radii revisited. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 0(21) :2832–2838, 2008.
- [132] W. Weppner and R.A. Huggins. Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li[sub 3]Sb. Journal of The Electrochemical Society, 124(10) :1569, 1977.
- [133] P. Dumaz. Comportement électrochimique de matériaux à haut potentiel : LiCoPO4 et LiNi1/3Mn3/2O4, en électrodes couches minces ou composites. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [134] GG Amatucci, JM Tarascon, and LC Klein. CoO2, The End Member of the LixCoO2 Solid Solution. Journal of The Electrochemical Society, 143(3) :1114–1123, 1996.
- [135] J. Crank. The diffusion equations. In *The mathematics of diffusion*, page 414. Oxford university press, 1975.
- [136] H. Xia, L. Lu, and G. Ceder. Li diffusion in LiCoO2 thin films prepared by pulsed laser deposition. Journal of Power Sources, 159(2) :1422–1427, 2006.
- [137] W. R. McKinnon and R. R. Haering. Physical Mechanisms of Intercalation. In Modern Aspects of Electrochemistry, chapter 4, pages 235–304. Plenum Press, 1983.
- [138] M. D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider, and R. Oesten. Determination of the Li ion chemical diffusion coefficient for the topotactic solid-state reactions occurring via a two-phase or single-phase solid solution pathway. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 477(1):32–40, 1999.
- [139] M. Farkhondeh and C. Delacourt. Mathematical Modeling of Commercial LiFePO4 Electrodes Based on Variable Solid-State Diffusivity. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(2) :A177, 2012.
- [140] K. Kanamura, Y. Yamada, K. Annaka, N. Nakata, and H. Munakata. Electrochemical Evaluation of Active Materials for Lithium Ion Batteries by One (Single) Particle Measurement. *Electrochemistry*, 84(10) :759–765, 2016.
- [141] Thomas F. Fuller. Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell. Journal of The Electrochemical Society, 141(1):1, 1994.

- [142] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, and Al. Levasseur. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 :1319–1324, 2000.
- [143] M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur, and C. Delmas. The insulator metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO2 : electronic properties and 7Li NMR study. *Journal of Materials Chemistry*, 9 :1135–1140, 1999.
- [144] A.W. Moses, H.G.G. Flores, J.G. Kim, and M.A. Langell. Surface properties of LiCoO2, LiNiO2 and LiNi1xCoxO2. Applied Surface Science, 253:4782–4791, 2007.
- [145] J.M. Lee, J.W. Kim, J.S. Lim, T.J. Kim, S.D. Kim, S.J. Park, and Y.S. Lee. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Cobalt Supported Multi-walled Carbon Nanotubes Prepared by Different Precursors. *Carbon letters*, 8(2):120–126, 2007.
- [146] M.Z. Xue and Z.W. Fu. Electrochemical reactions of lithium with transition metal stannides. Solid State Ionics, 177(17-18) :1501–1507, 2006.
- [147] J.-M. Tarascon, M. Morcrette, L. Dupont, Y. Chabre, C. Payen, D. Larcher, and V. Pralong. On the Electrochemical Reactivity Mechanism of CoSb3 vs. Lithium. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(6) :A732, 2003.
- [148] R. Hausbrand, D. Becker, and W. Jaegermann. A surface science approach to cathode/electrolyte interfaces in Li-ion batteries : Contact properties, charge transfer and reactions. *Progress in Solid State Chemistry*, 42(4):175–183, 2014.
- [149] G. Renou. Dépôt de films nanométriques en pulvérisation cathodique radiofréquence. Techniques, NM 610 :1–8, 2006.
- [150] J. E. Greene. Review Article : Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition : From the 1800s to 2017. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, 35(5) :1–60, 2017.
- [151] A. Morilhat. Synthese de couches minces resistives par pulverisation cathodique magnetron pour l'élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif. PhD thesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2011.
- [152] J.P. Diard, B. Le Gorrec, and C. Montella. Cinétique électrochimique. Hermann, 1997.
- [153] J.E.B. Randles. Kinetics of rapid electrode reactions. Discussions of the Faraday Society, 1:11–19, 1947.
- [154] S. Larfaillou, D. Guy-Bouyssou, F. Le Cras, and S. Franger. Comprehensive characterization of all-solid-state thin films commercial microbatteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 319 :139–146, 2016.
- [155] D.A. Shirley. ESCA. In Advances in Chemical Physics, pages 85–159. John Wiley & Sons, New York, 1973.
- [156] C.R. Brundle and A.D. Baker. Electron Spectroscopy Theory, Techniques and Applications. Academic Press, Londres, 1978.
- [157] J.H. Scofield. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8(2) :129–137, 1976.
- [158] T. N. Rhodin and C. F. Brucker. Effect of surface deactivation on molecular chemisorption : Co on αFe(100) surfaces. Solid State Communications, 23(5) :275–279, 1977.
- [159] J.J. Quinn. Range of excited electrons in metals. *Physical Review*, 126(4) :1453–1457, 1962.
- [160] C. J. Powell. Attenuation lengths of low-energy electrons in solids. Surface Science, 44(1):29–46, 1974.
- [161] J. Richard. Développement d'accumulateur nouvelle génération Mg-Ion. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2017.

- [162] D. A. Shirley. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*, 5(12) :4709–4714, 1972.
- [163] T. Miyayama, N. Sanada, S.R. Bryan, J.S. Hammond, and M. Suzuki. Removal of Ar+ beam-induced damaged layers from polyimide surfaces with argon gas cluster ion beams. *Surface and Interface Analysis*, 42(9) :1453– 1457, 2010.
- [164] A. M. Ektessabi and S. Hakamata. XPS study of ion beam modified polyimide films. Thin Solid Films, 377(378) :621–625, 2000.
- [165] L. Zhang, T. Yasui, H. Tahara, and T. Yoshikawa. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Interactions of O+ and N+ Ions with Polyimide Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(8):5268–5274, 1997.
- [166] K. Tanaka, N. Sanada, M. Hikita, T. Nakamura, T. Kajiyama, and A. Takahara. Surface depth analysis for fluorinated block copolymer films by X-ray photoelectron spectroscopy using C60 cluster ion beam. *Applied Surface Science*, 254(17):5435–5438, 2008.
- [167] N. Sanada, A. Yamamoto, R. Oiwa, and Y. Ohashi. Extremely low sputtering degradation of polytetrafluoroethylene by C60ion beam applied in XPS analysis. *Surface and Interface Analysis*, 36(3):280–282, 2004.
- [168] T. Miyayama, N. Sanada, M. Suzuki, J.S. Hammond, S.Q. D. Si, and A. Takahara. X-ray photoelectron spectroscopy study of polyimide thin films with Ar cluster ion depth profiling. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 28(2) :L1, 2010.
- [169] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, and A. Kirkpatrick. Materials processing by gas cluster ion beams. Materials Science & Engineering R-Reports, 34(6):231–295, 2001.

Liste des figures

1 Étude bibliographique

1.1	Représentation schématique du fonctionnement général des accumulateurs <i>Li-métal</i> (a) et <i>Li-ion</i> (b) [2]	4
1.2	Comparaison des densités d'énergie volumétriques et gravimétriques de différentes technologies de batteries [2]	5
1.3	Exemples d'applications de systèmes électroniques pouvant utiliser des microbatteries : (a) écouteurs sans-fil [7], (b) montre bracelet digitale [3], (c) carte bancaire intelligente [4], (d) lentille de contact [6].	6
1.4	Consommation électrique typique pour différents appareils électriques mobiles [8]	6
1.5	Vue schématique éclatée d'une microbatterie, adapté de [10].	7
1.6	Schématisation d'une microbatterie tout-solide 3D [17]	9
1.7	Potentiel vs. Li ⁺ /Li et énergie spécifique (vs. Li) de différents matériaux d'électrode positive, adapté de [8]	12
1.8	Représentation spatiale des structures $R\bar{3}m$ (a) et Fd3m (b) du LiCoO ₂ [30]	13
1.9	(a) Variation du paramètre de maille c et diagramme de phase pour la structure de la phase HT-LCO en fonction de x dans Li _x CoO ₂ ; (b) Variation du potentiel vs. Li ⁺ /Li d'une cellule HT-LCO/Li en fonction de la stœchiométrie Li _x CoO ₂ (adapté de [34])	14
1.10	Représentation schématiques des orientations cristallines de $LiCoO_2$ par rapport à la direction de diffusion des ions lithium dans une batterie [41].	15
1.11	(a) Evolution de la conductivité ionique du LiPON avec les taux d'azote et Lithium; (b) structures schématiques du LiPON avant et après incorporation d'azote [59].	18
1.12	Niveaux de cœur Li1s, P2p, O1s et N1s d'une analyse XPS de couches minces de $Li_{3.2}PO_{3.0}N_{1.0}$ et identification des différents pics (adapté de [59] et [60]).	19
1.13	Conductivité ionique de films LiPON en fonction du rapport N/P mesuré par différentes techniques ¹ . $[54-59, 65-68]$	20
1.14	Structure cristalline de Li_3PO_4 (phase γ) selon les plans (001) (a) et (100) (b). Les tetrahèdres PO_4 sont représentés en noir et les tetrahèdres LiO_4 en blanc [63]	20

3

1.1	5 Evolution de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation du LiPON avec la puissance r.f. selon selon Hamon <i>et al.</i> [56] (a) et selon Hu <i>et al.</i> [66]	21
1.1	6 Amélioration des performances du LiPON surlithié avec l'augmentation de la proportion de Li ₂ O dans la cible Li ₃ PO ₄ :Li ₂ O [65]	23
1.1	7 Spectres Raman de verres 0.70Li ₂ S-0.30P ₂ S ₅ synthétisés par broyage mécanique (<i>Mechanical milling</i>) et trempe (<i>Melt quenching</i>) [77]	25
1.1	8 (a) Quantité de H_2S générée par réaction de verres $Li_2S-P_2S_5$ avec l'air pendant 1 min, en fonction de la composition atomique en Li_2S ; (b) Mécanismes de réaction des structures $P_2S_7^{4-}$ et Li_2S avec H_2O . Adapté de [78].	26
1.1	9 Evolution de la conductivité ionique d'un verre $0.80 \text{Li}_2\text{S}-0.20\text{P}_2\text{S}_5$ avec la température. Tg et Tc indiquent respectivement les températures de de transition vitreuse et de cristallisation [80]	27
1.2	0 (a) Spectres d'impédance de cellules tous solides $C/LiCoO_2$ avec comme électrolyte solide un verre $0.75Li_2S-0.25P_2S_5$ et un vitro-céramique $0.70Li_2S-0.30P_2S_5$. (b) Evolution de la résistance d'interface entre $LiCoO_2$ et l'électrolyte solide soufré pendant le cyclage. Mesures effectuées à 4V [83]	28
1.2	1 Variation de la conductivité ionique d'une couche mince déposée par PLD à partir d'une cible de composition $0.80 \text{Li}_2 \text{S}-0.20 \text{P}_2 \text{S}_5$ avant et après recuit à 200°C pendant 1h [86]	29
1.2	2 (a) Représentation schématique d'une cible Li ₃ PO ₄ vue d'en haut, et du placement de composés soufrés le long de l'anneau d'érosion; (b) Conductivité ionique à température ambiante des couches minces LiPONS en fonction du rapport S/P. Adapté de [93]	30
1.2	 3 Spectres XPS des niveaux de cœur O1s, N1s et S2p d'un verre massif de composition Li_{1.62}PO_{2.84}N_{0.32}S_{0.1} [94]. 	1 32
1.2	4 Variation de la conductivité ionique à 25°C et des rapports BO/NBO et BS/NBS en fonction de la composition en soufre des matériaux LiPONS (adapté de [95]).	32
1.2	5 Représentation schématique des mécanismes de dégradation entre l'électrolyte et les électrodes, adapté de [96]	35
1.2	6 (a) Évolution de la résistance de la couche mince de LiPON et de la couche réactive en fonction du potentiel d'une cellule Pt/LiPON/Pt [20], (b) représentation en échelle logarithmique	35
1.2	7 Spectres XPS O1s, N1s et P2p déconvolués, mesurés sur un échantillon de LiPON avant et après 30s de dépôt de lithium métallique par évaporation thermique. L'erreur due à la déconvolution est représentée sous chaque spectre, adapté de [99].	36
1.2	8 Représentation schématique de l'analyse XPS d'un échantillon de LLTO après dépôt <i>in situ</i> d'une fine couche de lithium [100].	37
1.2	9 Spectres XPS N1s, O1s et P2p mesurés sur l'interface LiCoO ₂ /LiPON en fonction de l'épaisseur de LiPON déposée [102].	38
1.3	0 Évolution des ratios Ob/Od et Nt/Nd en fonction de la durée de dépôt de LiPON sur une couche mince de LiCoO ₂ à température ambiante [102].	38
1.3	1 Évolution de la résistance de transfert de charge LiCoO ₂ /LiPON avec le potentiel d'une microbatterie [103]	39

	1.32	(a) Spectres d'impédance d'une microbatterie $LiCoO_2/LiPON/Li$ avec et sans couche intermédiaire de Al_2O_3 ; (b) influence du recuit (673 K pendant 5h) sur le spectre d'impédance d'une cellule $LiCoO_2/Al_2O_3/LiPON/Li$ [106].	39
	1.33	Observation en coupe (a) et grossissement (b) de l'interface $LiCoO_2/Li_2S-P_2S_5$ par HAADF-STEM [107].	40
	1.34	Représentation schématique du mécanisme de réduction de la résistance d'interface entre $LiCoO_2$ et $Li_2S-P_2S_5$ [49].	40
2	Étu	de des propriétés électrochimiques et structurelles du LiPON	43
	2.1	Schématisation en coupe d'un système MEM Ti/LiPON/Ti utilisé pour l'étude	45
	2.2	Cellules électrochimiques déposées avec le motif ESTAR	46
	2.3	Image MEB de cellules Ti/LiPON/Ti sur substrat Silicium en coupe, après optimisation du procédé de mesure ; Grossissement x20000.	46
	2.4	Mesure des épaisseurs de la couche de LiPON par MEB le long d'un rayon de la plaque ESTAR. Les puces mesurées sont encadrées en jaune sur la photographie	47
	2.5	(a) Branchement d'un système MEM Ti/LiPON/Ti encapsulé à l'impédancemètre avec un système de pointes; (b) Spectre d'impédance classique d'une cellule Ti/LiPON/Ti mesuré à 25°C, et schéma équivalent associé.	48
	2.6	Exemple de courbe d'Arrhenius obtenue pour un système Ti/liPON/Ti avec un LiPON standard déposé sous azote pur. Valeurs moyennes des mesures effectuées sur 4 cellules Ti/LiPON/Ti identiques (écart-type inférieur à la taille des points).	51
	2.7	Mesure potentiostatique de la conductivité électronique d'une couche de LiPON standard (déposée sous azote pur), par l'application d'une tension $U_0 = 0, 5V$: (a) chute ohmique observable dans les premières secondes de mesures et (b) courant résiduel mesuré après stabilisation et moyenne calculée sur les 20 dernières heures de mesure.	53
	2.8	Représentation schématique de la variation du potentiel électrique à l'interface bloquante entre l'électrolyte et l'électrode métallique.	54
	2.9	Variation du rapport entre les capacitances du LiPON et d'accumulation de charges et de la conduc- tivité ionique à 25°C pour différentes cellules fabriquées avec des collecteurs de courant en titane ou platine.	55
	2.10	Variation avec la température de la longueur de Debye d'une couche mince de LiPON standard (calculée selon l'équation (2.12)).	55
	2.11	Variation de la concentration en porteurs de charges mobiles d'une couche mince de LiPON standard avec la température.	57
	2.12	Variation avec la température du coefficient de diffusion des ions Li ⁺ dans une couche mince de LiPON standard.	58
	2.13	Exemple d'un spectre XPS de survol et des raies observées pour un échantillon de LiPON standard, avant et après abrasion GCIB.	59
	2.14	Evolution des pics N1s et O1s mesurés après abrasion GCIB (8 et 10 eV/atome) ou monatomique (2 et 4 keV) [115]	60

2.15	Spectres XPS des niveaux de coeur Li1s, P2p, O1s et N1s avant et après 40 min d'abrasion GCIB (4 mm ² , 10 keV, 5 nA). Intensités normalisées	62
2.16	Influence de la pression partielle d'azote sur les spectres d'impédances mesurés à 25°C (a) et sur l'épaisseur (b), mesures effectuées à des positions de plaque identiques	65
2.17	Influence de la pression partielle d'azote sur la conductivité ionique (a) et l'énergie d'activation (b) du LiPON.	65
2.18	Influence de la pression partielle d'azote sur les rapports Li/P, O/P et N/P dans les couches minces de LiPON standard, mesurés par XPS (a) et RBS-NRA (b)	66
2.19	Influence de la pression partielle d'azote sur les propriétés de transport des ions lithium dans les couches de LiPON : (a) longueur de Debye, (b) concentration en porteurs de charges mobiles et (c) coefficient de diffusion.	67
2.20	Analyses des spectres XPS des pics O1s, N1s et P2p après 40 min d'abrasion GCIB pour des échantillons de LiPON standard déposés sous 25, 50 et 100% de N ₂ et sous argon pur (LiPO). Comparaison avec une poudre de Li_3PO_4 pur. La ligne noire représente le spectre expérimental, et la ligne pointillée verte le résultat de la déconvolution avec les différentes contributions représentées. Intensités des pics normalisées.	69
2.21	Evolution des contributions majoritaires (a) et minoritaires (b) des spectres P2p, O1s et N1s avec la pression partielle d'azote utilisée pendant le dépôt du LiPON	70
2.22	Représentation schématique de la structure cristalline tétraédrique d'une maille de γ -Li ₃ PO ₄ dans les projections (001) et (100).	71
2.23	Représentation schématique de la structure d'une supermaille de $Li_{47}P_{16}O_{62}N$ après substitution d'un oxygène de γ - Li_3PO_4 par un atome d'azote.	72
2.24	Représentation schématique de l'incorporation d'azote dans Li_3PO_4 : [A] structure initiale, [C] substi- tution d'un O_{II} par un atome d'azote, [D] création d'une lacune en position Li_{II} , [E] création d'une lacune en position O_{III} [119].	73
2.25	Représentation schématique de la structure simulée de $Li_{2.94}PO_{3.50}N_{0.31}$ (vert : Li, gris : P, rouge : O, bleu : N) et configurations N_a et N_d des atomes d'azote [122].	74
2.26	Bande de valence mesurée par XPS sur une poudre de Li ₃ PO ₄ pur. Intensités normalisées	76
2.27	(a) Densités d'états (s et p) des éléments constitutifs de Li_3PO_4 et (b) densité d'états totale du matériau (somme des différentes DOS). Intensités normalisées.	76
2.28	Bandes de valence des différentes couches minces de LiPON mesurées par XPS. Intensités normalisées.	78
2.29	(a) Densités d'états (s et p) des éléments constitutifs d'un LiPON de stœchiométrie $Li_{47}P_{16}O_{63}N$ et (b) densité d'états totale du matériau (somme des différentes DOS). Intensités normalisées	79
2.30	Comparaison des spectres d'impédances mesurés à 25°C de couches de LiPON standard et surlithié déposés sous diazote pur. Mesures effectuées à des positions de plaque identiques	81
2.31	Comparaison de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation des LiPON standard et surlithié.	82
2.32	Comparaison des propriétés de transport dans les LiPON standard et surlithié : (a) longueur de Debye, (b) concentration en porteurs de charges mobiles et (c) coefficient de diffusion.	83
2.33	Rapports Li/P, O/P et N/P dans les couches minces de LiPON standard et surlithié. Mesures par XPS.	84

	2.34	Analyses des spectres XPS des pics O1s, N1s et P2p après abrasion GCIB pour des échantillons de LiPON standard et surlithié déposés sous N_2 pur. La ligne noire représente le spectre expérimental, et la ligne pointillée verte le résultat de la modélisation avec les différentes contributions représentées. Intensités des pics normalisées.	85
	2.35	Proportion relative des contributions P_3 , O_2 et N_2 dans les spectres $P2p$, $O1s$ et $N1s$ respectivement, pour les LiPON standard et surlithié déposés sous azote pur.	85
	2.36	Bandes de valence des couches minces de LiPON standard et surlithié déposées sous diazote pur. Mesures par XPS après abrasion GCIB et intensités normalisées.	87
3	Étu	de et développement d'un nouvel électrolyte solide soufré pour les microbatteries	89
	3.1	Variation de l'épaisseur des dépôts $Li_2S-P_2S_5$ avec la durée de pulvérisation et la puissance r.f. utilisée. Mesures effectuées par MEB.	91
	3.2	Images MEB en coupe transverse de $Li_2S-P_2S_5$ sans passage à l'air (a) et avec passage à l'air (b)	92
	3.3	Photographies de la cible $0,67$ Li ₂ S- $0,33$ P ₂ S ₅ à divers stades d'usure.	93
	3.4	Dépôt de couches minces à partir d'une cible de $\rm Li_2S$ pur	93
	3.5	 (a) Photographie d'un substrat comportant 12 cellules MEM Ti/Li₂S-P₂S₅/Ti (Ar pur, 1 Pa, 20 W, 12h); (b) Spectres d'impédance des différentes puces identifiées sur la photographie, normalisés par leur surface. 	95
	3.6	Circuit équivalent d'une cellule MEM avec fuites électroniques.	95
	3.7	Conductivité de la couche de $Li_2S-P_2S_5$ déposée, pour chaque cellule considérée	96
	3.8	Variation des compositions atomiques des couches minces de $Li_2S-P_2S_5$ déposées sous argon pur en fonction de la puissance r.f. utilisée. Mesures effectuées par XPS sans abrasion GCIB.	98
	3.9	Spectres XPS normalisés des pics O1s, S2p et P2p pour des couches minces de $Li_2S-P_2S_5$ déposées sous argon pur, avec une puissance r.f. de 10, 20 ou 30W. La ligne noire représente le spectre expérimental, et la ligne pointillée verte le résultat de la déconvolution avec les différentes contributions représentées.	99
	3.10	Niveaux de cœur S2p et P2p pour les matériaux de référence (a) Li ₂ S et (b) P_2S_5	99
	3.11	Représentation schématique de l'énergie de liaison d'un atome de soufre en fonction de son état d'oxy- dation. Adapté de [126, 127].	100
	3.12	Bandes de valences expérimentales de la cible $0,67Li_2S-0,33P_2S_5$ et de la couche mince déposée avec une puissance de 20W.	101
	3.13	Densités d'états partielles des orbitales $S(p)$ et $P(p)$ d'un verre de composition 70Li ₂ S-30P ₂ S ₅ [128].	101
	3.14	Observations MEB de couches minces de LiPON (a) et LiPONS (b) déposées dans le bâti Alcatel avec 0 et 3% de H ₂ S respectivement (Grossissement $\times 10^4$).	104
	3.15	Variation de l'épaisseur des couches minces de LiPONS avec la pression partielle de H_2S et le débitmètre utilisé. Mesures par MEB	104
	3.16	Spectres d'impédances de cellules MEM Ti/LiPONS/Ti en fonction de la pression partielle de H_2S .	105
	3.17	Profils ToF-SIMS d'une cellule MEM Ti/LiPONS 3%/Ti.	106

3.18	Profils ToF-SIMS d'une cellule MEM Ti/LiPON/Ti	107
3.19	 (a) Courbes d'Arrhenius de différentes cellules MEM Ti/LiPONS/Ti, (b) Évolutions de la conductivité ionique à 25°C et de l'énergie d'activation des matériaux LiPONS avec la pression partielle de H₂S. 	108
3.20	Mesure potentiostatique de la conductivité électronique sur des cellules $Ti/LiPONS/Ti$ (potentiel appliqué : 0,5V). Encadré : évolution de la conductivité électronique des couches de LiPONS avec la pression partielle de H_2S .	108
3.21	Influence de la pression partielle de H_2S sur la composition chimique des couches minces LiPONS. Mesures effectuées par XPS (précision de l'ordre de 5%)	109
3.22	Evolution de la stœchiométrie du LiPONS avec la pression partielle de $H_2S.$	111
3.23	Evolution des spectres XPS des pics O1s, N1s et P2p de couches minces LiPONS avec la pression partielle de H_2S (après abrasion GCIB). La ligne noire représente le spectre expérimental et la ligne pointillée verte le résultat de la modélisation avec les différentes contributions représentées. Intensités des pics normalisées	112
3.24	Variation des proportions relatives des contributions P_1 , O_1 et N_1 (identifiées dans les spectres XPS P2p, O1s et N1s) avec la pression partielle de H_2S .	113
3.25	Evolution du niveau de cœur S2p après abrasion GCIB d'échantillons de LiPONS en fonction de la pression partielle de H_2S . La ligne noire représente le spectre expérimental, et la ligne pointillée verte le résultat de la déconvolution avec les différentes contributions représentées. Intensités des pics normalisées.	114
3.26	Evolution de la proportion relative des contributions réduites (S_{red}) et oxydées (S_{ox}) (a) et des dif- férentes contributions S_{red} (b) dans les matériaux LiPONS en fonction de la pression partielle de H_2S_1	115
3.27	Observations MEB de cellules MEM Ti/LiPOS/Ti déposées avec différentes pressions partielles de H_2S (grossissement ×10000).	118
3.28	Evolution de la vites se de dépôt des couches minces LiPOS avec la pression partielle de $\rm H_2S.\ .\ .$.	118
3.29	Exemples de spectres d'impédance de cellules MEM Ti/LiPOS/Ti déposés avec des pressions partielles de H ₂ S inférieures à 5% et modélisations selon le schéma équivalent représenté. Mesures effectuées à température ambiante	120
3.30	(a) Courbes d'Arrhenius des cellules Ti/LiPOS/Ti fabriquées avec différentes pressions partielles de H_2S ; (b) Évolution de la conductivité ionique à 25°C (bleu) et de l'énergie d'activation (rouge) des films LiPOS avec la pression partielle de H_2S .	121
3.31	Evolution de la conductivité électronique à température ambiante des couches minces LiPOS en fonc- tion de la pression partielle de H ₂ S	121
3.32	Composition atomiques des échantillons LiPOS réalisés avec des pressions partielles de H_2S entre 0 et 10%. Mesures effectuées par XPS après abrasion GCIB (2500 atomes, 10 keV, 5nA).	122
3.33	Spectres XPS S2p des couches minces LiPOS déposées avec une pression partielle de H ₂ S comprise entre 0,5 et 5%. Intensités normalisées	124

3.34	Evolution des spectres XPS des pics O1s, P2p et S2p après abrasion GCIB d'échantillons de LiPOS avec la pression partielle de H ₂ S. La ligne noire représente le spectre expérimental, et la ligne pointillée verte le résultat de la modélisation avec les différentes contributions représentées. Intensités des pics	195
	normansees	120
3.35	Evolution de l'écart entre les pics Li1s, P2p, O1s et S2p des échantillons LiPOS avec la pression partielle	126
3.36	Représentation schématique du mécanisme de substitution de l'oxygène par le soufre dans les matériaux LiPOS (liaison double délocalisée non représentée).	127
3.37	Evolution de la bande de valence expérimentale des matériaux LiPOS avec la pression partielle de H_2S .	128
3.38	Représentation schématique en coupe d'une microbatterie LiCoO ₂ /LiPOS 5%/Li $\ldots\ldots\ldots\ldots$	129
3.39	Courbe de charge-décharge galvanostatique attendue d'une microbatterie $LiCoO_2/LiPON/Li.$	131
3.40	Courbe de charge-décharge galvanostatique expérimentale d'une microbatterie $LiCoO_2/LiPOS$ 5%/Li.	131
3.41	Spectres d'impédance d'une microbatterie LiCoO ₂ /LiPOS 5%/Li à l'état initial et après cyclage gal- vanostatique.	132

4	Étu	de de l'interface LiCoO ₂ /LiPON	135
	4.1	Schématisation des différents systèmes A, B, C et D étudiés	136
	4.2	Photographie du montage d'une cellule liquide avec une couche mince de $LiCoO_2$ en électrode posi- tive : (a) placement du substrat avec l'électrode dans la cellule, (b) état de la cellule après ajout de l'électrolyte et du lithium métallique, (c) couvercle de la cellule avec contacts	137
	4.3	Observations MEB de sections des systèmes LiCoO ₂ /LiPON avec une couche de LiPON fine (a) et épaisse (b)	138
	4.4	Courbes chronopotentiométriques (normalisées par la surface) de première charge et décharge des quatre systèmes étudiés	139
	4.5	Diffractogramme des couches minces de LiCoO ₂ déposées (mesures effectuées sur le système A). Les pics liés au platine correspondent au collecteur de courant déposé entre le substrat et la couche de LiCoO ₂ .	140
	4.6	(a) Courbe de titration galvanostatique de Li _x CoO ₂ (système A) avec une densité de courant de -16 μ A.cm ⁻² et (b) détail d'une impulsion	141
	4.7	Représentation schématique des cellules le long de l'axe y , adapté de [103]	142
	4.8	(a) Évolution du potentiel thermodynamique et du coefficient de diffusion apparent \tilde{D} en fonction de la stœchiométrie x de la couche mince de Li _x CoO ₂ et évolution du potentiel ΔE en fonction de $\sqrt{\Delta t}$ pour des stœchiométries proches de 0,5 (b), 0,7 (c) et 0,9 (d)	145
	4.9	Évolution des coefficients d'activité thermodynamique $W1$ et $W2$ en fonction de la de la stœchiométrie x de la couche mince de Li _x CoO ₂ .	149
	4.10	Évolution du coefficient de diffusion du lithium à dilution infinie D_{Li} en fonction de la de la stœchio- métrie x de la couche mince de Li _x CoO ₂ .	149

4.11	Évolution du potentiel thermodynamique des quatre systèmes A, B, C et D, en fonction de la de la stœchiométrie x de la couche mince de Li _x CoO ₂ .	151
4.12	Exemple de 5 impulsions consécutives pendant la charge GITT d'une microbatterie tout solide (système D)	152
4.13	Évolution du coefficient de diffusion apparent des quatre systèmes A, B, C et D avec la stœchiométrie x de la couche mince de Li _x CoO ₂ . Encadré : moyennes calculées sur les domaines monophasé ($x < 0, 75$) et biphasé ($x \approx 0, 9$)	153
4.14	Évolution du coefficient thermodynamique W pour les quatre systèmes A, B, C et D avec la stœchio- métrie x de la couche mince de Li $_x$ CoO ₂ . La ligne noire représente l'allure de la courbe pour le système de référence A	154
4.15	Évolution du coefficient d'auto-diffusion D_{Li} pour les quatre systèmes A, B, C et D avec la stœchiomé- trie x de la couche mince de Li _x CoO ₂ . La ligne noire représente l'allure de la courbe pour le système de référence A	154
4.16	Système A : évolution des spectres EIS avec le taux d'intercalation du lithium dans $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ (a), différence des spectres entre x et $x = 0, 5$ (b) et détermination de δR_{tc} pour $x = 0, 7$ (c)	156
4.17	Système B : évolution des spectres EIS avec le taux d'intercalation du lithium dans $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ (a), différence des spectres entre x et $x = 0, 5$ (b) et détermination de δR_{tc} pour $x = 0, 7$ (c)	158
4.18	Evolution de la résistance de charge avec la stœchiométrie de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ pour les systèmes A et B. Les courbes en traits pleins correspondent à la modélisation des points expérimentaux avec l'équation (4.16).	159
4.19	(a) Evolution des spectres EIS du système C avec la stœchiométrie de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ et (b) modélisation du premier spectre ($x = 0.5$) avec le circuit équivalent représenté.	160
4.20	(a) Evolution des spectres EIS du système D avec la stocchiométrie de $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ et (b) modélisation du premier spectre ($x = 0.5$) avec le circuit équivalent représenté	161
4.21	Evolution de la résistance de charge avec la stœchiométrie de $\mathrm{Li}_x\mathrm{CoO}_2$ pour les systèmes C et D	162
4.22	Profil XPS de la composition atomique du système B à l'état initial (a) et représentation schématique de l'abrasion GCIB de l'échantillon (b).	163
4.23	Spectres XPS des niveaux de cœur Co2p (a), O1s (b) et N1s (b) du système B à l'état initial, après abrasion GCIB (50min, 2500 atomes, 20 keV, 5nA, 4mm ²).	164
4.24	Profil en profondeur des proportions relatives des différentes contributions observées sur les spectres XPS Co2p (a), O1s (b) et N1s (c) du système B à l'état initial. Abrasion GCIB (2500 atomes, 20 keV, 5nA, 4mm ²).	165
4.25	Spectres XPS Co2p _{3/2} d'une couche mince de LiCoO ₂ après différentes étapes d'abrasion monoato- miques et GCIB.	165
4.26	Évolution des spectres $\text{Co2p}_{3/2}$ (a) et des proportions relatives des différentes contributions (b) avec l'abrasion GCIB (2500 atomes, 20 keV, 5nA, 4mm ²).	166
4.27	Profil XPS de la composition atomique du système B à $4,2$ V (a) et $3,0$ V (b). Abrasion GCIB (2500 atomes, 20 keV, 5nA, 4mm ²).	167
4.28	Spectres XPS N1s du système B à (a) 4,2V ($x = 0,5$) et (b) 3,0V ($x = 1$) après 70 minutes d'abrasion GCIB (2500 atomes, 20 keV, 5nA, 4mm ²).	168

	4.29	Proportions relatives des différentes contributions observées sur les spectres XPS Co2p (a), O1s (b) et N1s (c) du système B à 4,2V ($x = 0,5$). Abrasion GCIB	168
	4.30	Proportions relatives des différentes contributions observées sur les spectres XPS Co2p (a), O1s (b) et N1s (c) du système B à 3,0V ($x = 1$). Abrasion GCIB	168
	4.31	Représentation schématique de la structure de LiCoO ₂ à l'état initial (a) et de l'interface $LiCoO_2/LiPON$ à l'état déchargé (b) et chargé (c).	170
	4.32	Principe du dépôt XPS <i>in situ</i> : (a) Abrasion de la surface du LiPON et redépôt sur l'échantillon de $LiCoO_2$; (b) Photographie du dispositif pendant le dépôt ; (c) Analyse XPS de l'interface $LiCoO_2/LiPON$ formée	171
	4.33	Représentation schématique du dépôt <i>in situ</i> de LiPON sur l'échantillon de LiCoO ₂ et des 13 points de mesures XPS sélectionnés.	172
	4.34	Comparaison de la surface de LiCoO ₂ analysée par MEB et AFM sans (a et c) et avec (b et d) dépôt in situ de LiPON.	172
	4.35	Spectres XPS des niveaux de cœur Li1s, $Co2p_{3/2}$, O1s, N1s et P2p après dépôt <i>in situ</i> de LiPON sur LiCoO ₂ , pour les trois points représentés.	174
A	Dép	pôts de couches minces par pulvérisation cathodique	181
	A.1	Principe général de la pulvérisation cathodique	182
	A.2	Principaux mécanismes issus de l'interaction d'un ion Ar^+ à la surface de la cible (d'après [111])	182
	A.3	Influence de la distribution spatiale de la vapeur des éléments de la cible éjectés sur l'épaisseur du dépôt [111].	183
	A.4	Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence	184
	A.5	Configuration d'un magnétron à cathode cylindrique	185
в	Car	actérisations électriques des systèmes électrochimiques	187
	B.1	(a) Courbe I-V caractéristique d'une perturbation électrochimique aux bornes d'un accumulateur; (b) Représentation schématique des signaux d'entrée et de sortie lors de la mesure EIS	188
	B.2	Représentations schématiques des spectres d'impédances de circuits série R-C (a) et R-Q (b)	191
	В.3	Représentations schématiques des spectres d'impédances de circuits parallèles R/C (a) et R/Q (b)	192
	B.4	Représentations schématiques des spectres d'impédances d'un élément de Warburg R/C (a) et d'un circuit de Randles (b).	193
	B.5	Représentation schématique d'un spectre d'impédance d'un système Métal/Électrolyte/Métal	194
	B.6	Spectre d'impédance d'une microbatterie LiCoO ₂ /LiPON/Li complète et circuit équivalent permettant de modéliser le comportement du système [154]	195

C La Spectroscopie Photoélectronique à Rayons X (XPS)

197

C.1	Processus de photoémission induit par rayon X ou photon UV et phénomène de désexcitation induisant	
	l'émission d'électron Auger.	198
C.2	Déplacements chimiques de l'orbitale 1s de l'oxygène dans différents environnements [142]	199
C.3	Schéma de principe d'un spectromètre à photoélectrons (ULVAC-PHI) [161].	202
C.4	Simulation par dynamique moléculaire de l'impact d'un faisceau d'ions monoatomique de bore (a) et	
	d'agrégats gazeux formé de 169 atomes de bore (b) sur un substrat en silicium [169]	204

Liste des tableaux

1 Étude bibliographique

	1.1	Rapports Li/P, conductivités ioniques à 25°C et énergies d'activation de couches minces déposées à partir d'une cible Li_3PO_4 sous différentes atmosphères Ar :N ₂ [52]	17
	1.2	Exemples de compositions, conductivités ioniques à 25°C et énergies d'activation de divers films de LiPON déposés par PVD.	18
	1.3	Influence de la température de dépôt sur la conductivité et la composition du LiPON, adapté de [67].	22
	1.4	Conductivités ioniques à température ambiante d'électrolytes soufrés amorphes massifs, synthétisés par fusion et trempe. Adapté de [49]	24
	1.5	Evolution de la conductivité ionique de $Li_2S-P_2S_5$ pour différentes compositions et températures de recuit.	26
	1.6	Influence de la pression d'Argon et le recuit sur la composition, la conductivité ionique et l'énergie d'activation de couches minces $Li_2S-P_2S_5$ déposées par PLD [86]	28
	1.7	Evolution de la conductivité ionique à 25°C de différents matériaux LiPONS, pressés à différentes températures. Adapté de [95]	31
2	Étu	de des propriétés électrochimiques et structurelles du LiPON	43
2	Étu 2.1	de des propriétés électrochimiques et structurelles du LiPON Configuration du bâti "Endura" et paramètres de dépôt des couches minces de LiPON standards et surlithiés.	43 44
2	Étu 2.1 2.2	de des propriétés électrochimiques et structurelles du LiPON Configuration du bâti "Endura" et paramètres de dépôt des couches minces de LiPON standards et surlithiés	43 44 52
2	Étu 2.1 2.2 2.3	de des propriétés électrochimiques et structurelles du LiPON Configuration du bâti "Endura" et paramètres de dépôt des couches minces de LiPON standards et surlithiés	43 44 52 61
2	Étu 2.1 2.2 2.3 2.4	de des propriétés électrochimiques et structurelles du LiPON Configuration du bâti "Endura" et paramètres de dépôt des couches minces de LiPON standards et surlithiés	 43 44 52 61 61

3

	2.6	Énergie de liaisons et largeurs à mi-hauteur des différentes contributions utilisées pour la modélisation des pics P2p, N1s et O1s du LiPON déposé sous azote pur.	68
	2.7	Rapports des intensités des pics A $(11,8 \pm 0,2 \text{ eV})$ et B $(9,2 \pm 0,2 \text{ eV})$ identifiés dans la bande de valence, et différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de valence.	78
	2.8	Conductivité ionique, énergie d'activation et permittivité diélectrique des LiPON standard et surlithié déposés sous azote pur.	82
3	Étu	de et développement d'un nouvel électrolyte solide soufré pour les microbatteries	89
	3.1	Configuration du bâti "MaDI" et paramètres de dépôt des couches minces $Li_2S-P_2S_5$	90
	3.2	Compositions atomiques d'une couche mince de $Li_2S-P_2S_5$ déposée avec une puissance de 20W et de la cible utilisée lors du dépôt, mesurées par XPS	97
	3.3	Configuration du bâti "Alcatel" et paramètres de dépôt des couches minces LiPONS	102
	3.4	Pressions partielles de H_2S pour les dépôts de LiPONS et débits de N_2 et H_2S associés	103
	3.5	Stœchiométrie des couches minces de LiPONS.	110
	3.6	Spectroscopie d'impédance électrochimique des cellules Ti/LiPOS/Ti fabriquées avec différentes pres- sions partielles de H_2S : rendement des plaques, résistances mesurées et fréquences caractéristiques des couches de LiPOS à 25°C.	119
	3.7	Stœchiométrie des couches minces LiPOS déposées une pression partielle de H_2S entre 0 et 10%	123
4	Étude de l'interface LiCoO ₂ /LiPON		
	4.1	Capacités de charge et décharge, pourcentage de perte irréversible et polarisation des systèmes A, B, C et D	140
	4.2	Valeurs de \tilde{D} (cm ² .s ⁻¹) pour différentes orientations cristallines et stœchiométries de Li _x CoO ₂ , mesurés par GITT [42]	147
	4.3	Constante cinétique du transfert de charge et densité de courant d'échange à l'interface (calculée pour $x = 0, 7$) pour les quatre systèmes étudiés	162

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

RÉSUMÉ

Le couplage de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) a permis d'étudier en profondeur le lien entre la structure et les propriétés électrochimiques d'électrolytes solides en couches minces, ainsi que de l'interface formée avec le matériau d'électrode positive LiCoO2. L'incorporation d'azote dans la structure du LiPON, électrolyte solide de référence dans les microbatteries, est caractérisée par la formation de lacunes de lithium et d'oxygènes favorables au transport des ions lithium. Un électrolyte solide LiPOS a été développé par pulvérisation cathodique radiofréquence via l'incorporation de soufre dans la structure initiale Li₃PO₄. La présence d'une interface solide/solide entre le LiPON et LiCoO2 est caractérisée par une réduction partielle du cobalt et une oxydation du LiPON à son voisinage, vraisemblablement responsable de l'augmentation de la résistance de transfert de charges entre les deux matériaux.

Mots-clés : Microbatteries au lithium, pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron, électrolytes solides, interfaces, impédance électrochimique, spectroscopie photoélectronique à rayonnement X

ABSTRACT

The link between the structure and the electrochemical properties of thin-film electrolytes and the interface formed with the cathode material LiCoO₂ has been intensively studied by coupling Electrochemical Impedance Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Nitrogen incorporation into LiPON, the reference solid-state electrolyte for microbatteries, is characterized by the formation of lithium and oxygen vacancies, allowing the lithium ions transport. A thin-film electrolyte called LiPOS has been developed by radiofrequency sputtering, thanks to the incorporation of sulfur into the initial Li₃PO₄ structure. The solid/solid interface between LiPON and LiCoO₂ is characterized by a partial reduction of cobalt and oxidation of LiPON, which is, in all probabilities, responsible for the increase of the charge transfer resistance between the two materials.

Keywords: Lithium thin-film microbatteries, radiofrequency magnetron sputtering, solid-state electrolytes, interfaces, electrochemical impedance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy

