



HAL
open science

Caractérisation par RMN de la structure à l'échelle atomique des couches minces de LiPON utilisées comme électrolyte dans les microbatteries

Racha Bayzou

► **To cite this version:**

Racha Bayzou. Caractérisation par RMN de la structure à l'échelle atomique des couches minces de LiPON utilisées comme électrolyte dans les microbatteries. Chimie inorganique. Université de Lille, 2022. Français. NNT : 2022ULILR056 . tel-04352259

HAL Id: tel-04352259

<https://theses.hal.science/tel-04352259>

Submitted on 19 Dec 2023

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.



THÈSE

Présentée à

**l'Université de Lille
(École Doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de
l'Environnement)**

Pour l'obtention du grade de

**Docteur
(Discipline ; Chimie des matériaux)**

Par

Racha BAYZOU

**Caractérisation par RMN de la structure à l'échelle atomique des
couches minces de LiPON utilisées comme électrolyte dans les
microbatteries**

Soutenance prévue le 19 Décembre 2022

Composition du Jury :

Directeurs de Thèse :

Olivier Lafon, Professeur, Université de Lille, UCCS

Frédérique Pourpoint, Maître de Conférences, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
UCCS

Rapporteurs :

Michaël Deschamps, Professeur, Université d'Orléans

Dany Carlier, Professeur, Université de Bordeaux

Examineurs :

Christian Masquelier, Professeur, Université de Picardie Jules Verne – Amiens

Frédéric Le Cras, Directeur de recherche, CEA-Liten

A Papa, tu nous as quitté trop tôt mais sache que j'oublierai jamais ta dernière phrase « *Prends soin de toi et aie confiance en toi car moi j'ai !* et je serais toujours près de toi».

A Brigitte Pecquenard qui nous a quitté il y a quelques mois et qui a beaucoup attribué à la réussite de ce projet.

Table des matières

RESUME :.....	10
ABSTRACT :.....	11
Chapitre 1 : Étude bibliographique	
1 LES MICROBATTERIES.....	21
1.1 DE LA BATTERIE A LA MICROBATTERIE.....	21
1.2 APPLICATION DES MICRO-BATTERIES.....	23
1.3 FONCTIONNEMENT ET PERFORMANCES DES MICROBATTERIES.....	25
1.4 MATERIAUX CONSTITUANT LES MICROBATTERIES :.....	26
a. Électrode négative.....	27
b. Électrode positive.....	29
2 GENERALITES SUR LES ELECTROLYTES SOLIDES EN COUCHE MINCES :.....	30
3 LE LIPON : LA REFERENCE DES ELECTROLYTES EN COUCHES MINCES.....	31
4 AMELIORATION DES PROPRIETES DU LIPON.....	35
5 CARACTERISATION DU LIPON PAR RMN DU SOLIDE.....	36
5.1 PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE RMN.....	36
5.2 LES INTERACTIONS RMN DANS LES SOLIDES.....	38
a. Interaction Zeeman.....	39
b. L'interaction de déplacement chimique.....	40
c. Interaction de couplage spin-spin indirect.....	41
d. L'interaction quadripolaire.....	41
5.3 LA ROTATION A L'ANGLE MAGIQUE.....	43
5.4 CARACTERISTIQUES DES PRINCIPAUX NOYAUX PRESENTS DANS LES VERRES D'OXYNITRURES.....	44
a. ^{6,7} Li.....	44
b. ³¹ P.....	46
c. ¹⁷ O.....	48
d. ^{15,14} N.....	49
5.5 CARACTERISATION PAR RMN DES COUCHES MINCES LIPON.....	49
5.6 EXPERIENCES RMN UTILISEES.....	53
a. Expérience à une impulsion.....	53
b. Mesure du T ₁ par saturation-récupération.....	54
c. Mesure de la constante T ₂ ' par la séquence CPMG.....	55
d. La séquence TRAPDOR.....	56
e. Expériences 2D de corrélation pour les proximités homonucléaires.....	57
REFERENCES.....	59
Chapitre 2 : Étude structurale des couches minces des électrolytes	
1 ÉTUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET STRUCTURALES DES COUCHES MINCES DE LIPON.....	70
1.1 ÉLABORATION DES COUCHES MINCES.....	70

a.	Principe de la pulvérisation cathodique.....	70
b.	Préparation de la cible et le dépôt.....	71
c.	Détermination de la composition chimique.....	74
1.2	INFLUENCE DE LA NITRURATION SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTION IONIQUE	75
1.3	CARACTERISATION PAR RMN DU SOLIDE : MODELE STRUCTURAL DU LiPON.....	78
a.	Comparaison entre les couches minces amorphes et les phases cristallines :	78
b.	Environnement local du phosphore	79
c.	Expériences 2D BABA ³¹ P.....	81
d.	Expérience TRAPDOR ³¹ P- ¹⁴ N}	83
1.4	INFLUENCE DU DEBIT D'AZOTE SUR LES SPECTRES RMN ³¹ P ET ⁷ Li.....	84
a.	³¹ P	85
b.	⁷ Li	87
c.	Spectre 1D MAS.....	87
d.	Temps de relaxation T ₁ et T ₂ '	89
2	INFLUENCE DU DOUBLE OXYDE FORMATEUR.....	91
2.1	ÉTAT DE L'ART	91
2.2	ÉLABORATION DES COUCHES MINCES	93
a.	Préparation de la cible et le dépôt.....	93
b.	Détermination de la composition chimique.....	94
2.3	INFLUENCE DE LA NITRURATION SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTION IONIQUE	94
2.4	CARACTERISATION RMN DU SOLIDE.....	96
a.	Environnement local du phosphore	96
b.	Influence du débit d'azote	96
□	³¹ P	96
□	⁷ Li	98
3	CONCLUSION DU CHAPITRE	101
	RÉFÉRENCES.....	102

Chapitre 3 : Étude méthodologique

1.	ÉTAT DE L'ART SUR LES NOYAUX QUADRIPOLAIRES	108
2.	MQMAS	109
3.	STMAS	110
4.	T-HMQC.....	110
4.1	INTRODUCTION	110
4.2	SEQUENCE D'IMPULSION.....	111
4.3	HAMILTONIEN EFFECTIF TRAPDOR.....	113
a.	Second ordre	113
b.	Ordres supérieurs	114
4.4	SIMULATION NUMERIQUES	115
a.	Paramètres de simulation.....	115
b.	¹⁹⁵ Pt.....	116
c.	¹⁴ N.....	119
d.	³⁵ Cl.....	126
5.	DEMONSTRATIONS EXPERIMENTALES T-HMQC	128

5.1	ÉCHANTILLONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	128
a.	Le cisplatine et le transplatine	128
b.	L'histidine.....	129
c.	Les conditions expérimentales.....	130
5.	LES RESULTATS EXPERIMENTAUX	131
a.	¹⁹⁵ Pt.....	131
b.	¹⁴ N.....	137
c.	³⁵ Cl.....	139
6.	CONCLUSION DU CHAPITRE	141
	REFERENCES.....	143
	CONCLUSION.....	150
	PERSPECTIVES.....	152
	ANNEXES :	158

Remerciement :

Ce travail n'aurait pas vu le jour sans les contributions, l'aide et le soutien d'un grand nombre de personnes que je souhaite remercier ici chaleureusement.

Tout d'abord, merci aux rapporteurs Mme Dany Carlier et M. Michaël Deschamps d'avoir accepté de lire mon manuscrit, d'évaluer mon travail et pour leur intérêt pour ce projet. Je remercie également MM. Christian Masquelier et Frédéric Le Cras d'avoir accepté d'être examinateurs dans ce jury. Encore merci, vos commentaires et vos conseils me seront précieux.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à mes directeurs de thèse qui m'ont épaulé durant ces trois années (plus) et m'ont fait partager leurs expériences de la RMN. Olivier Lafon pour sa disponibilité (même avec un agenda chargé), la confiance et la liberté qu'il m'a accordées pendant ces travaux, ce qui m'a permis de conduire mes recherches dans des bonnes conditions ainsi que les relectures attentives de ce manuscrit et des rapports. Frédérique Pourpoint pour son accompagnement lors de mes premiers pas en RMN des solides en master, sa bonne humeur et ses blagues (par rapport au signal-sur-bruit de mes échantillons).

Je souhaite également remercier les financeurs de cette thèse, l'agence national de recherche qui a financé mes trois années de thèse à l'UCCS au travers du projet PRC ThinGlass.

Cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est sans les nombreux collaborateurs dans le cadre du projet ThinGlass financé par l'agence national de recherche, pour leurs expertises dans des différents domaines, et qui ont contribué à la réussite de mes travaux. Je citerai notamment Brigitte Pecquenard Le Cras, Rafael B. Nuernberg, Annie-kim Landry et Frédéric le Cras (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux – ICMCB et CEA LETI) pour l'accueil, la formation sur le dépôt des couches minces et les mesures électrochimiques lors de mon passage à Bordeaux.

Je souhaite également adresser ma profonde gratitude aux RMNistes de l'équipe RMN2I de l'UCCS : Laurent Delevoye pour son soutien et sa bienveillance (pour le BBQ et le chargeur de PC), Jean-Paul Amoureux (Grand-père de la RMN), pour m'avoir aidé lors des travaux en méthodologie RMN et de m'avoir expliqué les séquences avec sa manière, Julien Trébosc (le fameux .JT) pour sa patience (surtout avec mon MAS), son aide avec les logiciels TopSpin, DMFit et SIMPSON mais aussi sa disponibilité aux spectros, Andrew Rankin pour son soutien, ses encouragements, son aide au spectro (du 400 au 1200 MHz) et de m'accueillir dans son bureau, Manju Reddy, pour les discussions scientifiques et le café. Enfin, un grand merci au «Bertrands», Revel et Doumert pour leur aide et disponibilité.

De plus, je remercie l'ensemble des personnels de l'UCCS, pour leur accueil et l'aide qu'ils m'ont apportée : Pascal Roussel, Victor Duffort, Myriam Wastieux, Philippe Devaux, Nora Djelal, Laurence Burylo, Maxence Vandewalle, Edouard Capoen, Frédéric Capet, David Porier, Barbara Declerck-Boulangier...

Que serait une thèse sans les thésards ? C'est pourquoi j'adresse de chaleureux remerciements à mes collègues avec qui j'ai partagé beaucoup plus de choses qu'un bureau, une paillasse et un repas au CROUS (et la fameuse file d'attente). Si c'était un plaisir de venir au labo, c'est grâce à vous (par ordre alphabétique) : Athulya, Anastasia, Batoul (merci pour les falafels), Bastien, Bouchaïb, Céline (il faut être quadrilingue pour comprendre les quadripolaires), Diana (car c'est possible de faire une thèse et avoir un enfant), Diane (le kit de survie : Twix, café, TGVmax, cinéma, Forest, to do list), Eleonora (Zen attitude), Eyad (trop d'organique) Fatima-Zohra Bassiri (Merci de m'avoir tant de fois remontée le moral, de m'avoir poussée à avancer, ces pauses cafés remplies d'anecdotes et de fous rires), Florian (le Footballeur, et Amandine), Guillaume (et Céline, le voisin : « mais Racha c'est pas loin on rentre à pieds »), Kadiali, Jean-Baptiste (nos discussions sur le foot), Jessica (The Coca-Cola Baby Guinness), Jennifer (et Marcus, tu as toujours su prendre du temps pour me réexpliquer, me former et m'apprendre comment préparer des Arepas), Jihane, Lama (différentes et pourtant identiques), Neethu, Parth (le binôme, Messi), Pierre (est-ce que c'est rouge ou bleu ?), Raphael (Gentleman), Sara, Soukaina (un jour les 30 km), Tomas (Blind test), Yasmine. J'espère garder ce lien si fort avec la *squad RM2I* qui nous a uni ces dernières années.

Je remercie du fond du cœur mes amis de longue date Zainab ES-SBAI (11 Ans) et Younes Samaki (14 ans). Vous êtes de vrais soutiens, sans vous la vie n'aurait pas été aussi douce. Je suis si fière de pouvoir dire qu'on a avancé ensemble, qu'on a réussi ensemble et qu'on continuera ensemble. Najoua Bahaeddine, Siham, merci pour nos soirées de folie, pour nos discussions sans fin à propos de tout et tous les conseils.

Un grand merci à toute ma famille « *Hajjami, Wlad Zemi Jelloul* » en particulier : Souad et Hala (car il nous faut un programme de fidélité CDG – 17^{ème} ↔ DXB – Ajman), Ahmed (plus qu'un oncle), Walid, Salim (votre petite sœur est maintenant docteur). Maman, tu es la femme la plus forte que je connais, et je t'admire. Je ne pourrais te remercier assez, tu es mon pilier, ma confidente. J'aimerais pouvoir te rendre ne serait-ce que qu'un dixième de ce que tu m'as donné. *Maman je t'aime* et merci d'être là.

أُمِّي وَإِنْ طَالَ الْحَدِيثُ بِهَا فَلَا شِعْرَ
يُؤْفِيهَا وَلَا الْأَقْلَامُ

Résumé :

Les micro-batteries « tout-solides » sont des dispositifs prometteurs pour de nombreuses applications, telles que la communication, l'électronique pour le grand public, la traçabilité, la sécurité ainsi que l'internet des objets. Néanmoins, l'une des principales limitations de ces dispositifs est la faible conductivité ionique des électrolytes solides. En particulier, l'oxynitride de phosphate de lithium (LiPON), qui est l'électrolyte le plus couramment utilisé dans les micro-batteries tout-solides commerciales, a une conductivité trois fois plus faible que les électrolytes liquides utilisés dans les batteries Li-ion. L'amélioration raisonnée de la conductivité du LiPON et de ses dérivés nécessite de mieux comprendre leur structure et leur dynamique à l'échelle atomique. Dans ce travail de thèse, nous avons exploré comment la spectroscopie RMN des solides peut permettre de caractériser la structure et la dynamique à l'échelle atomique des couches minces à base de LiPON. Les données RMN ont été comparées à celles de spectroscopie d'impédance électrochimique, afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction. En particulier, nous avons notamment montré que l'augmentation de la conductivité ionique avec la teneur en azote des LiPON provient de la formation d'azotes pontants, qui interagissent plus faiblement avec les ions Li^+ que les azotes apicaux. Cette étude a ensuite été étendue à des couches minces de LiSiPON afin d'étudier l'effet de l'incorporation d'atomes de silicium sur la structure et la dynamique des LiPON. Ces travaux de thèse ont également porté sur le développement de nouvelles séquences d'impulsion pour la détection indirecte des noyaux soumis à des interactions anisotropes élevées via d'autres isotopes soumis à des interactions anisotropes plus faibles. L'objectif était notamment de détecter les noyaux ^{14}N (spin $I = 1$, soumis à des interactions quadripolaires de quelques megahertz) via les noyaux ^{31}P ou $^{6,7}\text{Li}$. Pour cela, nous avons démontré la possibilité de détecter avec un faible bruit en t_1 les cohérences double-quantum entre les niveaux d'énergie $m_I = +1$ et -1 des noyaux ^{14}N via les protons dans les molécules organiques, telles que L-histidine·HCl, grâce à la séquence HMQC utilisant un recouplage de type TRAPDOR. Nous avons également démontré que cette expérience dite T-HMQC permet la détection indirecte des noyaux de spin-1/2 soumis à des fortes anisotropies de déplacement chimique via les protons. Néanmoins, faute de temps, nous n'avons pu appliquer l'expérience T-HMQC à l'étude des LiPON au cours de cette thèse.

Abstract :

All-solid-state microbatteries are promising devices for a wide range of applications pertaining to communication, consumer electronics, products and people identification, traceability, security as well as the internet of things. Nevertheless, low ionic conductivity of the solid electrolytes remains a major limitation of these devices. In particular, lithium phosphorus oxynitride (LiPON), which is currently the commercial standard electrolyte for all-solid-state microbatteries, has a three-fold lower conductivity than liquid electrolytes used Li-ion batteries. The rational improvement of the conductivity of LiPON and its derivatives requires a better understanding of their atomic-scale structure and dynamics. In this thesis, we explored how solid-state NMR spectroscopy can be used to characterize the structure and atomic-scale dynamics of LiPON thin films. The NMR data were compared to those of electrochemical impedance spectroscopy to better understand the conduction mechanisms. In particular, we have shown that the ionic conductivity increases with the nitrogen content of LiPONs. This is due to the formation of bridging nitrogens, which interact less with Li^+ ions than the apical nitrogens. This study was then extended to LiSiPON thin films in order to study the effect of the incorporation of silicon atoms on the structure and dynamics of LiPON. This thesis also focused on the development of new pulse sequences for the indirect detection of nuclei subject to large anisotropic interactions via other isotopes subject to small anisotropic interactions. The objective was notably to detect the ^{14}N nuclei (with spin $I = 1$ and subject to quadrupole interactions of a few megahertz), via the ^{31}P or $^{6,7}\text{Li}$ nuclei. For that purpose, we have demonstrated the possibility to detect with low t_1 noise the double-quantum coherences between the $m_I = +1$ and -1 energy levels of ^{14}N nuclei via protons in organic molecules, such as L-histidine-HCl, thanks to the HMQC sequence using a TRAPDOR recoupling. We have also demonstrated that the T-HMQC experiment allows the indirect detection of spin-1/2 nuclei subject to large chemical shift anisotropies (CSA) via protons. Nevertheless, due to time constraints, we were not able to apply the T-HMQC sequence to the study of LiPON during this thesis.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

De nos jours, les appareils électroniques jouent un rôle de plus en plus important dans notre vie quotidienne et le nombre d'appareils sans fil augmente rapidement. De nombreux efforts sont consacrés au développement de dispositifs autonomes sans fil et souvent ces dispositifs ont besoin d'une source de stockage d'énergie. Les systèmes électrochimiques, tels que les batteries, sont capables de stocker et de fournir efficacement de l'énergie à la demande, et jouent ainsi un rôle crucial dans ce domaine. Les batteries lithium-ion sont utilisées dans presque tous les appareils électroniques mobiles, avec un marché mondial d'environ 30 milliards de dollars en 2017. Une augmentation du marché de plus de 100 milliards de dollars d'ici 2025 est prévue.

Les domaines d'application possibles pour les batteries Li-ion sont aussi bien des applications à grande échelle comme dans le cas des voitures électriques et téléphones portables [1], ou des applications à petite échelle comme l'utilisation de batteries Li-ion dans des implants médicaux ou pour les fonctionnements de systèmes microélectromécaniques (MEMS) [2]. Ce sont ces dispositifs de taille réduite qui nécessitent des microbatteries solides. Ces sources d'énergie miniaturisée facilitent la miniaturisation et conduisent à plus de flexibilité pour la conception de dispositifs microélectroniques autonomes. D'un point de vue technique, les microbatteries présentent plusieurs avantages, notamment l'utilisation d'électrolytes solides, qui limitent les problèmes de courts-circuits, ainsi que les fuites d'électrolyte et l'emballement thermique. En outre, les couches minces sont plus faciles à réaliser au niveau industriel, ce qui permet l'intégration directe de microbatteries sur les circuits électroniques.

Le LiPON (Oxynitride de lithium et phosphore) est un matériau d'électrolyte solide de structure amorphe qui a été développé pour la première fois au *Oak Ridge National Laboratory* dans les années 1990. Depuis, le LiPON est l'électrolyte en couche mince le plus utilisé dans les microbatteries. Ces couches minces de LiPON sont généralement préparées à partir d'une cible de Li_3PO_4 par pulvérisation réactive magnétron radiofréquence dans une atmosphère riche en azote [3]. La conductivité ionique du LiPON est de $2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante (25 °C). Si cette conductivité est inférieure à celle d'autres électrolytes solides, le LiPON a l'avantage de présenter une bonne stabilité électrochimique vis-à-vis du lithium métal, qui peut être utilisé comme électrode négative.

Des recherches sont nécessaires pour améliorer la conductivité ionique du LiPON. Récemment, il a été démontré que l'augmentation du débit de dépôt de l'azote et que l'incorporation d'un second formateur, tel que SiO_2 , peut considérablement améliorer la conductivité ionique. Néanmoins, il est nécessaire de

mieux comprendre comment ces changements dans la composition chimique affectent la structure au niveau atomique et donc, le mécanisme de conduction du Li^+ . La caractérisation de la structure à l'échelle atomique des couches minces est un défi car elles sont amorphes et de faible épaisseur, tout en contenant de multiples motifs moléculaires. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse dans le cadre du projet ANR *ThinGlass*. Ce manuscrit de thèse s'articule donc autour de trois parties apportant des réponses scientifiques ou technologiques aux différentes problématiques rencontrées :

Le premier chapitre de ce manuscrit rassemble des données bibliographiques permettant de faire le point sur l'état de l'art lié au sujet abordé dans cette thèse. Une première partie est consacré aux microbatterie, aux verres conducteurs ioniques en couche minces, dont les LiPON. Une deuxième partie décrit le principe de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) qui est la principale technique de caractérisation dans cette thèse. En particulier, les principales expériences RMN employées pendant ce travail de thèse sont présentées.

Le deuxième chapitre présente l'étude structurale des couches minces de LiPON par spectroscopie RMN. Ce travail met en avant les capacités de la RMN à sonder l'environnement local du ^{31}P (Figure 1) ainsi que les changements de coordinence et de mobilité des ions Li^+ lors de l'augmentation du débit de dépôt. Nous avons également étudié par RMN des solides l'influence d'un second oxyde formateur (SiO_2) sur la structure et la dynamique à l'échelle atomique dans les couches minces de LiSiPON. Un défi pour la caractérisation RMN de ces couches minces est la faible masse des échantillons et leur caractère amorphe.

Le troisième chapitre présente le développement de nouvelles séquences d'impulsion pour la détection indirecte des noyaux soumis à des interactions anisotropes élevées via d'autres isotopes soumis à des interactions anisotropes plus faibles. Il s'agit de la séquence HMQC utilisant un recouplage de type TRAPDOR dite T-HMQC. L'idée était au départ d'utiliser cette séquence pour la détection indirecte des noyaux ^{14}N via les noyaux ^{31}P ou ^7Li dans les couches minces de LiPON ou LiSiPON. Dans le cadre de cette thèse, nous avons démontré l'efficacité de cette séquence pour la détection indirecte des noyaux de spin-1/2 soumis à des fortes anisotropies de déplacement chimique, tels que le ^{195}Pt . Nous avons aussi étudié comment cette séquence peut être utilisée pour la détection via les protons des noyaux quadripolaires de spin-1 (^{14}N) ou 3/2 (^{35}Cl). Ces travaux se sont basés (i) sur des simulations de dynamique de spins réalisées à l'aide du logiciel SIMPSON et (ii) sur des expériences sur différents composés modèles.

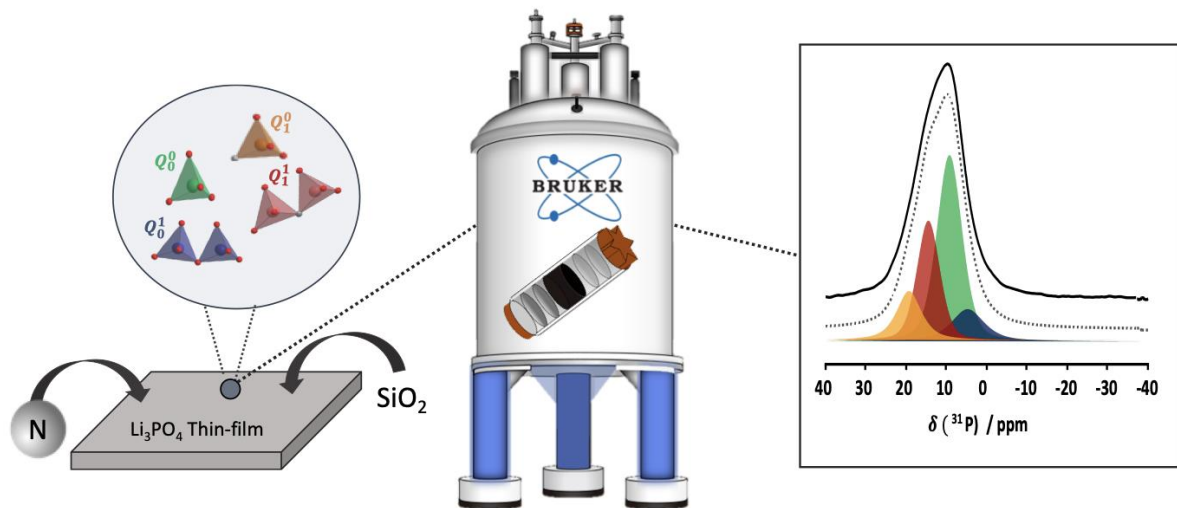


Figure 1 La RMN à l'état solide a été utilisée pour sonder la structure au niveau atomique des films minces de LiPON et LiSiPON.

Références :

- [1] B. Scrosati et J. Garche, « Lithium batteries: Status, prospects and future », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 9, p. 2419-2430, mai 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- [2] P. H. L. Notten, F. Roozeboom, R. A. H. Niessen, et L. Baggetto, « 3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 24, p. 4564-4567, doi: 10.1002/adma.200702398.
- [3] N. Suzuki, S. Shirai, N. Takahashi, T. Inaba, et T. Shiga, « A lithium phosphorous oxynitride (LiPON) film sputtered from unsintered Li_3PO_4 powder target », *Solid State Ion.*, vol. 191, n° 1, p. 49-54, doi: 10.1016/j.ssi.2011.04.001.
- [4] J. H. Pikul, H. Gang Zhang, J. Cho, P. V. Braun, et W. P. King, « High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes », *Nat. Commun.*, vol. 4, n° 1, p. 1732, doi: 10.1038/ncomms2747.

Chapitre 1 :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1	LES MICROBATTERIES	21
1.1	DE LA BATTERIE A LA MICROBATTERIE.....	21
1.2	APPLICATION DES MICRO-BATTERIES	23
1.3	FONCTIONNEMENT ET PERFORMANCES DES MICROBATTERIES	25
1.4	MATERIAUX CONSTITUANT LES MICROBATTERIES :.....	26
a.	Électrode négative	27
b.	Électrode positive	29
2	GENERALITES SUR LES ELECTROLYTES SOLIDES EN COUCHE MINCES :	30
3	LE LiPON : LA REFERENCE DES ELECTROLYTES EN COUCHES MINCES	31
4	AMELIORATION DES PROPRIETES DU LiPON	35
5	CARACTERISATION DU LiPON PAR RMN DU SOLIDE.....	36
5.1	PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE RMN	36
5.2	LES INTERACTIONS RMN DANS LES SOLIDES.....	38
a.	Interaction Zeeman	39
b.	L'interaction de déplacement chimique	40
c.	Interaction de couplage spin-spin indirect.....	41
d.	L'interaction quadripolaire	41
5.3	LA ROTATION A L'ANGLE MAGIQUE.....	43
5.4	CARACTERISTIQUES DES PRINCIPAUX NOYAUX PRESENTS DANS LES VERRES D'OXYNITRURES	44
a.	^{6,7} Li	44
b.	³¹ P	46
c.	¹⁷ O.....	48
d.	^{15,14} N	49
5.5	CARACTERISATION PAR RMN DES COUCHES MINCES LiPON.....	49
5.6	EXPERIENCES RMN UTILISEES	53
a.	Expérience à une impulsion.....	53
b.	Mesure du T ₁ par saturation-récupération.....	54
c.	Mesure de la constante T ₂ ' par la séquence CPMG	55
d.	La séquence TRAPDOR.....	56
e.	Expériences 2D de corrélation pour les proximités homonucléaires	57
	REFERENCES.....	59

1 Les microbatteries

1.1 De la batterie à la microbatterie

Le développement d'équipements électroniques portables (téléphones, ordinateurs, outillages...), des transports électriques (trottinettes, vélos, voitures...) et des réseaux électriques intelligents ont conduit à un essor important du stockage électrochimique de l'énergie. En particulier, les voitures électriques permettent de limiter les émissions de CO₂ d'origine anthropique et l'usage d'hydrocarbure, et représentent une des technologies prometteuses pour lutter contre le réchauffement climatique et faire face à l'épuisement des ressources pétrolières. Ainsi, la demande annuelle d'accumulateurs électriques a cru de 30 % par an entre 2010 et 2018 atteignant une capacité de stockage énergétique de 180 GWh. En outre, une croissance annuelle 25 % est prévue jusqu'en 2030, où la capacité énergétique devrait atteindre 2600 GWh. Cet accroissement de la demande stimule fortement les recherches dans le domaine du stockage électrochimique, afin d'augmenter la capacité, la sécurité, la vitesse de charge et la durée de vie des batteries d'accumulateurs électriques, mais également de diminuer leur coût et leur impact environnemental.

Si les recherches sur les batteries se sont fortement accélérées depuis 30 ans, cette technologie a été inventée il y a plus de deux siècles par le physico-chimiste italien Alessandro Volta [1]. Ce premier accumulateur électrique était constituée d'un empilement de disques de zinc et de cuivre séparés par un tissu trempé dans l'eau salée. De nombreuses avancées au cours du XIX^{ème} et XX^{ème} siècles ont permis d'améliorer les propriétés des accumulateurs électrochimiques (Figure 1-1) [1] [2] [3] [4] [5]. En particulier, les batteries Li-ion ont été développées dans les années 1970-1980, notamment par M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough et Akira Yoshino, qui ont reçu le prix Nobel en 2019 pour leurs travaux [6]. Ces batteries offrent notamment une densité d'énergie élevée, une faible auto-décharge et une grande durée de vie. Elles sont aujourd'hui parmi les batteries les plus utilisées au niveau mondial.

La plupart des batteries lithium-ion utilisent actuellement un électrolyte liquide constitué de sels de lithium, tels que LiPF₆, dissous dans un solvant organique, tels que le carbonate d'éthylène, les électrolytes aqueux étant exclus car l'eau réagit le lithium. Ces solvants organiques sont inflammables, ce qui augmentent le risque d'incendie des batteries. L'électrolyte liquide peut également fuir et produire des produits nocifs ou corrosifs. En outre, l'utilisation d'un électrolyte liquide est une limitation importante pour la miniaturisation des batteries.

Ceci a conduit au développement de batteries au lithium tout solide. Si les premiers électrolytes solides, tels que Ag_2S , ont été découverts au début du XIX^{ème}, l'intérêt des batteries tout solide n'a été reconnu qu'à la fin des années 1960, avec l'introduction d'électrolytes solides, tels que RbAg_4I_5 [7], puis, d'électrolytes solides à base de polymère [8]. Une avancée importante a été l'introduction de couches minces d'électrolytes solides à base d'oxynitride de phosphore de lithium (LiPON), qui ont permis le développement des premières microbatteries ayant une épaisseur de quelques micromètres (typiquement de 10 à 25 μm) et une aire variant de quelques mm^2 à quelques cm^2 [9] [10]. Ce travail de thèse ayant porté sur les électrolytes de microbatteries, l'intérêt et la constitution de ces dispositifs sont présentés plus en détail dans la section suivante. Néanmoins, il est à noter que le développement d'autres classes d'électrolytes à base d'oxyde ou de sulfure a permis le développement récent de batterie au lithium tout solide de taille plus importante, notamment pour les véhicules électriques [11].

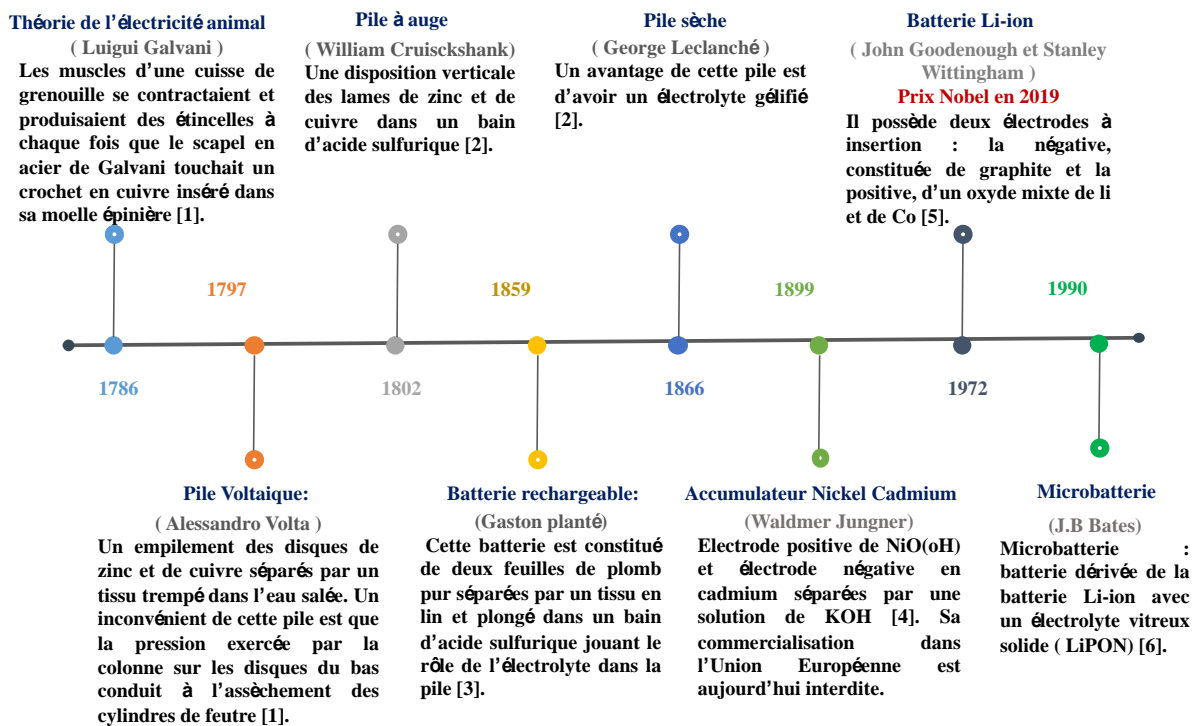


Figure 1-1. Frise chronologique représentant quelques-unes des principales avancées dans le domaine des batteries.

1.2 Application des micro-batteries

Le développement des dispositifs électroniques miniaturisés peut nécessiter des sources d'énergie électrique également miniaturisées. Les applications visées pour les microbatteries sont les suivantes (Figure 1-2):

- Les microbatteries peuvent être utilisées comme solution d'énergie de secours (*back-up*) en cas de défaillance de la batterie principale pour des composants électroniques, tels que les horloges à temps réel (*real time clocking*, RTC, en anglais, voir Figure 1-2a) ou la mémoire vive statique (*static random access memory*, SRAM, en anglais) [8]. Les horloges à temps réel requièrent de très faibles courants (de l'ordre de la centaine de nA). L'alimentation de secours de ces composants est actuellement assurée par des piles boutons mais leur capacité est surdimensionnée et leur épaisseur (> 1 mm) trop importante ;
- Les microbatteries peuvent servir de sources d'énergie embarquée pour l'alimentation des radio-étiquettes actives (*radio-frequency identification*, RFID, en anglais), qui permettent de stocker des données sur les produits (suivi de température pour le respect de la chaîne du froid, mesure de chocs...). En particulier, la société Technopuce commercialise des radio-étiquettes équipées de microbatteries graphite/polymère/LiCoO₂ utilisées en production pour le suivi de la chaîne du froid des produits surgelés [11] (Figure 1-5b).
- Les microbatteries peuvent alimenter des mini-écrans LCD. Ces écrans peuvent, par exemple, être placés au dos des cartes bancaires, afin de changer le cryptogramme et ainsi sécuriser les achats en lignes. Depuis 2015, plusieurs banques françaises utilisent ces cartes bancaires intelligentes [11] [14].
- Les accessoires personnels électroniques (bracelets ou montres connectés, écouteurs sans-fil) qui se doivent d'être toujours plus fins ou plus légers, peuvent être alimentés par des microbatteries, au lieu des batteries Li-ion classique ou des piles boutons. Par exemple, la montre produite en 2013 par l'entreprise Central Standard Timing est alimentée par des microbatteries [15].
- Les lentilles de contact intelligentes sont un autre exemple d'accessoires électroniques nécessitant des microbatteries comme source d'énergie. En 2012, le Centre de technologie des microsystèmes de l'Université de Gand a développé des lentilles équipées de microbatteries permettant de projeter des informations sur l'œil, (par

exemple des messages provenant d'un téléphone portable) [16]. Ces nouvelles lentilles peuvent également permettre de mesurer la tension oculaire pour les patients atteints de pathologie, telles que le glaucome.

- Plus généralement, les microbatteries sont des solutions technologiques prometteuses pour l'alimentation des dispositifs médicaux implantables, tels ceux utilisés pour le relargage de médicaments, l'imagerie médicale (micro-caméra, micro-capteur), les pacemakers, les défibrillateurs, les pompes à insulines...



Figure 1-2. Exemples de systèmes électroniques utilisant des microbatteries : a) horloge à temps réel alimentée par une pile bouton, qui pourrait être remplacée par une microbatterie, b) radio-étiquette, c) carte bancaire intelligente, d) montre bracelet digitale et

Ces dispositifs consomment des puissances de l'ordre de quelques nanowatts, voire quelques milliwatts (voir Figure 1-3), inférieures de 3 à 10 ordres de grandeur aux puissances consommées par les téléphones et des ordinateurs portables qui peuvent atteindre 10 W [17].

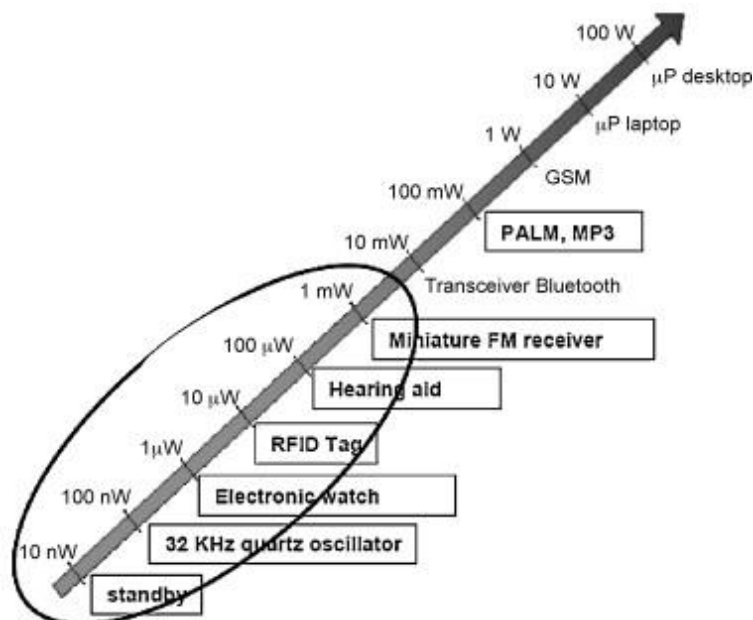


Figure 1-3. Consommation électrique de différents appareils électroniques mobiles [17].

1.3 Fonctionnement et performances des microbatteries

Une microbatterie fonctionne comme un générateur électrochimique secondaire, c'est-à-dire un dispositif capable de transformer réversiblement l'énergie chimique en énergie électrique. Elle est constituée de deux électrodes (une électrode négative, l'anode, et une électrode positive, la cathode), chacune étant le siège de demi-réactions d'oxydo-réduction, et d'un électrolyte assurant le transport d'ions entre ces électrodes. La présence d'un électrolyte solide permet l'utilisation de lithium métallique comme matériau d'électrode négative, tandis que l'électrode positive est souvent un matériau d'insertion pour les ions Li^+ .

Par exemple, lors de la décharge (voir Figure 1-4), le lithium métallique est oxydé au niveau de l'électrode négative. Les électrons libérés se déplacent dans le circuit électrique extérieur de l'électrode négative vers l'électrode positive, où ils réduisent les ions lithium alors que les ions de lithium (Li^+) migrent à travers l'électrolyte vers l'électrode positive.

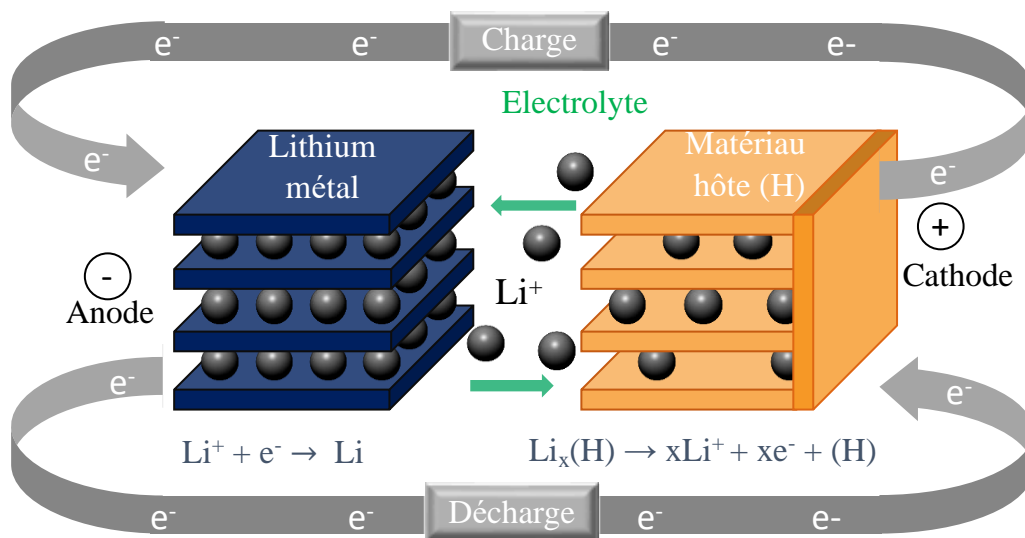


Figure 1-4. Principe de fonctionnement d'une microbatterie au lithium.

Comme pour les batteries, les critères de performances des microbatteries sont :

- la capacité spécifique ou volumique,
- la cyclabilité,
- la durée de vie calendaire,
- l'auto-décharge,
- la tenue en température,
- le courant maximal applicable et le potentiel de fonctionnement.

1.4 Matériaux constituant les microbatteries :

Une microbatterie se définit comme un accumulateur tout solide miniaturisé composé d'un empilement de couches minces sur un substrat plan. Ce substrat peut être un verre, une céramique, du silicium isolé, un métal isolé, ou un polymère. L'empilement est constitué de collecteurs de courant et de couches actives, ainsi que d'une couche protectrice, qui protège la batterie de l'humidité (Figure 1-5).

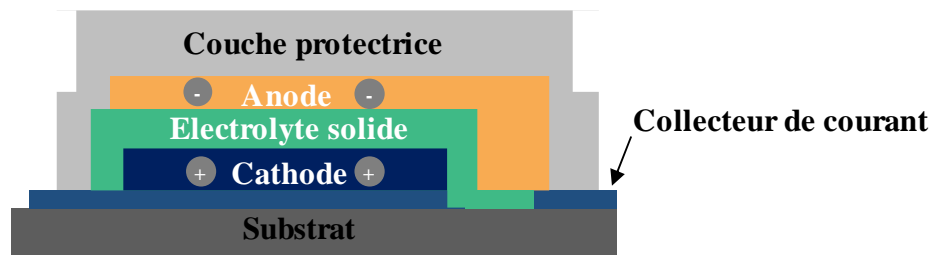


Figure 1-5. Schéma d'une microbatterie décrivant l'empilement des différentes couches.

Le tableau 1 présentent quelques-unes des principales microbatteries tout solides, qui ont présentées à ce jour dans la littérature.

Tableau 1. Caractéristiques de quelques microbatteries. L'électrode négative est déposée par évaporation (*) ou pulvérisation cathodique (**), tandis que l'électrolyte et l'électrode positive sont toujours déposées par pulvérisation cathodique est utilisée dans tous les cas pour l'électrolyte et la cathode.

Électrode négative	Électrolyte	Électrode positive	Potentiel (V)	J ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Capacité	Réf.
Li*	LiPON	Li-V ₂ O ₅	1,5 - 3	2 - 40	10 - 20 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[9]
Li*	LiPON	LiMn ₂ O ₄	4 - 5,3	10	10 - 30 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[18]
Li*	LiPON	LiCoO ₂	4,2 - 2	50 - 400	35 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[19]
Li*	LiPON	Li _x (Mn _y Ni _{1-y}) _{2-x} O ₂	4 - 3,5	1 - 10	100 mAh/g	[20]
Li*	LiPON	LiMn ₂ O ₄	4,5 - 2,5	2 - 40	11 - 81 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[21]
SiSn _{0,87} O _{1,20} N _{1,72}	LiPON	LiCoO ₂	2,7 - 4,2	5000	340 - 450 mAh/g	[22]
Li*	LiPON	LiMn ₂ O ₄	4,3 - 3,7	800	45 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$	[23]
Cu	LiPON	LiCoO ₂	4,2 - 3,5	1 - 5	130 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[24]
Li _x V ₂ O ₅ **	LiPON	V ₂ O	3,5 - 3,6	10	6 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[25]
V ₂ O ₅ **	LiPON	LiMn ₂ O ₄	3,5 - 1	> 2	18 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	[26]
Si _{0,7} V _{0,3} **	LiSiPON	LiCoO ₂	3,9 - 2,0	1500	50 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$	[27]

a. Électrode négative

L'électrode négative doit présenter les propriétés suivantes :

- une conduction ionique élevée,
- une conduction électronique élevée,
- une grande capacité spécifique,

- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte,
- une température de fusion supérieure à 300 °C,
- une bonne cyclabilité.

Le lithium métallique est l'électrode négative la plus couramment utilisée dans les microbatteries. Un tel matériau présente de nombreux avantages. Il est notamment un bon conducteur électronique et peut être facilement déposé par évaporation thermique en raison de son bas point de fusion (181 °C). En outre, son faible potentiel standard ($E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = -3,04$ V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH)) permet d'atteindre des tensions de fonctionnement élevées. Il présente également une capacité spécifique théorique importante de $206 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. En outre, l'utilisation d'un électrolyte dense et vitreux dans les microbatteries empêche la formation de dendrites et permet d'effectuer plusieurs milliers de cycles.

Néanmoins, le lithium métallique est fortement réactif à l'air et à l'humidité. Par conséquent, la microbatterie doit être préparée en atmosphère inerte et encapsulée, ce qui représente une difficulté et un coût pour la production industrielle de ces composants. En outre, le dépôt par évaporation est aisé mais nécessairement différent des autres couches minces de l'empilement (qui sont déposées par pulvérisation cathodique). En outre, le bas point de fusion du lithium métallique limite l'utilisation de techniques de soudure conventionnelle, tel quel le brasage par refusion (*solder-reflow* en anglais), utilisée en microélectronique, pour l'intégration sur un circuit électronique, puisque ce procédé nécessite une température de 260 °C.

Pour contourner ces difficultés, d'autres matériaux d'électrode négative ont été testés, tels que les alliages de lithium et de silicium ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$), d'étain ($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$) ou de germanium ($\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$), qui possèdent également des capacités spécifiques théoriques élevées. En outre, les couches minces de ces alliages peuvent être facilement déposées par électrodéposition ou par pulvérisation cathodique [28]. Néanmoins, une limitation importante de ces matériaux d'électrode négative est l'augmentation de volume importante de l'électrode lors de l'insertion du lithium, qui peut atteindre 300 % et nuire à la cyclabilité de la microbatterie [29]. Deux voies ont été explorées pour contourner ce phénomène, soit (i) l'utilisation d'électrodes constituée de dépôts mixtes d'un composé alliable avec le lithium et d'un composé non alliable, tels que des multicouches alternées d'épaisseur 75–95 Å de Si-Fe et Si-Co [9] et (ii) l'utilisation d'électrode à base d'étain ou de silicium, tels les oxynitrures de silicium et d'étain (Li_xSiTON où T représente l'étain (*tin* en anglais)), dont l'expansion volumique est limitée [30].

b. Électrode positive

L'électrode positive doit présenter les propriétés suivantes :

- une conduction ionique élevée, afin de permettre la diffusion des ions Li^+ de la surface vers le cœur du matériau,
- une conduction électronique élevée,
- une grande capacité spécifique,
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte,
- un potentiel élevé par rapport à l'électrode négative.

Les électrodes positives de microbatteries les plus utilisées dérivent de matériaux massifs reconnus pour leurs bonnes performances électrochimiques. Il s'agit principalement d'oxydes ou de sulfures déposés sous forme de couches minces. Historiquement, les premières microbatteries utilisaient comme électrode positive des couches minces de TiO_yS_z qui peuvent être déposées à partir d'une cible de titane sous pression partielle de H_2S [31] ou par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de TiS_2 sous atmosphère d'argon [32]. L'intérêt de l'électrode en TiO_yS_z est notamment qu'elle peut être déposée sur des substrats polymériques à température ambiante. Lee *et al.* ont obtenu une capacité de $100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant une centaine de cycles (entre 1,8 V et 2,45 V) pour une microbatterie tout solide, contenant du lithium métallique, une couche mince de TiO_yS_z (1,2 μm) et du LiPON (électrolyte). En revanche, ces matériaux TiO_yS_z sont peu stables à hautes températures et en atmosphère humide.

Pour s'affranchir de ces limitations, d'autres matériaux ont été étudiés. L'oxyde de vanadium V_2O_5 offre une grande capacité spécifique théorique ($123 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ pour une fenêtre de potentiel entre 3,7 – 1,5 V Li^+/Li) [33] mais sa faible conductivité ionique limite la densité de courant à $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. En revanche, plusieurs oxydes de métaux de transition, tels que LiCoO_2 [34] [35], et LiMn_2O_4 [35] [18], présentent d'excellentes propriétés électrochimiques, notamment du fait de leurs structures cristallines favorables à l'insertion du lithium. Cependant, la préparation des phases cristallines ayant les meilleures propriétés électrochimiques nécessite un recuit entre 400 et 700 °C ce qui limite l'utilisation de certains substrats, tels que les polymères flexibles. Des électrodes à bases de LiCoO_2 et LiMn_2O_4 ont été préparées sous forme amorphe et sans recuit. Cependant, ces électrodes présentent une conductivité électronique 100 fois plus faible que les phases cristallisées, ce qui limite les densités de courant applicables ($50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Les propriétés des principaux matériaux d'électrode utilisés dans les microbatteries sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2. Performances des différentes électrodes positives utilisées dans une microbatterie tout solide type Cathode/LiPON/Li [36].

Électrode Positive	Capacité ($\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)	Densité d'énergie (Wh/l)	Energie spécifique (Wh/kg)	Traitement thermique
LiCoO ₂ Cristallisé	62 [4,2 - 3,5 V]	400	200	700 °C sous O ₂
LiMn ₂ O ₄ Cristallisé	40 [4,2 - 4,0 V]	433	211	400 °C sous O ₂
V ₂ O ₅	123 [3,7 - 1,5 V]	611	444	-
TiO _y S _x	100 [2,45 - 1,8 V]	364	225	-

c. Matériaux d'électrolyte solides

2 Généralités sur les électrolytes solides en couche minces :

Le principal rôle de l'électrolyte est d'assurer le transport des ions lithium entre les électrodes positives et négatives. Il doit ainsi satisfaire les critères suivants, qui sont de posséder :

- une bonne conductivité ionique ($\sim 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$),
- une conductivité électronique faible ($\sim 10^{-13} - 10^{-14} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), afin d'éviter l'autodécharge de la batterie,
- une énergie d'activation faible ($\sim 0,5 \text{ eV}$),
- une stabilité électrochimique importante dans l'intervalle de fonctionnement de l'accumulateur, afin de ne pas réagir aux potentiels des électrodes,
- une bonne stabilité mécanique et chimique avec les électrodes dans l'optique de garantir une bonne cyclabilité de la batterie.

L'emploi d'un électrolyte solide pour les microbatteries offre plusieurs avantages. Il facilite tout d'abord la miniaturisation de ces systèmes. Mais il permet également l'utilisation des microbatteries sur une plage de température plus élevée que dans le cas d'un électrolyte liquide.

L'état solide de l'électrolyte permet notamment de s'affranchir des problèmes de vaporisation et de fuite de l'électrolyte. Les électrolytes solides offrent aussi des durées de stockage plus longues avec une amélioration du rendement coulombique car la stabilité des interfaces solide-solide est plus importante que celle des interfaces liquide-solide [28]. En contrepartie, les électrolytes solides possèdent généralement des conductivités ioniques plus faibles que les électrolytes liquides. Pour cette raison, ces systèmes sont incompatibles avec des applications nécessitant de fortes puissances et sont utilisés dans des régimes de courant faible [11]

Il existe trois familles d'électrolyte solide : les matériaux organiques (polymères), inorganiques cristallisés ou amorphes [28] [37] [38]. La conductivité ionique des électrolytes solides cristallins peut atteindre $6,4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{Li}_{3,4}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{0,6}\text{S}_4$. Cependant, ces électrolytes ont été à ce jour uniquement utilisés sous forme de matériaux massifs, mais pas de couche mince [39].

Les électrolytes solides les plus répandus dans les microbatteries sont des verres conducteurs ioniques. Ils sont constitués [28]:

- d'un formateur du réseau vitreux (SiO_2 , P_2O_5 , P_2S_5 , ...),
- et d'un modificateur (Li_2O , Li_2S , ...) qui permet la mobilité des porteurs de charges dans le matériau

La conductivité ionique du verre dépend principalement de deux facteurs : la concentration en ions lithium et la polarisabilité du réseau vitreux, une plus grande polarisabilité favorisant la mobilité des ions lithium. Ainsi, le remplacement des atomes d'oxygène par des atomes de soufre plus polarisables améliore la conductivité ionique. Par exemple, des conductivités ioniques de 10^{-4} et $2,5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ont pu être obtenues pour des couches minces respectivement de $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [40] et $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ [41] préparés par pulvérisation cathodique. Néanmoins, ces couches minces contenant du soufre sont très réactives vis-à-vis de l'humidité de l'air.

3 Le LiPON : la référence des électrolytes en couches minces

Les premiers électrolytes solides sous forme de couche mince ont vu le jour dans les années 1980 [42]. Un électrolyte de composition $\text{B}_2\text{O}_3 - 0,8 \text{ Li}_2\text{O} - 0,8 \text{ Li}_2\text{SO}_4$ a notamment été utilisé dans les premières microbatteries. Même si ce matériau est assez riche en lithium, il possède une conductivité ionique modérée à température ambiante ($3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$).

Une approche novatrice a été proposée par le groupe de Bates au début des années 1990 [10]. Ils se sont appuyés sur les travaux montrant que l'incorporation d'azote dans les verres massifs augmente leur conductivité ionique, probablement en augmentant la polarisabilité [43]. Des couches minces de verre nitruré peuvent facilement être produites par pulvérisation cathodique en utilisant l'azote comme gaz de dépôt. Le groupe de Bates [9] a notamment démontré la possibilité d'utiliser cette approche pour réaliser des couches minces amorphes de LiPON de composition $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ avec typiquement $2,1 \leq x \leq 3,4$, $1,3 \leq y \leq 3,8$ et $0 \leq z \leq 1,4$ à partir de cible de Li_3PO_4 (0,25 P_2O_5 -0,75 Li_2O). Les couches minces de LiPON possèdent une conductivité ionique pouvant atteindre $3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante et une faible énergie d'activation de l'ordre de 0,4 à 0,6 eV. Les conductivités ioniques à 25 °C et les énergies d'activation (E_a) pour les différentes compositions étudiées en fonction de la teneur en azote sont répertoriées dans le tableau 3 [10]. Ainsi, la première microbatterie $\text{V}_2\text{O}_5/\text{LiPON}/\text{Li}$ est apparue en 1994 [9].

Tableau 3. Comparaison des rapports Li/P, de la conductivité à 25 °C et de l'énergie d'activation (E_a) de couches minces LiPON préparés par pulvérisation cathodique sous différentes atmosphères Ar/N₂ [9].

Ar/N ₂	Li/P	$\sigma / 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25 °C	E_a /eV
13/1	3,1	3,9	0,64
4/1	3,4	8,4	0,60
0/1	3,3	22,0	0,56

Plusieurs études [10], [44] ont cherché à comprendre l'influence de la nitruration sur la structure atomique des LiPON et leur conductivité ionique (voir Figure 1-6) Fleutot *et al* [45] avait notamment postulé sur la base d'analyses de spectrométrie photoélectronique X (*X-Ray photoelectron spectrometry*, XPS, en anglais) que la substitution d'atomes d'oxygène par l'azote conduit à l'apparition d'azotes divalents (noté N_d) et d'azotes trivalents (noté N_t) (Figure 1-7).

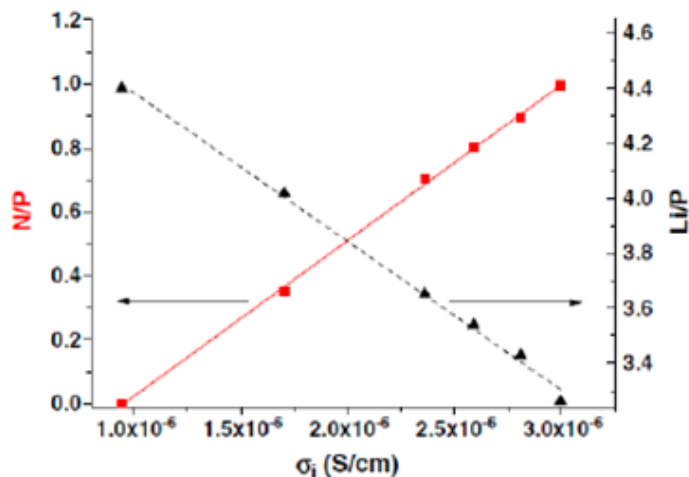


Figure 1-6. Évolution de la conductivité ionique du LiPON en fonction du rapport Li/P et N/P [45].

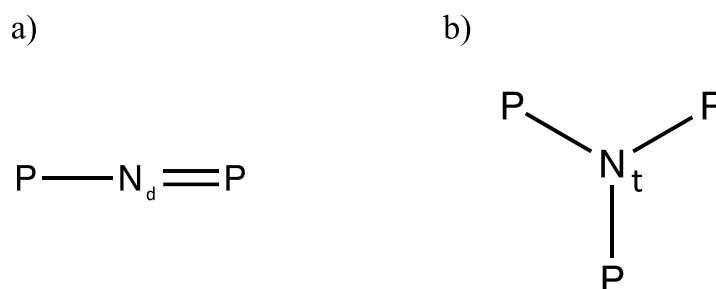


Figure 1-7. Structure schématique de a) l'azote divalent, b) l'azote trivalent.

En outre, les données XPS suggéraient la présence de ceux environnements distinct du phosphore, PO_4^{3-} et P-O-P, et de trois sites oxygènes, deux sites P=O (O_1) et $\text{Li}^+ \dots \text{O-P}$ (O_2) et un site pontant: P-O-P (O_3) (Figure 1-8).

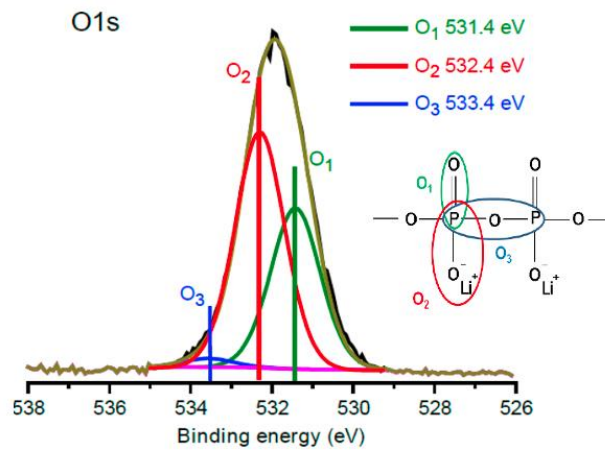
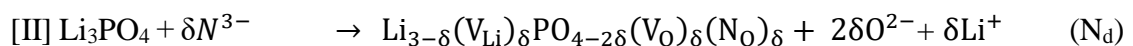
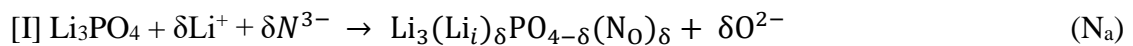


Figure 1-8. Niveaux de cœur O1s d'une analyse XPS de couche mince $\text{Li}_{3.2}\text{PO}_3\text{N}$ et identification des différents pics.

Néanmoins, ce modèle structural a été en partie remis en cause par les calculs de dynamique moléculaire *ab-initio* de Lacivita et *al.* [46] (Figure 1-9), qui confirmaient la présence d'azotes divalents mais indiquaient la présence d'azotes apicaux (N_a) au lieu des azotes trivalents. Sur la base de ces calculs, Morin et *al* [47] ont proposé trois réactions possibles pour l'incorporation de l'azote dans le LiPON :



où V_O et V_{Li} correspondent, respectivement, aux lacunes d'oxygène et de lithium et Li_i à des atomes de lithium en position interstitiel. Il est à noter que les ions apparaissant dans les équations sont considérés comme des espèces présentes dans le plasma. L'équation (I) correspond au mécanisme de formation à l'azote dit « apical » (noté N_a) situé au sommet d'un tétraèdre PO_3N . L'équation (II) décrit la formation d'azotes « pontant » (notés N_d) liant deux tétraèdres PO_3N entre eux. Finalement, l'équation (III) correspond à la formation de l'azote trivalent (noté N_t). Les calculs de dynamique moléculaire *ab-initio* suggèrent que les réactions I et II sont favorisée pour des rapports Li/P proches de 3 et (O+N)/P inférieurs ou égales à 4, ce qui explique l'absence d'azote trivalent dans la structure. Les réactions I et II montrent que

l'incorporation d'azote conduit à la formation de lacunes de lithium et d'oxygène. Ces lacunes favorisent la migration et la diffusion des ions du lithium au sein du matériau.

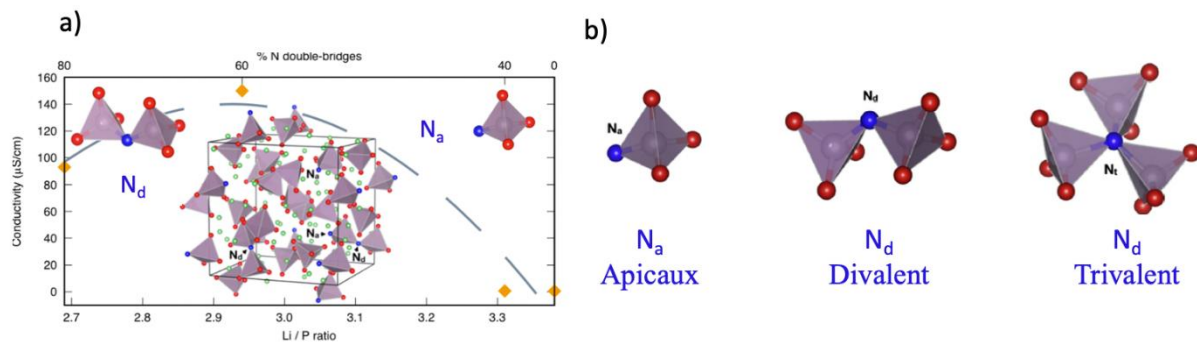


Figure 1-9. a) modèles structuraux de LiPON amorphe obtenus à partir des simulations ab initio de dynamique moléculaire, b) représentation schématisée des configurations possibles de l'azote (Azote : bleu, Phosphore : gris, Oxygène : rouge).

4 Amélioration des propriétés du LiPON

La pulvérisation cathodique est la technique la plus courante pour la réalisation des dépôts de couches minces de LiPON. De nombreuses études se sont penchées sur l'influence des différents paramètres de dépôt du LiPON permettant l'amélioration des performances intrinsèques. La conductivité ionique des films minces de LiPON varie de 7×10^{-8} à $9,8 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C en changeant la température, la pression N_2 ou la vitesse de dépôt [48]. D'autres méthodes ont été utilisées pour le dépôt des couches minces de LiPON, incluant l'épitanie en phase vapeur aux organométalliques (*metal organic chemical vapor deposition*, MOCVD, en anglais) [49], le dépôt de couches atomiques (*atomic layer deposition*, ALD, en anglais) [50], et le dépôt d'ions assisté par faisceau ionique (*ion beam assisted deposition*, IBAD, en anglais) [51]. Néanmoins, les performances des couches minces de LiPON préparées par ces autres techniques de dépôt étaient comparables à celles des couches minces obtenues par pulvérisation cathodique.

Outre les conditions de dépôt, il a été montré que la conductivité des LiPON peut être améliorée par l'ajout d'un second oxyde formateur, tels que SiO_2 . Par exemple, le LiSiPON de composition $\text{Li}_{2,9}\text{Si}_{0,45}\text{P}_1\text{O}_{1,6}\text{N}_{1,3}$ obtenu par pulvérisation à partir d'une cible 0,25 [0,8 P_2O_5 -0,2 SiO_2]-0,75 Li_2O dans un plasma réactif à l'azote possède une conductivité ionique de $1,24 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante [52]. En outre, la substitution d'atomes d'oxygène par

des atomes de soufre permet d'accroître la conductivité ionique en augmentant la polarisabilité. Par exemple, K.H. Joo *et al* [53] ont synthétisé des couches minces de composition $\text{LiSO}_{1,3}\text{N}_{0,3}$ sous plasma d'azote à partir d'une cible de Li_2SiO_4 . La conductivité ionique de ces couches minces est élevée ($2 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) mais elles sont instables à l'air.

Tableau 4. Exemple de conductivités ioniques à 25°C et énergie d'activation des électrolytes solide employé dans les microbatteries «tout solide».

Electrolyte	E_a / V	$\sigma / 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25 °C	Réf.
$\text{Li}_{3,2}\text{PO}_3\text{N}$	0,57	3×10^{-6}	[45]
$\text{Li}_{0,29}\text{S}_{0,28}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,09}$	0,47	2×10^{-5}	[53]
$\text{Li}_{2,9}\text{Si}_{0,45}\text{PO}_{1,6}\text{N}$	0,57	3×10^{-6}	[52]
$\text{LiBO}_2\text{-}0,7 \text{ Li}_2\text{SO}_4$	0,51	$2,5 \times 10^{-6}$	[52]

5 Caractérisation du LiPON par RMN du solide

Les couches minces de LiPON utilisés dans les microbatteries étant amorphes, la diffraction des rayons X (DRX) ne peut pas être utilisée pour caractériser leur structure à l'échelle atomique. Jusqu'à présent, la structure à l'échelle atomique des LiPON avait été principalement étudiée par XPS et par des mesures de fonction de distribution de paires grâce à la diffraction des neutrons [46]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des LiPON par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des solides, qui permet de sonder l'environnement local des noyaux et leur dynamique.

5.1 Principe de la spectroscopie RMN

La RMN détecte comment les noyaux atomiques magnétiques interagissent avec un champ magnétique. Les noyaux magnétiques sont ceux ayant un spin nucléaire non nul. En effet, le moment magnétique nucléaire μ d'un noyau est proportionnel à son moment cinétique intrinsèque, appelé spin I :

$$\mu = \gamma I \quad (\text{eq. 1})$$

où la constante de proportionnalité γ est appelé le rapport gyromagnétique nucléaire et dépend du noyau considéré. Les noyaux peuvent ainsi être assimilés à de petits aimants, qui tendent à s'aligner avec un champ magnétique extérieur.

En absence du champ magnétique externe, l'orientation des moments magnétiques est aléatoire et il est généralement impossible de détecter le signal RMN (voir Figure 1-100 a). Dans un champ magnétique externe, B_0 , ces spins nucléaires tendent à s'aligner avec le champ (voir Figure 1-10 b) sous l'effet de l'interaction Zeeman et conduisent à une aimantation nucléaire parallèle au champ B_0 à l'équilibre.

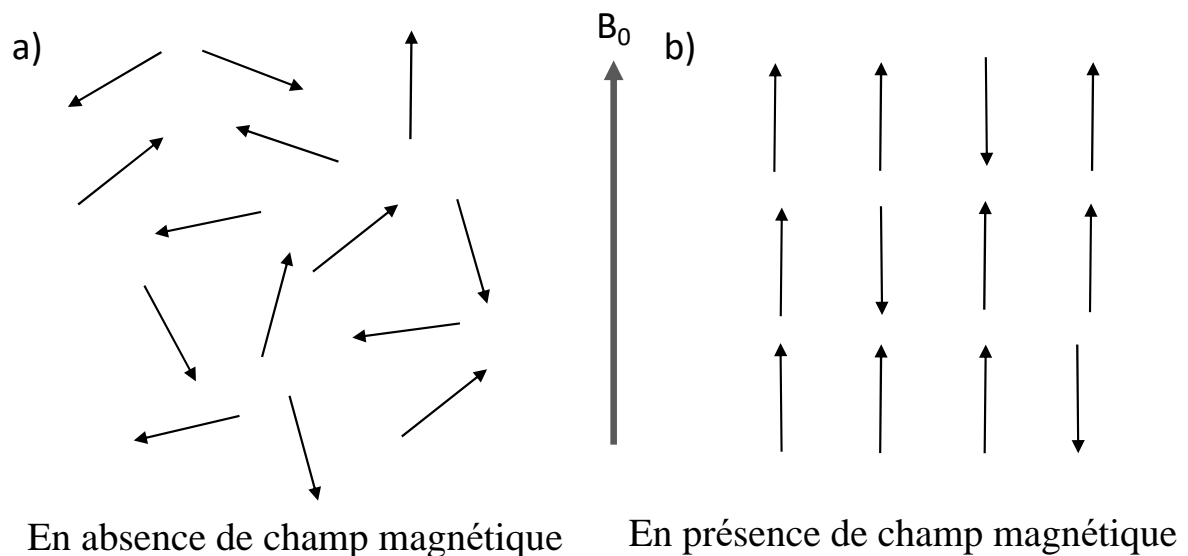


Figure 1-10. Représentation de l'orientation des spins nucléaires a) en l'absence et b) en présence d'un champ magnétique B_0 .

Il est généralement difficile de détecter l'aimantation nucléaire le long du champ B_0 . Une solution pour la détecter plus facilement consiste à la basculer dans le plan transverse au champ B_0 grâce à une impulsion radiofréquence, puis à détecter la précession de cette aimantation transverse autour du champ B_0 . La fréquence de précession de l'aimantation nucléaire transverse est appelée la fréquence de Larmor (ν_0) qui est égale à

$$\nu_0 = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (\text{eq. 2})$$

5.2 Les interactions RMN dans les solides

Les interactions RMN des solides sont réparties selon leur nature : magnétique ou électrique. Les noyaux de spin-1/2 peuvent être soumis à trois interactions purement magnétiques : le déplacement chimique, le couplage dipolaire et le couplage J (auss appelé couplage scalaire), tandis que les noyaux de spin $I > 1/2$ dits quadripolaires sont soumis à une quatrième interaction, de nature électrique appelée l'interaction quadripolaire (voir Figure 1-11). L'énergie totale d'interaction du système de spins est exprimée par un hamiltonien H (eq. 3).

Avec :

H_Z : hamiltonien Zeeman

H_{CSA} : hamiltonien de déplacement chimique

H_D : hamiltonien de couplage spin-spin direct

H_J : hamiltonien de couplage spin-spin indirect

H_Q : hamiltonien de couplage quadripolaire

$$H = H_Z + H_{CSA} + H_D + H_J + H_Q \quad (\text{eq. 3})$$

Les ordres de grandeur des différentes interactions dans les solides sont donnés dans le tableau 5.

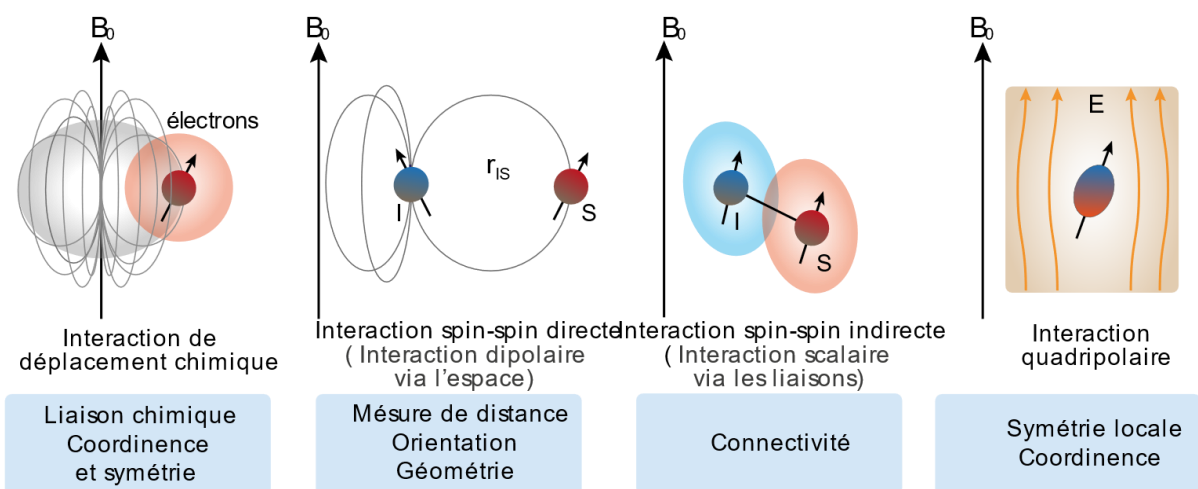


Figure 1-11. Les différents interactions RMN dans les solides et les informations qu'elles apportent sur la structure à l'échelle atomique.

Tableau 5. Ordre de grandeur des interactions RMN dans les solides.

Interaction	Zeeman	Quadripolaire	Déplacement chimique	Spin-spin direct	Spin-spin indirect
Amplitude (Hz)	10^8	10^6	10^5	10^3-10^4	$<10^3$

a. Interaction Zeeman

Dans un champ magnétique B_0 nul ($B_0 = 0$), les $2I+1$ états stationnaires d'un noyau de spin I ont la même énergie. Ils sont dits dégénérés, ce qui conduit à une orientation aléatoire de leur moment magnétique. En revanche, dans un champ magnétique B_0 non nul ($B_0 \neq 0$), les moments magnétiques tendent à s'aligner avec le champ magnétique en raison de l'interaction Zeeman, qui conduit à une levée de la dégénérescence de ces états. En d'autres termes, les états pour lesquels les moments magnétiques sont de même sens que le champ B_0 , ont une énergie plus faibles que ceux où les moments magnétiques sont de sens opposés au champ B_0 (Figure 1-12).

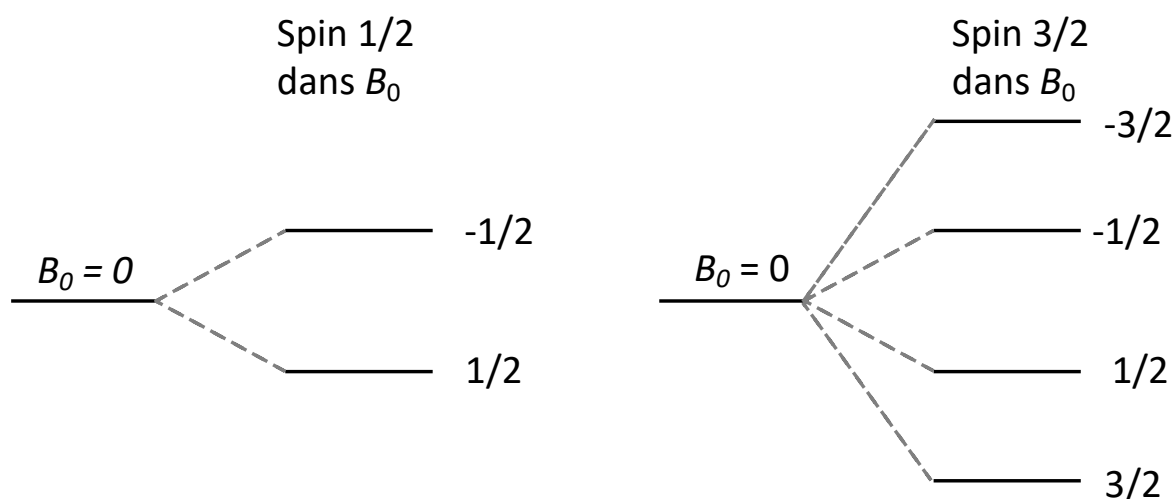


Figure 1-12. Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie pour un noyau de spin 1/2 (gauche) et un noyau de spin 3/2 (droite) soumis uniquement à l'interaction Zeeman.

L'interaction Zeeman décrit l'interaction des moments magnétiques nucléaires avec le champ stationnaire. Cette interaction est décrite par l'Hamiltonien H_Z :

$$H_Z = \gamma B_0 I_z \quad (\text{eq.4})$$

où I_z est la composante de l'opérateur de spin selon z .

Dans le cas des expériences RMN, qui utilisent des champs magnétiques B_0 de plusieurs teslas, les autres interactions RMN auxquelles est soumis le noyau sont généralement beaucoup plus faible que l'interaction Zeeman. Ces autres interactions peuvent ainsi être considérées comme une perturbation de l'interaction Zeeman.

b. L'interaction de déplacement chimique

Lorsqu'une molécule est placée dans un champ magnétique B_0 , les courants électriques induits dans le nuage électronique entourant le noyau crée un champ magnétique induit, B_{ind} , qui modifie le champ magnétique local au niveau du noyau, B_{loc} . Le champ magnétique induit étant proportionnel à B_0 , le champ B_{loc} est égal à

$$B_{\text{loc}} = B_0 + B_{\text{ind}} = B_0 (1 + \delta) \quad (\text{eq.5})$$

où δ est une matrice de déplacement chimique. Il s'agit d'une matrice de dimension 3×3 symétrique pour les solides, puisque la direction du champ B_{ind} dépend de l'orientation du solide. En d'autres termes, le déplacement chimique est anisotrope. La matrice δ dépend du nuage électronique autour du noyau et donc les déplacements chimiques isotropes et anisotropes dépendent de l'environnement électronique du noyau. La matrice δ peut être diagonalisée dans un système d'axes principaux $\{x,y,z\}$. Le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) correspond à la moyenne des trois valeurs propres de la matrice δ

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) \quad (\text{eq.6})$$

Dans la convention de Haeberlen et *al.* [54], l'anisotropie de déplacement chimique (*chemical shift anisotropy*, CSA, en anglais), δ_{CSA} , est égale à

$$\delta_{\text{CSA}} = \delta_{zz} - \delta_{\text{iso}} \quad (\text{eq.7})$$

tandis que le paramètre d'asymétrie de déplacement chimique (η_{CS}) représente la distribution électronique au voisinage du noyau.

$$\eta_{\text{CS}} = \frac{\delta_{yy} - \delta_{xx}}{\delta_{zz} - \delta_{\text{iso}}} \quad (\text{eq.8})$$

Cette interaction fournit des informations structurales concernant les premiers voisins, la symétrie locale des noyaux, ou encore la coordinence.

c. Interaction de couplage spin-spin direct

Chaque moment magnétique nucléaire produit un champ magnétique local qui interagit avec les moments magnétiques des noyaux voisins. Cette interaction de couplage spin-spin directe à travers l'espace, aussi appelée interaction dipolaire, entre deux spins I et S de rapport gyromagnétique γ_I et γ_S est caractérisée par la constante de couplage dipolaire $b_{IS}/(2\pi)$

$$\frac{b_{IS}}{2\pi} = \frac{\hbar\mu_0\gamma_I\gamma_S}{8\pi^2r_{IS}^3} \quad (\text{eq.9})$$

où μ_0 correspond à la perméabilité magnétique du vide ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{A}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$), \hbar est la constante de Planck réduite, $\hbar = 1,05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ et r_{IS} la distance internucléaire. Cette interaction fournit des informations essentielles sur les distances entre les noyaux.

d. Interaction de couplage spin-spin indirect

Le couplage spin-spin indirect ou couplage J est une interaction entre les moments magnétiques via ceux des électrons des liaisons chimiques liant les noyaux. Pour les noyaux des premières lignes de la classification, cette interaction est faible par rapport aux autres interactions RMN dans les solides. En conséquence, les effets du couplage J dans les solides sont souvent masqués par la largeur de raie.

e. L'interaction quadripolaire

L'interaction quadripolaire est caractéristique des noyaux de spin nucléaire $I > 1/2$ (correspondant à 75 % des noyaux observables par RMN). Ces derniers possèdent un moment quadripolaire électrique eQ car leur protons ne sont pas distribués de façon sphérique au sein du noyau. L'interaction quadripolaire résulte du couplage entre ce moment quadripolaire électrique et le gradient du champ électrique (*electric field gradient*, efg, en anglais) créé par les électrons et les noyaux voisins du noyau quadripolaire considéré (voir Figure 1-13). Le gradient de champ électrique peut être décrit par une matrice 3×3 symétrique, qui peut être

diagonalisée dans un système d'axe principaux $\{x,y,z\}$. En outre, cette interaction étant purement anisotrope, les valeurs propres de cette matrice vérifient $V_{xx}+V_{yy}+V_{zz} = 0$.

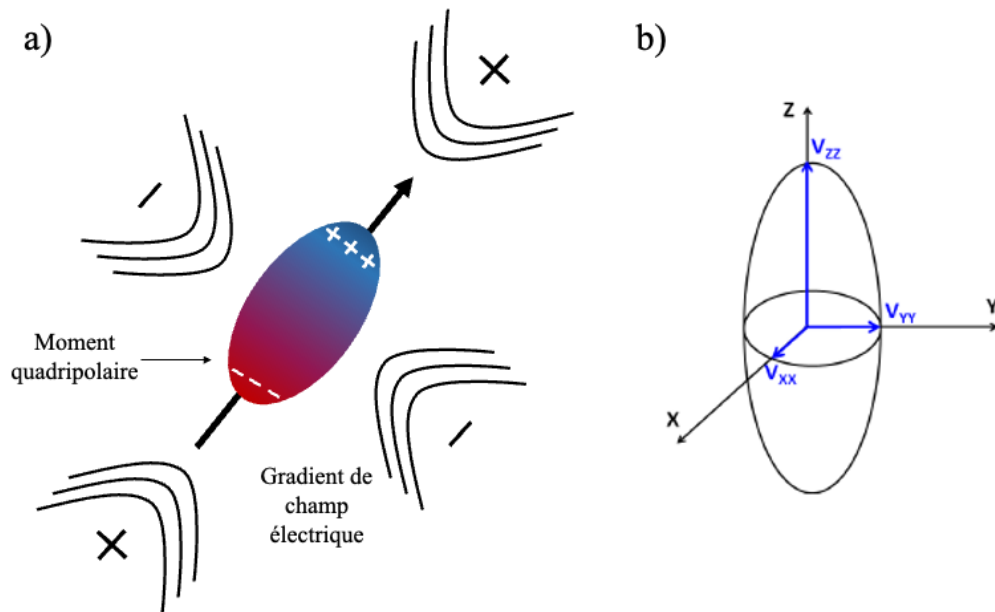


Figure 1-13. a) Représentation du gradient de champ électrique autour d'un noyau, b) représentation du tenseur de gradient de champ électrique sous la forme d'une ellipsoïde.

L'interaction quadripolaire est caractérisée par les trois angles d'Euler définissant l'orientation du système d'axes principaux du tenseur de gradient de champ électrique, et deux constantes, la constante de couplage quadripolaire, C_Q , et le paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique, η_Q , définis par

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (\text{eq.10})$$

$$\eta_Q = \frac{V_{yy}-V_{xx}}{V_{zz}} \quad (\text{eq.11})$$

où $\{V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}\}$ sont les valeurs propres du tenseur de gradient de champ électrique.

En spectroscopie RMN, l'interaction quadripolaire peut être considérée comme une perturbation de l'hamiltonien Zeeman. Néanmoins, son amplitude étant non-négligeable par rapport à cette dernière, le terme de premier ordre n'est pas toujours suffisant pour décrire l'effet de l'interaction quadripolaire et il est nécessaire de considérer le terme d'ordre deux :

$$H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} \quad (\text{eq.12})$$

où $H_Q^{(1)}$ et $H_Q^{(2)}$ sont respectivement les hamiltoniens de l'interaction quadripolaire au premier et au deuxième ordre. En particulier, pour un noyau quadripolaire de spin demi-entier, la transition centrale (*central transition*, CT, en anglais) entre les niveaux d'énergie $m_I = +1/2$ et $-1/2$ a la particularité de n'être pas soumis à l'interaction quadripolaire au premier ordre, mais uniquement à l'interaction quadripolaire au second ordre. En revanche, les autres transitions autorisées, appelées transitions satellites (*satellite transition*, ST, en anglais) sont soumis à l'interaction au premier et au second ordre.

5.3 La rotation à l'angle magique

Dans les liquides, le mouvement brownien est suffisamment rapide pour moyenner les interactions RMN anisotropes. Ce n'est pas le cas pour les solides et le spectre RMN d'un échantillon immobile dans le référentiel du laboratoire est élargi par les interactions RMN anisotropes. Cet élargissement diminue la sensibilité et la résolution, empêchant de distinguer des environnements chimiques distincts.

Néanmoins, les interactions RMN anisotropes de rang 2, incluant l'anisotropie de déplacement, l'interaction dipolaire et l'interaction quadripolaire au premier ordre, peuvent être moyennées à zéro en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de $54,7^\circ$ par rapport au champ stationnaire B_0 (Figure 1-14) à des fréquences, ν_R , très supérieures à l'amplitude de l'interaction anisotrope. À des fréquences plus faibles, des bandes de rotation sont observées. Ainsi, cette technique permet d'accroître la sensibilité et la résolution des expériences RMN sur des solides.

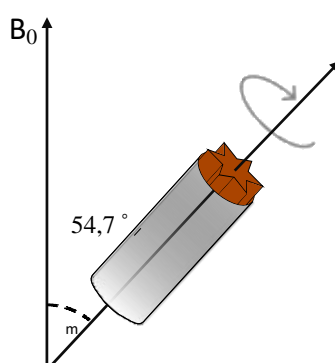


Figure 1-14. Représentation de la rotation à l'angle magique.

5.4 Caractéristiques des principaux noyaux présents dans les verres d'oxynitrures

Les électrolytes à base de LiPON contiennent les noyaux suivants : ${}^6,{}^7\text{Li}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{17}\text{O}$ et ${}^{14,15}\text{N}$. Leurs propriétés sont décrites ci-dessous.

a. ${}^6,{}^7\text{Li}$

Les deux isotopes stables du lithium ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$ sont des noyaux quadripolaires, respectivement de spin $I = 1$ et $3/2$, mais ils sont généralement soumis à de faibles interactions quadripolaires. La RMN du ${}^7\text{Li}$ est plus sensible que celle du ${}^6\text{Li}$ car le premier possède une abondance naturelle (AN = 92,4 %) et un rapport gyromagnétique ($\gamma = 10,4 \times 10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$) plus élevés que le second (AN = 7,6 % et $\gamma = 3,9 \times 10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Néanmoins, le moment quadripolaire électrique des noyaux ${}^6\text{Li}$ ($Q = -0,08 \text{ fm}^2$) est beaucoup plus faible que celui des noyaux ${}^7\text{Li}$ ($Q = -4,01 \text{ fm}^2$). Les spectres RMN des premiers sont donc parfois mieux résolus que ceux des seconds.

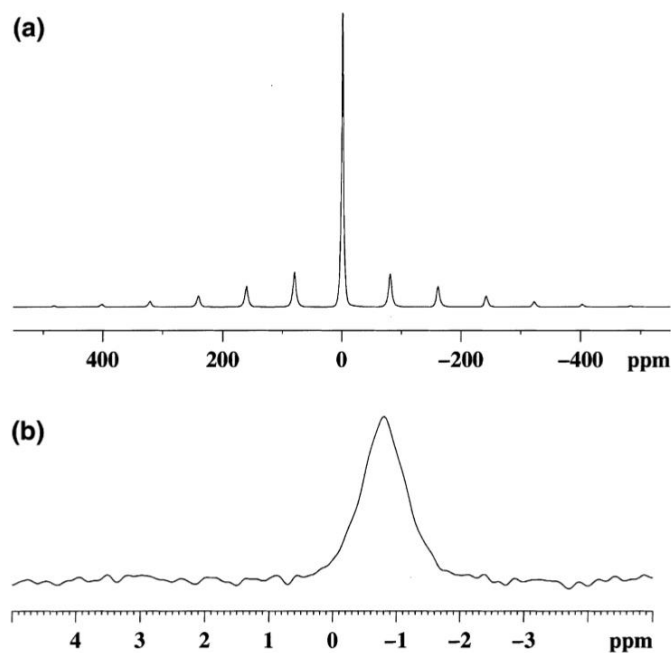


Figure 1-15. Spectres RMN 1D (a) ${}^7\text{Li}$ et (b) ${}^6\text{Li}$ d'un verre de composition Li_3PO_4 enregistrés à $B_0 = 9,4 \text{ T}$ et $\nu_R = 10 \text{ kHz}$ en abondance naturelle [55].

La RMN de ces noyaux a notamment été utilisée pour sonder l'environnement local des atomes de lithium et leur coordinence dans une série de verres de phosphates binaires du type $x \text{Li}_2\text{O} - (1-x) \text{P}_2\text{O}_5$ avec $0,05 \leq x \leq 0,55$ (voir Figure 1-15) [55]. Cette étude a démontré la faible

influence de la concentration de Li_2O sur les spectres RMN ^6Li et que les atomes de lithium dans ces verres ont une coordinence moyenne comprise entre quatre et cinq.

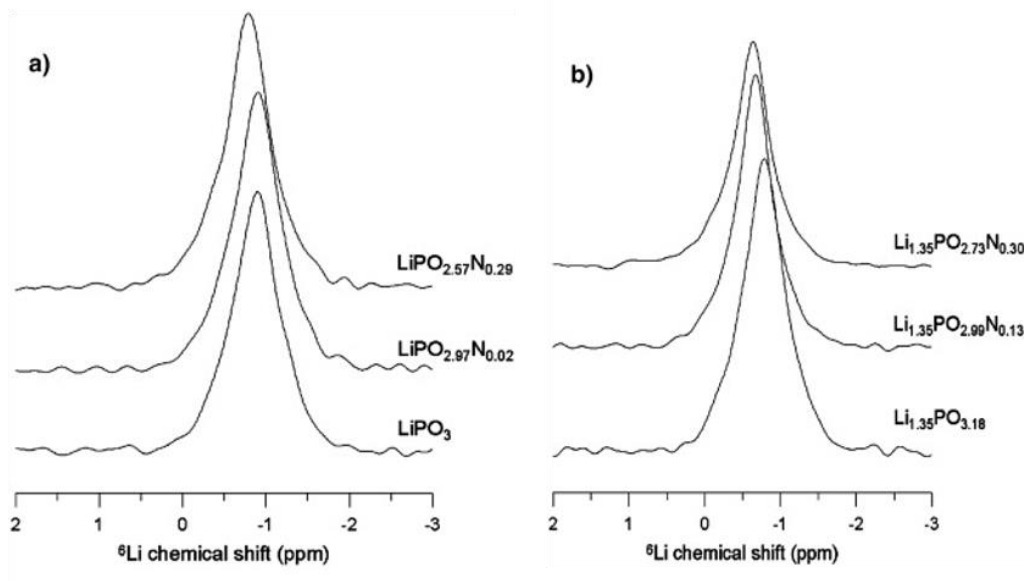


Figure 1-16. Spectres RMN 1D ^6Li en abondance naturelle enregistrés à 18,8 T et $\nu_R = 20$ kHz d'échantillons de verres massifs de composition (a) $\text{LiPO}_{3-x}\text{N}_x$ et (d) $\text{Li}_{1.35}\text{PO}_{3.183x/2}\text{N}_x$ [55].

Les verres massifs de LiPON ont également été étudiés par RMN des noyaux ^6Li . La Figure 1-16 présente les spectres RMN ^6Li de deux séries de verres de composition $\text{LiPO}_{3-x}\text{N}_x$ et $\text{Li}_{1.35}\text{PO}_{3.18-3x/2}\text{N}_x$ [44]. Ces spectres présentent une large résonance, caractéristique d'un composé amorphe et comparable à celle observée pour les verres de LiPO_3 [55]. En outre, ces spectres relèvent une diminution du déplacement chimique isotrope ^6Li lorsque la teneur en azote augmente. Cette augmentation est attribuée à la diminution de la coordinence des atomes de lithium.

À notre connaissance, il y a peu d'étude des verres massifs de LiPON par RMN du lithium-7 à ce jour. Néanmoins, pour ces travaux de thèse portant sur les couches minces de LiPON, l'environnement local des atomes de lithium a été observé par RMN du ^7Li , qui est plus sensible que la RMN du ^6Li et donc plus adaptée pour observer des échantillons de faible volume, tels que les couches minces.

b. ^{31}P

Les caractéristiques RMN du phosphore-31 sont avantageuses, puisque ce noyau de spin $I = 1/2$ possède une abondance naturelle de 100% et un rapport gyromagnétique élevé, $\gamma(^{31}\text{P}) = 10,40 \times 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,39 \gamma(^1\text{H})$. Il s'agit donc d'un noyau très largement utilisé pour caractériser le réseau vitreux des verres de phosphate. Les déplacements chimiques isotropes ^{31}P fournissent des informations sur l'environnement local des atomes de phosphore et permettent de distinguer les sites phosphate Q^n [56] où l'exposant n est égal au nombre d'atome d'oxygène liés à un autre tétraèdre PO_4 (voir Figure 1-17.).

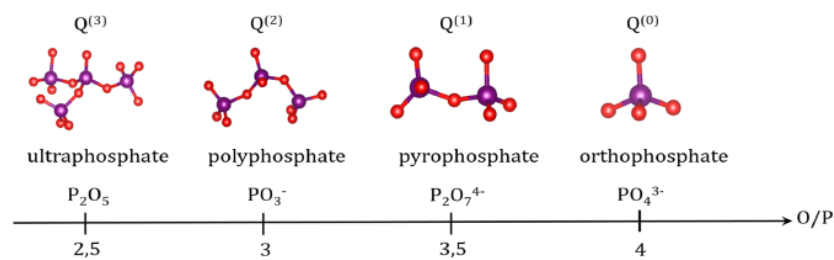


Figure 1-17. Représentation des différents environnements phosphate Q^n en fonction du rapport O/P.

Les verres massifs de LiPON ont notamment été étudiés par RMN du ^{31}P par Mascaraque *et al.* en 2016 [57]. Dans cette étude, les proximités entre sites ^{31}P ont été étudiées par des expériences de corrélation homonucléaire à travers l'espace utilisant le recouplage de type BACK-to-BACK (BABA) (voir Figure 1-18). Ces expériences RMN ont permis d'identifier des espèces phosphore nitrurées PO_3N et PO_2N_2 avec des atomes d'oxygènes pontant et non pontant. La proportion d'espèces nitrurées et leur nombre d'oxygène pontant dépend de la teneur en lithium de l'échantillon.

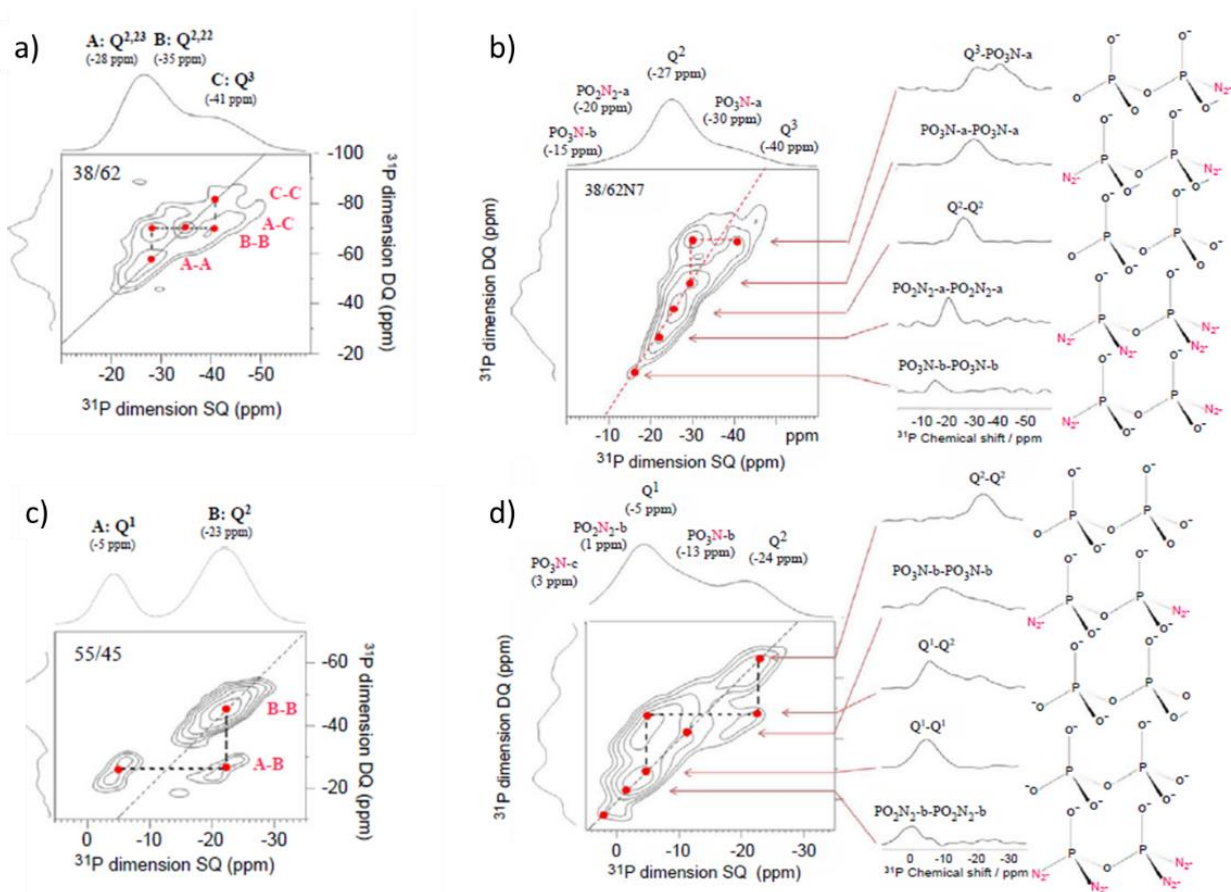


Figure 1-18. Spectres 2D de corrélation homonucléaire à travers l'espace entre les noyaux ^{31}P d'échantillons de verres massifs de (a,c) LiPO et (b,d) LiPON de composition (a) $\text{Li}_{0,61}\text{PO}_{2,81}$, (b) $\text{Li}_{0,61}\text{PO}_{2,40}\text{N}_{0,28}$, (c) $\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{3,11}$ et (d) $\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{2,70}\text{N}_{0,27}$. Pour les échantillons de LiPON, sont également représentées les tranches 1D correspondant aux différentes corrélations observées et la structure des dimères d'oxynitrate de phosphore [57].

Plus récemment, Reynaud *et al.* [58] ont également observé dans le composé cristallisé massif $\text{Li}_{3,6}\text{PO}_{3,4}\text{N}_{0,6}$ trois environnements pour les noyaux ^{31}P : PO_4 (4,7%), PO_3N (56,3%), et PO_2N_2 (39%) (voir Figure 1-19 a). Les expériences 2D de diffusion de spin ^{31}P de ces échantillons présentent des corrélations entre tous les sites phosphore (Figure 1-0 b), ce qui confirme la proximité spatiale entre tous les différents sites P et la présence d'une seule phase dans l'échantillon.

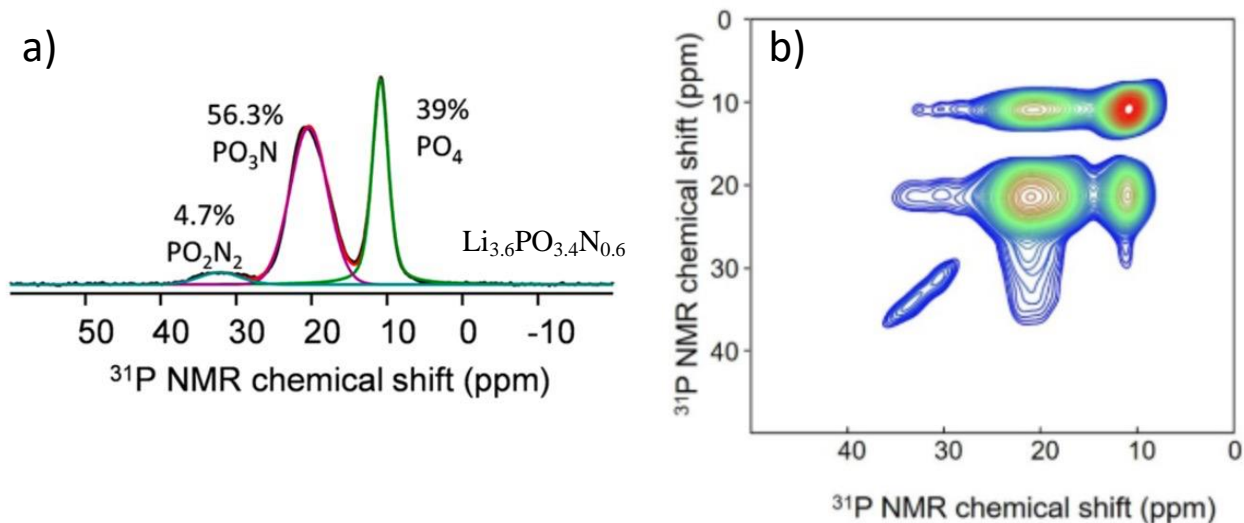


Figure 1-19. Spectres RMN ^{31}P (a) 1D et (b) 2D de diffusion de spin de l'échantillon cristallisé de composition $\text{Li}_{3.6}\text{PO}_{3.4}\text{N}_{0.6}$ [58]. Nous pouvons noter la résolution plus élevée des spectres RMN ^{31}P de cet échantillon cristallisé en comparaison avec les spectres des échantillons de verre présentés sur la figure 1-18.

c. ^{17}O

L'oxygène présente un seul isotope magnétiquement actif : l'oxygène-17, qui est un noyau quadripolaire de spin $I = 5/2$, de rapport gyromagnétique $\gamma(^{17}\text{O}) = -3,63 \times 10^7 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0,13 \gamma(^1\text{H})$ et d'abondance naturelle de 0,04 %. L'enrichissement isotopique, souvent coûteux, est pratiquement indispensable pour pouvoir observer cet isotope dans les verres [59]. Dans le cas des verres d'oxynitride de phosphore NaPON, l'un des premiers spectres RMN ^{17}O a été obtenu par F. Munoz et *al.* en 2013 [60]. Cette étude a permis d'obtenir des informations nouvelles sur la structure de ces verres. Les spectres RMN ^{17}O (voir Figure 1-10), dont des spectres 2D haute-résolution multi-quantum en rotation à l'angle magique (*multiple-quantum magic-angle spinning*, MQMAS, en anglais) ont notamment révélé la présence d'oxygène pontant (*bridging oxygen*, BO, en anglais) et deux types d'oxygène non pontant (*non-bridging oxygen*, NBO, en anglais), attribués aux atomes d'oxygène non-pontant des environnements PO_4 d'une part, et PO_3N et PO_2N_2 , d'autre part. Ces résultats confirment que la substitution des atomes d'oxygène par des atomes d'azote crée des sites PO_3N et PO_2N_2 . Ils indiquent également que le rapport du nombre d'oxygène pontant sur le nombre d'oxygène non-pontant, BO/NBO, est égal à 0,5, 0,25 et 0 respectivement pour les sites PO_4 , PO_3N et PO_2N_2 (Figure 1-20).

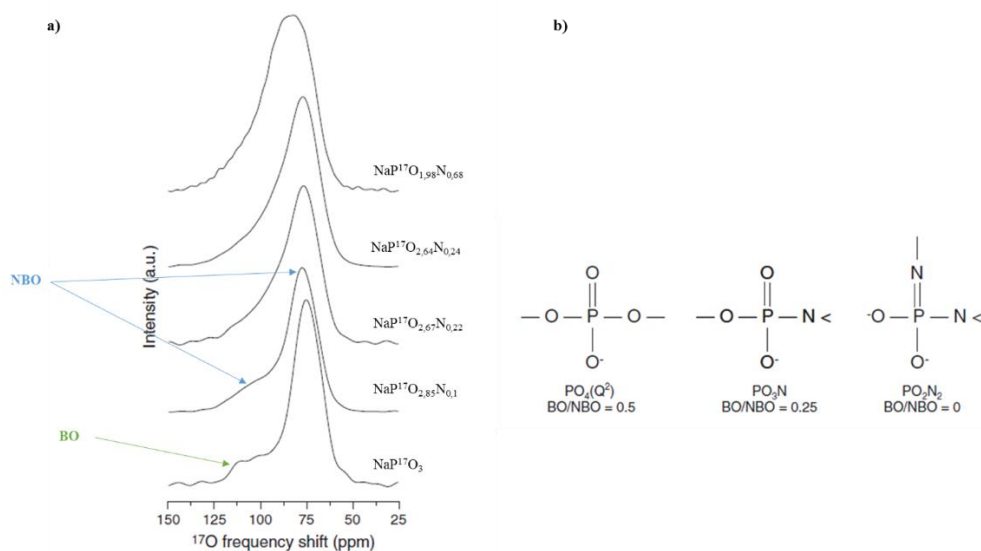


Figure 1-20. Spectres RMN 1D ^{17}O de verres de $\text{NaPO}(\text{N})$ enrichis en ^{17}O . b) Représentation des groupements PO_4 , PO_3N et PO_2N_2 avec leur rapport BO/NBO [60].

d. $^{15,14}\text{N}$

L'azote présente deux isotopes magnétiquement actifs. L'azote-14 est un noyau quadripolaire de spin $I = 1$ très abondant ($A_N = 99,64\%$) mais de faible rapport gyromagnétique $\gamma(^{14}\text{N}) = 1,93 \times 10^7 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1} = 0,07\gamma(^{14}\text{N})$. L'azote-14 étant un noyau de spin entier, il est dépourvu de transition centrale et ses signaux sont élargis par l'interaction quadripolaire au premier ordre, qui masque souvent les différences de déplacement chimique. L'autre isotope magnétiquement actif, l'azote-15, est un noyau de spin $I = 1/2$. Ces spectres RMN sont généralement mieux résolus que ceux des noyaux ^{14}N . Cependant, la détection des noyaux azote-15 nécessite généralement un enrichissement isotopique en raison de sa faible abondance naturelle (0,36 %) et de son faible rapport gyromagnétique $\gamma(^{15}\text{N}) = -2,70 \times 10^7 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1} = 0,10 \gamma(^{14}\text{N})$. La RMN de l'azote-15 a été appliquée pour l'étude de couches minces de LiPON (voir section 1.2.5) mais, à notre connaissance, pas encore pour des verres massifs LiPON.

5.5 Caractérisation par RMN des couches minces LiPON

Il a déjà été montré que la structure atomique des couches minces de LiPON peut varier en fonction de plusieurs paramètres, tels que la méthode de dépôt [61], la température [62], la vitesse de dépôt [45]. Or, l'optimisation et l'amélioration des propriétés des couches minces, dans le cadre des microbatteries nécessite une meilleure compréhension de la relation structure/propriété à l'échelle locale. Même si la RMN apparaît comme une technique de

caractérisation de choix dans ce contexte, cette méthode est peu utilisée en raison notamment (i) de son manque de sensibilité (qui est une limitation importante pour l'étude de ces échantillons de faible volume) et (ii) à la forte réactivité des LiPON avec l'eau qui nécessite de prendre des précautions particulières, tels que le remplissage des échantillons en boîte à gants ou l'utilisation de bouchons étanches à l'air pour les rotors RMN de MAS P.E Stallworth *et al.* [63] ont réalisé en 2005 la première étude par RMN de couches minces de LiPON. Ils ont obtenu grâce à cette technique des informations sur l'environnement local des atomes de lithium, phosphore et d'azote. Trois couches de mince de LiPON avaient été préparées par IBAD en modifiant la tension de l'anode du canon à ions (voir Figure 1-1). Les spectres RMN ^7Li montrent une dépendance de la largeur de raies avec la température de l'échantillon. Ces résultats montrent que la RMN du lithium-7 peut fournir des informations sur la mobilité du lithium dans les couches minces de LiPON. À partir de ces mesures, les auteurs avaient déterminé une énergie d'activation E_a de 0,2 eV. Ils ont également montré que les spectres RMN ^7Li ne dépendent pas de la tension de l'anode du canon à ion. Les spectres RMN ^{31}P permettent de déterminer les différents environnements du phosphore dans ces couches minces amorphes, ainsi que leurs quantités relatives (Figure 1-21c). Il avait également enrichi les couches de LiPON en utilisant du $^{15}\text{N}_2$ comme gaz de dépôt. Les spectres RMN de ^{15}N de ces échantillons indiquent la présence de sites azotés trigonaux P=N-P (60 ppm) mais également d'azote moléculaire N_2 (290 ppm). Le groupement H-N-P₂ (avec un déplacement chimique attendu de 90 ppm) n'a pas été observé dans ces couches minces.

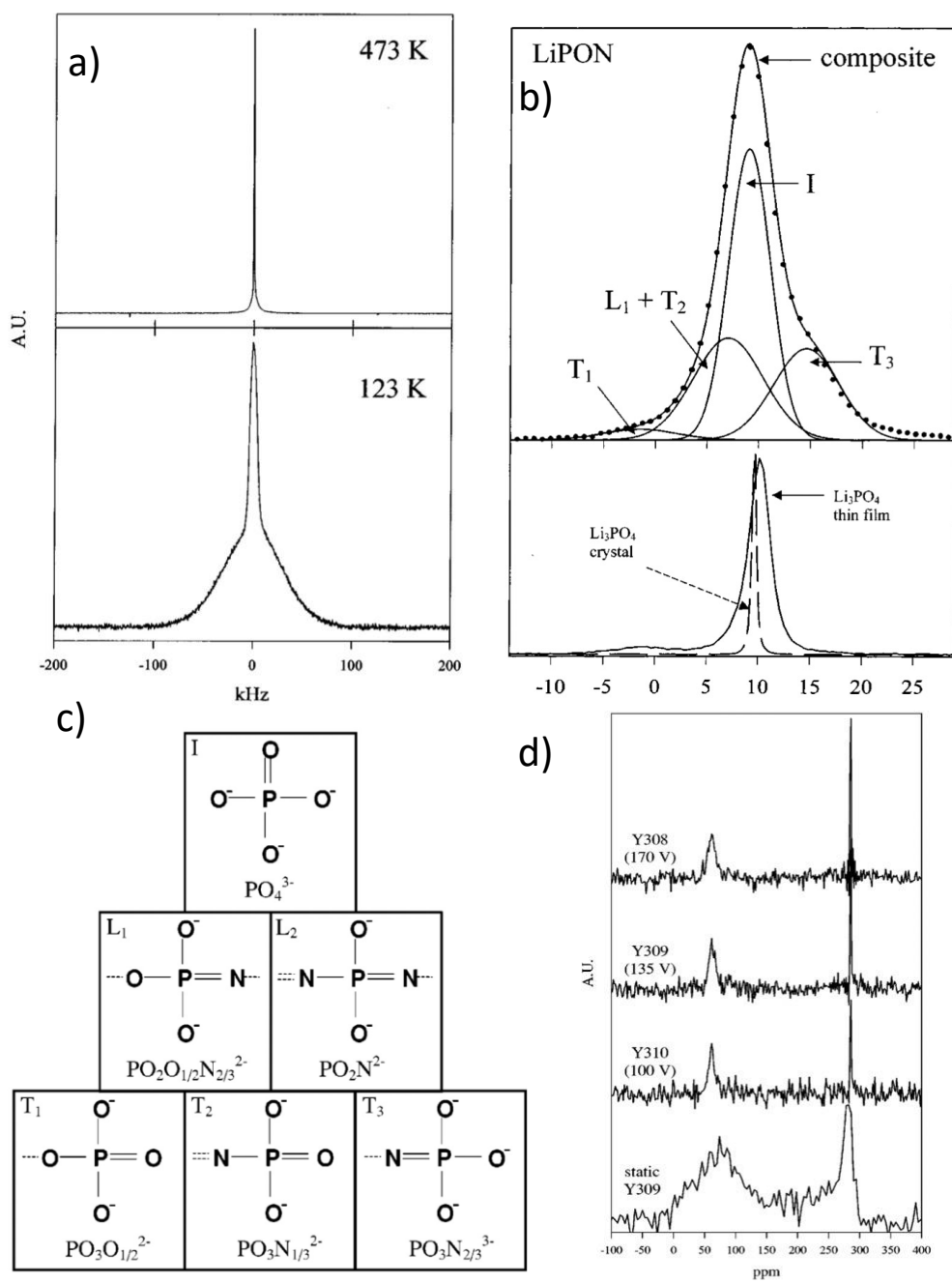


Figure 1-21. Spectres RMN 1D (a) ^7Li , (b) ^{31}P et (c) ^{15}N enregistrés à 7,1 T de couches minces de LiPON déposées par IBAD avec différentes tensions (170, 135 et 100 V). Les spectres (a) et (b) sont ceux d'échantillons déposés avec des tensions respectivement de 135 et 170 V. Les spectres ^{31}P de LiPO₃ cristallins et de couches minces de verre de LiPON sont également présentés à titre de comparaison sur la figure (b). Les différents environnements observés pour les atomes de P sont présentés sur le schéma (c) [63].

En 2020, des mesures RMN ont été réalisées sur des couches minces de $\text{Li}_{2,83}\text{PO}_{3,52}\text{N}_{0,3}$ déposées par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de Li_3PO_4 [64]. Les spectres RMN du ^{31}P obtenus pour cet échantillon ont permis d'observer les différents environnements des atomes de phosphore dans ces couches minces. Ces environnements sont notés sous la forme Q_m^n où n et m sont respectivement le nombre d'atomes pontant d'oxygène ou d'azote lié au phosphore et le nombre d'atomes d'azote (pontant ou non) liés au phosphore. Sur la base de calculs *ab-initio* de dynamique moléculaire et des paramètres RMN, ainsi que de spectres 1D ^{31}P filtré double-quanta, les spectres RMN ^{31}P expérimentaux ont été simulés en considérant quatre environnements distincts pour les atomes de phosphore : deux sites non-nitrurés à 4,7 ppm et 9,1 ppm attribués aux unités Q_0^1 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) et Q_0^0 (PO_4^{3-}) ainsi que deux sites nitrurés à 14,6 ppm et 19,4 ppm correspondant aux environnements Q_1^1 ($[\text{O}_3\text{PNPO}_3]^{5-}$) contenant un azote divalent (noté N_d) et Q_1^0 (PNO_3^{4-}) contenant un azote apical (noté N_a) (voir Figure 1-).

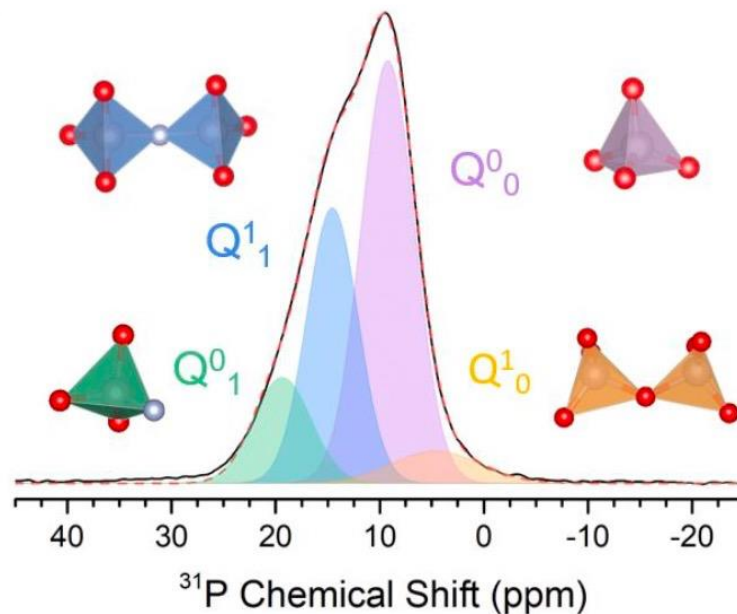


Figure 1-22. Spectre RMN 1D MAS ^{31}P expérimental (trait plein) de couche mince de composition $\text{Li}_{2,83}\text{PO}_{3,52}\text{N}_{0,3}$ enregistré à $B_0 = 14$ T et $\nu_R = 25$ kHz. Le spectre simulé est également représenté (trait pointillé). Il a été simulé en considérant quatre environnements des atomes de phosphore qui sont représentés sur la figure [64].

5.6 Expériences RMN utilisées

Ce chapitre décrit les différentes expériences RMN utilisées pour la caractérisation des couches minces de LiPON.

a. Expérience à une impulsion

Il s'agit de l'expérience la plus simple. Nous l'avons notamment utilisée pour enregistrer les spectres RMN 1D des noyaux ^{31}P . Comme expliqué dans la section 1.2.1, l'aimantation nucléaire est généralement difficile à mesurer lorsqu'elle est parallèle au champ B_0 . La solution consiste, pour détecter cette aimantation, à la basculer dans le plan transverse xy orthogonal au champ B_0 . Cette rotation de l'aimantation nucléaire est réalisée grâce à une impulsion radiofréquence (RF) de fréquence proche de la fréquence de résonance des noyaux et dont la durée est de l'ordre de quelques microsecondes. L'angle entre l'aimantation nucléaire et le champ B_0 , appelé angle de nutation, est égal à $\beta_{\text{RF}} = \omega_{\text{RF}}\tau$ où τ est la durée de l'impulsion et ω_{RF} la pulsation de nutation, qui dépend de l'amplitude du champ magnétique RF. À la fin de l'impulsion, l'aimantation évolue uniquement sous l'effet de l'interaction Zeeman et des interactions RMN internes à l'échantillon. Elle a un mouvement de précession à la fréquence de Larmor dans le plan xy. Néanmoins, l'amplitude de l'aimantation transverse diminue avec une constante de temps T_2^* , qui est typiquement de l'ordre de la milliseconde pour les solides, tandis que l'aimantation nucléaire revient selon l'axe z avec une constante de temps T_1 , qui pour les échantillons étudiés, variait de quelques secondes à quelques dizaines de seconde en fonction des isotopes. Cette constante de temps détermine le temps de récupération entre la fin de l'acquisition et l'impulsion suivante, et donc le temps de recyclage entre deux acquisitions successives. Le mouvement de précession de l'aimantation nucléaire est détecté par induction dans les bobines utilisées pour créer les impulsions RF. Le signal RMN obtenu est appelé signal de précession libre (*Free Induction Decay*, FID, en anglais). Il s'agit d'un signal sinusoïdal à décroissance exponentielle. Un schéma d'une expérience RMN à une impulsion est présenté sur la Figure 1-. Néanmoins, l'enregistrement du FID n'est possible qu'après la décroissance du champ RF de l'impulsion. Il y a donc un temps mort (*dead time*, DT, en anglais) entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition. La transformée de Fourier (FT) permet de transformer le FID en spectre 1D.

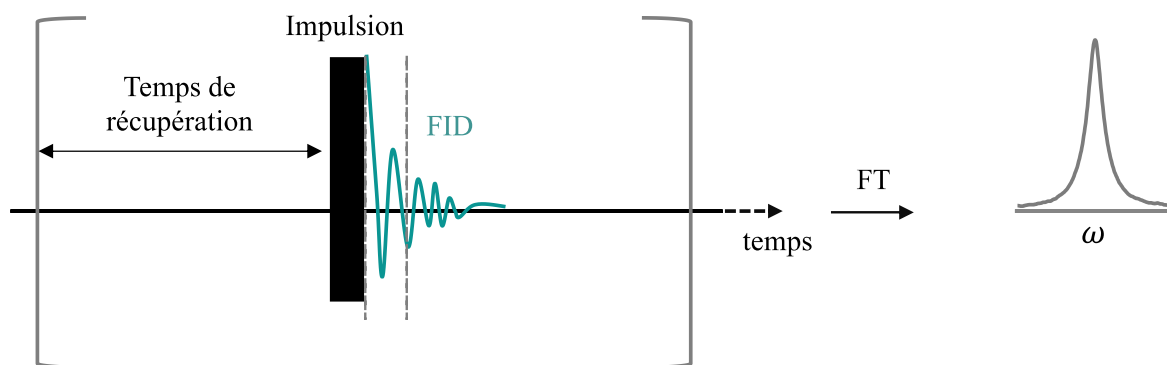


Figure 1-23. Schéma d'une expérience RMN à une impulsion [65].

b. Mesure du T_1 par saturation-récupération

Nous avons mesuré la constante de temps T_1 par des séquences de saturation-récupération [66] (voir la Figure 1-2). Cette séquence a l'avantage de permettre l'utilisation de temps de recyclage plus courts que l'expérience d'inversion-récupération, ce qui est notamment utile pour les noyaux ^{31}P dont les temps T_1 atteignent typiquement plusieurs dizaines de seconde dans les solides. La séquence de saturation-récupération est représentée sur la figure 21. Elle commence par un train d'impulsion dit de saturation, qui supprime l'aimantation nucléaire du noyau étudié. Ce train d'impulsions est suivi d'un temps τ variable pendant lequel la relaxation longitudinale recrée l'aimantation parallèle et de même sens que le champ stationnaire B_0 . Cette aimantation longitudinale, M_z , est détectée par une impulsion $\pi/2$ d'observation. L'amplitude de M_z en fonction de τ évolue de façon exponentielle avec une constante de temps T_1 dans le cas où tous les noyaux résonant à une fréquence donnée ont la même constante T_1 . Dans ce cas, la constante T_1 peut être déterminée en ajustant la courbe expérimentale à l'équation ci-dessous

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \quad (\text{eq. 13}).$$

En revanche, dans les noyaux résonant à la même fréquence présentent une distribution de temps T_1 , l'évolution de l'aimantation en fonction de τ peut être ajustée avec une fonction exponentielle étirée d'équation [67]

$$M(\tau) = M_0 \left(1 - e^{-\left(\frac{\tau}{T_1}\right)^n} \right) \quad (\text{eq. 14})$$

où T_1^n est la constant de temps de l'exponentielle étirée et $0 < n \leq 1$.

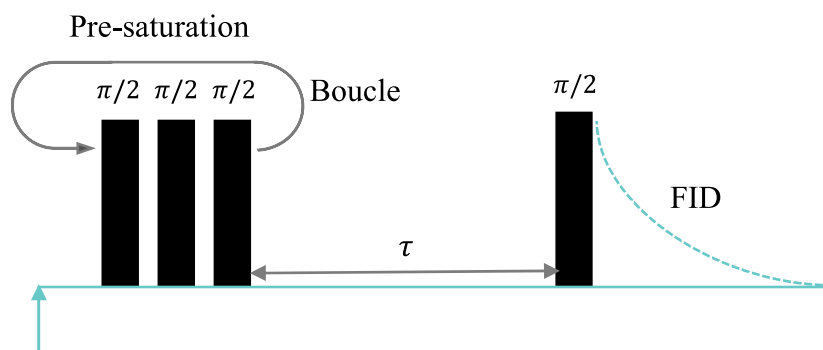


Figure 1-24. Séquence d'impulsions de saturation-récupération utilisée pour la mesure de T_1 .

c. Mesure de la constante T_2' par la séquence CPMG

L'amplitude du maximum de l'écho dans une expérience d'écho de spin décroît de façon exponentielle avec une constante de temps T_2' . Dans les solides, cette décroissance de l'aimantation transverse résulte de phénomènes incohérents, tels que la relaxation longitudinal et la perte de cohérence dû aux échanges d'orientation entre deux spins de type flip-flop, mais aussi de phénomènes cohérents, tels que les couplages dipolaires homonucléaires, qui n'est pas refocalisée dans un écho de spin. C'est la raison pour laquelle cette constante de temps est notée T_2' , afin de la distinguer de la constante de temps T_2 due uniquement aux phénomènes incohérents, qui est celle mesurée dans les liquides. Nous avons utilisé l'expérience Carr-Purcell Meiboom-Gill (CPMG) (voir Figure 1-2), qui permet en une seule acquisition de mesurer la décroissance de l'amplitude du signal d'écho. Dans cette expérience, après l'impulsion initiale d'excitation de 90° , qui bascule l'aimantation longitudinale dans le plan transverse xy , est appliqué un train d'impulsions de 180° séparées d'un multiple de la période de rotation de l'échantillon. Ces impulsions 180° refocalisent l'évolution de l'aimantation transverse sous l'effet du déplacement chimique isotropes ou anisotropes, des inhomogénéités de champ magnétique et des couplages J et dipolaires hétéronucléaires. En revanche, les couplages homonucléaires et l'interaction quadripolaire ne sont pas refocalisés. L'amplitude des échos proportionnelle à celle de l'aimantation transverse, M_{xy} , décroît de façon exponentielle selon l'équation

$$M_{xy}(\tau) = M_0 \left(1 - e^{-\frac{2\tau}{T_1}} \right) \quad (\text{eq. 15})$$

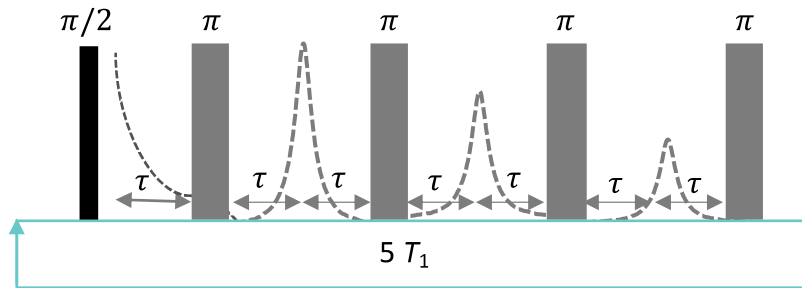


Figure 1-25. Séquence d'impulsions CPMG utilisée pour la mesure de la constante T_2' .

d. La séquence TRAPDOR

L'expérience TRAPDOR, acronyme de *TRAnsfers of Population in DOuble Resonance*, [68] [69] est une séquence d'édition spectrale permettant d'identifier les noyaux I voisins de noyaux S , et donc couplés à ces derniers par des interactions dipolaires. Cette séquence est représentée sur la Figure 1-6. L'expérience consiste à mesurer la différence, ΔS , entre les signaux d'écho de spin des noyaux I avec (S) et sans irradiation (S_0) des noyaux S pendant un des deux délais de l'écho de spin. L'irradiation des noyaux S modifie les niveaux de population Zeeman du spin S , ce qui modifie les interactions dipolaires des noyaux S , notamment avec les noyaux I . Cette modification empêche la refocalisation des interactions dipolaires I - S pendant l'écho de spin pour les noyaux I couplés à des noyaux S , qui présente alors un signal S plus faible que S_0 , et donc une différence ΔS non nul.

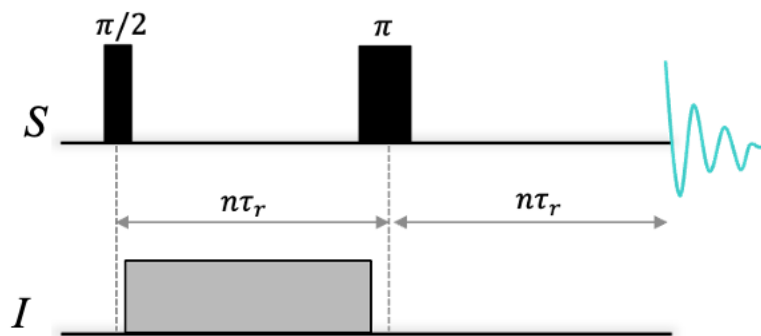


Figure 1-26. Séquence d'impulsions TRAPDOR où n est un entier positif et τ_r est la période de rotation de l'échantillon.

e. Expériences 2D de corrélation pour les proximités homonucléaires

La rotation à l'angle magique moyenne à zéro les interactions dipolaires homonucléaires. Néanmoins, ces interactions peuvent être réintroduites dans les conditions MAS par l'application de séquences d'impulsions RF synchronisées avec la rotation de l'échantillon, dites de recouplage dipolaire homonucléaire, qui perturbe la refocalisation des interactions dipolaires homonucléaires par la rotation de l'échantillon. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la séquence d'impulsion BaBa (Back to Back) [70] pour observer les couplages ^{31}P - ^{31}P dans les couches minces de LiPON. La séquence BaBa est constituée d'impulsions $\pi/2$ de phases opposées appliquées toutes les demi-périodes de rotor (voir figure 1-27). Ce recouplage peut être incorporé dans les périodes d'excitation et de reconversion des séquences de corrélation homonucléaire permettant de corréler les cohérences double-quantum (DQ) et simple quantum (SQ). Cette séquence est représentée sur la Figure 1-17. Elle permet d'observer les proximités entre noyaux de fréquences proches, ce qui est un avantage pour les matériaux. Durant la période d'excitation, l'aimantation longitudinale est convertie en cohérences DQ pour les noyaux couplés à des noyaux identiques. Le signal est ensuite encodé par la somme des déplacements chimiques isotropes des deux sites corrélés pendant la période d'évolution indirecte, t_1 . La période de reconversion reconvertit ces cohérences 2Q en aimantation longitudinale qui est détecté grâce à une impulsion de lecture $\pi/2$. Le spectre 2D présente des pics de corrélation entre les sites couplés par des interactions dipolaires. Ces pics résonnent à la somme des déplacements chimiques isotropes dans la dimension spectrale indirecte. Des spectres 1D filtrés 2Q sont obtenus pour un délai $t_1 = 0$ et permettent d'éliminer les signaux des noyaux ne présentant pas de couplage homonucléaire.

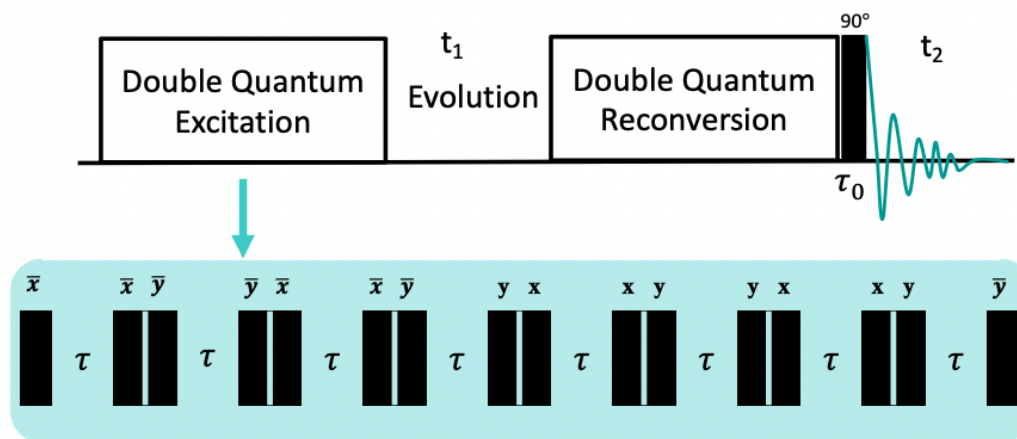


Figure 1-17. Schéma d'une séquence d'impulsions utilisée pour la corrélation homonucléaire 2D DQ-SQ utilisant un recouplage dipolaire de type BaBa.

Références

- [1] « J.W.RitterandH.Berg.EntdeckungenzurElektrochemie,BioelektrochemieundPho-
tochemie : (1798 - 1809). Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Deutsch, 1997 ».
- [2] « G. Planté. Recherches sur l'électricité. Number vol. 1 in Recherches sur l'électricité.
A. Fourneau, 1879. »
- [3] « Le Petit Parisien : Journal quotidien du soir, 1899 p.3. »
- [4] A. J. Bard, G. Inzelt, et F. Scholz, Éd., *Electrochemical Dictionary*. Berlin, Heidelberg:
Springer Berlin Heidelberg, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-29551-5.
- [5] « www.batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries. »
- [6] « Scientific background on the Nobel Prize in Chemistry 2019: lithium-ion batteries,
www.nobelprize.org/uploads/2019/10/advanced-chemistryprize2019.pdf; Voir aussi : Simon
P., Prix Nobel 2019 : les batteries qui ont révolutionné notre quotidien, 2019, 446, p. 7 ».
- [7] B. B. Owens et G. R. Argue, « High-Conductivity Solid Electrolytes: MAg₄I₅ », *Science*,
vol. 157, n° 3786, p. 308-310, 1967, doi: 10.1126/science.157.3786.308.
- [8] D. E. Fenton, M. Mercer, N. S. Poonia, et M. R. Truter, « Preparation and crystal
structure of a binuclear complex of potassium with one molecule of cyclic polyether:
bis(potassium thiocyanate)dibenzo-24-crown-8 », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n° 2, p. 66,
1972, doi: 10.1039/c39720000066.
- [9] J. B. Bates *et al.*, « Thin-film rechargeable lithium batteries », *J. Power Sources*, vol.
54, n° 1, p. 58-62, 1995, doi: 10.1016/0378-7753(94)02040-A.
- [10] J. Bates, « Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films », *Solid
State Ion.*, vol. 53-56, p. 647-654, 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90442-R.
- [11] K. Takada, « Progress and prospective of solid-state lithium batteries », *Acta Mater.*,
vol. 61, n° 3, p. 759-770, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.10.034.
- [12] « “Technopuce website, www.technopuce.com.” »
- [13] « Caisse d'Épargne. Carte Visa à cryptogramme dynamique. [www.caisse-
epargne.fr/particuliers/au-quotidien/produit-carte-crypto-dynamique](http://www.caisse-epargne.fr/particuliers/au-quotidien/produit-carte-crypto-dynamique), 2015. »

- [14] « 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-a-ecran-lcd-la-bpce-plonge-dans-le-digital.N337783), 2015. »
- [15] « Central Standard Timing. CST-01 : The World's Thinnest Watch. www.kickstarter.com/projects/1655017763/cst-01-the-worlds-thinnest-watch?lang=fr, 2013. »
- [16] « 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. »
- [17] R. Salot, S. Martin, S. Oukassi, M. Bedjaoui, et J. Ubrig, « Microbattery technology overview and associated multilayer encapsulation process », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 3, p. S54-S57, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.09.086.
- [18] J. B. Bates, D. Lubben, N. J. Dudney, et F. X. Hart, « 5 Volt Plateau in LiMn_2O_4 Thin Films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n° 9, p. L149-L151, 1995, doi: 10.1149/1.2048729.
- [19] B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, et J. D. Robertson, « Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 10, p. 3203-3213, 1996, doi: 10.1149/1.1837188.
- [20] B. J. Neudecker, R. A. Zuhr, B. S. Kwak, J. B. Bates, et J. D. Robertson, « Lithium Manganese Nickel Oxides $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y})_2-x\text{O}_2$: I. Synthesis and Characterization of Thin Films and Bulk Phases », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 12, p. 4148-4159, 1998, doi: 10.1149/1.1838929.
- [21] N. J. Dudney *et al.*, « Nanocrystalline $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ Cathodes for Solid-State Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 7, p. 2455-2464, 1999, doi: 10.1149/1.1391955.
- [22] B. J. Neudecker, R. A. Zuhr, et J. B. Bates, « Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySiTON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics », *J. Power Sources*, vol. 81-82, p. 27-32, 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00202-X.

- [23] Y. Park, S. Lee, B. Lee, et S. Joo, « All-Solid-State Lithium Thin-Film Rechargeable Battery with Lithium Manganese Oxide », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, n° 2, p. 58-59, 1999, doi: 10.1149/1.1390733.
- [24] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, et J. B. Bates, « “Lithium-Free” Thin-Film Battery with In Situ Plated Li Anode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 2, p. 517, 2000, doi: 10.1149/1.1393226.
- [25] M. Baba, « Fabrication and Electrochemical Characteristics of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries Using V₂O₅ Thin Films for Both Electrodes », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, n° 7, p. 320, 1999, doi: 10.1149/1.1390823.
- [26] M. Baba *et al.*, « Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion rechargeable batteries composed of LiMn₂O₄ positive and V₂O₅ negative electrodes », *J. Power Sources*, vol. 97-98, p. 798-800, 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00733-9.
- [27] S.-J. Lee, H.-K. Baik, et S.-M. Lee, « An all-solid-state thin film battery using LiSiPON electrolyte and Si–V negative electrode films », *Electrochem. Commun.*, vol. 5, n° 1, p. 32-35, 2003, doi: 10.1016/S1388-2481(02)00528-3.
- [28] B. Pecquennard, « A. Levasseur, B. Pecquennard, P. Vinatier, R. Salot, F. Le Cras, and M. Martin. Microbatteries : Microsources d'énergie en couches minces. Techniques de l'ingénieur, 2009 ».
- [29] J. O. Besenhard, J. Yang, et M. Winter, « Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? », *J. Power Sources*, vol. 68, n° 1, p. 87-90, 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(96)02547-5.
- [30] B. J. Neudecker, R. A. Zuhr, et J. B. Bates, « Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySiTON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics », *J. Power Sources*, vol. 81-82, p. 27-32, 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00202-X.
- [31] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, et T. Kudo, « Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell », *Solid State Ion.*, vol. 9-10, p. 1445-1448, 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90192-3.

- [32] M. H. Lindic *et al.*, « Electrochemical Mechanisms during Lithium Insertion into $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{2.8}$ Thin Film Positive Electrode in Lithium Microbatteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 1, p. A141, 2005, doi: 10.1149/1.1834893.
- [33] C. Navone, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, et R. Salot, « High-Performance Oriented V_2O_5 Thin Films Prepared by DC Sputtering for Rechargeable Lithium Microbatteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 9, p. A1790, 2005, doi: 10.1149/1.1990160.
- [34] J. Bates, « Thin-film lithium and lithium-ion batteries », *Solid State Ion.*, vol. 135, n° 1-4, p. 33-45, 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00327-1.
- [35] N. J. Dudney, « Solid-state thin-film rechargeable batteries », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 116, n° 3, p. 245-249, 2005, doi: 10.1016/j.mseb.2004.05.045.
- [36] M. H. Lindic *et al.*, « Electrochemical Mechanisms during Lithium Insertion into $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{2.8}$ Thin Film Positive Electrode in Lithium Microbatteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 1, p. A141, 2004, doi: 10.1149/1.1834893.
- [37] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, et L. Lu, « Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 389, p. 198-213, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.022.
- [38] B. Zhang *et al.*, « Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes », *Energy Storage Mater.*, vol. 10, p. 139-159, 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2017.08.015.
- [39] M. Murayama, « Synthesis of New Lithium Ionic Conductor Thio-LiSiCON—Lithium Silicon Sulfides System », *J. Solid State Chem.*, vol. 168, n° 1, p. 140-148, 2002, doi: 10.1006/jssc.2002.9701.
- [40] M. Yamashita, « Thin-film preparation of the $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glass system by sputtering », *Solid State Ion.*, vol. 89, n° 3-4, p. 299-304, 1996, doi: 10.1016/0167-2738(96)00342-6.
- [41] S. Jones, « A thin film solid state microbattery », *Solid State Ion.*, vol. 53-56, p. 628-634, 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90439-V.
- [42] G. Meunier, R. Dormoy, et A. Levasseur, « New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 3, n° 1-2, p. 19-23, 1989, doi: 10.1016/0921-5107(89)90173-6.

- [43] H. Unuma, K. Komori, et S. Sakka, « Electrical conductivity and chemical durability in alkali-silicate oxynitride glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 95-96, p. 913-920, 1987, doi: 10.1016/S0022-3093(87)80698-1.
- [44] F. Munoz, A. Duran, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel, et A. Rodrigues, « Increased electrical conductivity of LiPON glasses produced by ammonolysis », *Solid State Ion.*, vol. 179, n° 15-16, p. 574-579, 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2008.04.004.
- [45] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, et A. Levasseur, « Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance », *Solid State Ion.*, vol. 186, n° 1, p. 29-36, 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.01.006.
- [46] V. Lacivita, N. Artrith, et G. Ceder, « Structural and Compositional Factors That Control the Li-Ion Conductivity in LiPON Electrolytes », *Chem. Mater.*, vol. 30, n° 20, p. 7077-7090, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02812.
- [47] P. Morin, L. Le Van-Jodin, A. Benayad, et R. Bouchet, « Structure-Electrochemical Property Relationships of Lipons Thin-Films Electrolytes for All Solid-State Microbatteries », *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2018-01, n° 1, p. 10-10, 2018, doi: 10.1149/MA2018-01/1/10.
- [48] C. H. Choi, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Kim, Y. S. Yoon, et Y. S. Tak, « Radio-Frequency Magnetron Sputtering Power Effect on the Ionic Conductivities of Lipon Films », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, n° 1, p. A14, 2002, doi: 10.1149/1.1420926.
- [49] T. Fujibayashi, Y. Kubota, K. Iwabuchi, et N. Yoshii, « Highly conformal and high-ionic conductivity thin-film electrolyte for 3D-structured micro batteries: Characterization of LiPON film deposited by MOCVD method », *AIP Adv.*, vol. 7, n° 8, p. 085110, 2017, doi: 10.1063/1.4999915.
- [50] A. C. Kozen, A. J. Pearse, C.-F. Lin, M. Noked, et G. W. Rubloff, « Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte LiPON », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 15, p. 5324-5331, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01654.
- [51] G. Li *et al.*, « The influence of change in structural characteristics induced by beam current on mechanical properties of LiPON solid-state electrolyte films », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 28, p. 16103-16109, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.043.

- [52] S.-J. Lee, J.-H. Bae, H.-W. Lee, H.-K. Baik, et S.-M. Lee, « Electrical conductivity in Li–Si–P–O–N oxynitride thin-films », *J. Power Sources*, vol. 123, n° 1, p. 61-64, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00457-9.
- [53] K.-H. Joo, H.-J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, et A. Levasseur, « Lithium Ion Conducting Lithium Sulfur Oxynitride Thin Film », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, n° 8, p. A256, 2004, doi: 10.1149/1.1769317.
- [54] U. Haeberlen, *High Resolution NMR in Solids*, Academic Press, 1976.
- [55] T. M. Alam, S. Conzone, R. K. Brow, et T. J. Boyle, « ^6Li , ^7Li nuclear magnetic resonance investigation of lithium coordination in binary phosphate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 258, n° 1-3, p. 140-154, 1999, doi: 10.1016/S0022-3093(99)00481-0.
- [56] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, et A. R. Grimmer, « Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, n° 15, p. 4889-4893, 1980, doi: 10.1021/ja00535a008.
- [57] N. Mascaraque, A. Durán, F. Muñoz, et G. Tricot, « Structural Features of LiPON Glasses Determined by 1D and 2D ^{31}P MAS NMR », *Int. J. Appl. Glass Sci.*, vol. 7, n° 1, p. 69-79, 2016, doi: 10.1111/ijag.12120.
- [58] P. López-Aranguren *et al.*, « Crystalline LiPON as a Bulk-Type Solid Electrolyte », *ACS Energy Lett.*, vol. 6, n° 2, p. 445-450, 2021, doi: 10.1021/acsenergylett.0c02336.
- [59] S. E. Ashbrook et S. Seddon, « New Methods and Applications in Solid-State NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 44, p. 15440-15456, 2014, doi: 10.1021/ja504734p.
- [60] F. Muñoz, L. Delevoye, L. Montagne, et T. Charpentier, « New insights into the structure of oxynitride NaPON phosphate glasses by 17-oxygen NMR », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 363, p. 134-139, 2013, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.028.
- [61] J. Ko et Y. S. Yoon, « Influence of process conditions on structural and electrochemical properties of lithium phosphorus oxynitride thin films », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 13, p. 20623-20632, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.251.
- [62] S. Jacke, J. Song, L. Dimesso, J. Brötz, D. Becker, et W. Jaegermann, « Temperature dependent phosphorous oxynitride growth for all-solid-state batteries », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 16, p. 6911-6914, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.022.

- [63] P. E. Stallworth, F. Vereda, S. G. Greenbaum, T. E. Haas, P. Zerigian, et R. B. Goldner, « Solid-State NMR Studies of Lithium Phosphorus Oxynitride Films Prepared by Nitrogen Ion Beam-Assisted Deposition », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 3, p. A516, 2005, doi: 10.1149/1.1856922.
- [64] M. A. T. Marple, T. A. Wynn, D. Cheng, R. Shimizu, H. Mason, et Y. S. Meng, « Local structure of glassy lithium phosphorus oxynitride thin films: a combined experimental and ab initio approach », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 59, n° 49, doi: 10.1002/anie.202009501.
- [65] « L. Martel. Etude de La Séparation de Phase Dans Des Verres Silicatés Par Résonance Magnétique Nucléaire Haute Résolution Solide et Microscopie Electronique. Thèse de doctorat, Université d'Orléans (2011). »
- [66] V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth, et M. Wilkening, « Long-range Li⁺ dynamics in the lithium argyrodite Li₇PSe₆ as probed by rotating-frame spin–lattice relaxation NMR », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 19, p. 7123, 2013, doi: 10.1039/c3cp44379e.
- [67] A. Narayanan, J. S. Hartman, et A. D. Bain, « Characterizing Nonexponential Spin-Lattice Relaxation in Solid-State NMR by Fitting to the Stretched Exponential », *J. Magn. Reson. A*, vol. 112, n° 1, p. 58-65, 1995, doi: 10.1006/jmra.1995.1009.
- [68] E. R. H. van Eck, R. Janssen, W. E. J. R. Maas, et W. S. Veeman, « A novel application of nuclear spin-echo double-resonance to aluminophosphates and aluminosilicates », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 174, n° 5, p. 428-432, 1990, doi: 10.1016/S0009-2614(90)87174-P.
- [69] C. P. Grey et A. J. Vega, « Determination of the Quadrupole Coupling Constant of the Invisible Aluminum Spins in Zeolite HY with ¹H/²⁷Al TRAPDOR NMR », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, n° 31, p. 8232-8242, 1995, doi: 10.1021/ja00136a022.
- [70] I. Schnell, « Dipolar recoupling in fast-MAS solid-state NMR spectroscopy », *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 45, n° 1-2, p. 145-207, 2004, doi: 10.1016/j.pnmrs.2004.06.003.

Chapitre 2 :

Étude structurale des couches minces des électrolytes

1	ÉTUDE DES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET STRUCTURALES DES COUCHES MINCES DE LIPON	70
1.1	ÉLABORATION DES COUCHES MINCES	70
a.	Principe de la pulvérisation cathodique	70
b.	Préparation de la cible et le dépôt	71
c.	Détermination de la composition chimique	74
1.2	INFLUENCE DE LA NITRURATION SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTION IONIQUE	75
1.3	CARACTERISATION PAR RMN DU SOLIDE : MODELE STRUCTURAL DU LIPON	78
a.	Comparaison entre les couches minces amorphes et les phases cristallines :	78
b.	Environnement local du phosphore	79
c.	Expériences 2D BABA ³¹ P	81
d.	Expérience TRAPDOR ³¹ P- ¹⁴ N}	83
1.4	INFLUENCE DU DEBIT D'AZOTE SUR LES SPECTRES RMN ³¹ P ET ⁷ Li	84
a.	³¹ P	85
b.	⁷ Li	87
c.	Spectre 1D MAS	87
d.	Temps de relaxation T ₁ et T ₂ '	89
2	INFLUENCE DU DOUBLE OXYDE FORMATEUR	91
2.1	ÉTAT DE L'ART	91
2.2	ÉLABORATION DES COUCHES MINCES	93
a.	Préparation de la cible et le dépôt	93
b.	Détermination de la composition chimique	94
2.3	INFLUENCE DE LA NITRURATION SUR LES PROPRIETES DE CONDUCTION IONIQUE	94
2.4	CARACTERISATION RMN DU SOLIDE	96
a.	Environnement local du phosphore	96
b.	Influence du débit d'azote	96
□	³¹ P	96
□	⁷ Li	98
3	CONCLUSION DU CHAPITRE	101
	REFERENCES	102

Contributions aux travaux présentés dans ce chapitre :

Les travaux sur les couches minces de LiPON présentés dans ce chapitre feront l'objet d'une publication en cours de rédaction pour laquelle je suis le deuxième auteur et avec les co-auteurs suivants : Annie-Kim Landry (ICMCB), Julien Trébosc (IMEC), Frédérique Pourpoint (UCCS), Olivier Lafon (UCCS), Anass Benayad (CEA LITEN), Frédéric Le Cras (CEA LITEN), Brigitte Pecquenard (ICMCB) et Rafael B. Nuernberg (ICMCB). Ma contribution à ce projet qui est présentée dans ce chapitre a consisté dans la réalisation des expériences RMN sur les différentes couches minces synthétisées par nos collaborateurs, l'analyse des données expérimentales et la participation à la rédaction de l'article. Annie-Kim Landry, Frédéric Le Cras, Brigitte Pecquenard et Rafael B. Nuernberg ont préparé les couches minces, étudié leurs propriétés électroniques et contribué à la rédaction de l'article. Julien Trébosc a apporté son aide pour la réalisation des expériences RMN. Olivier Lafon et Frédérique Pourpoint ont contribué à l'analyse et l'interprétation des résultats RMN et ont participé à la rédaction de l'article. Une deuxième publication sur les couches minces de LiSiPON est également en préparation.

Je tiens à mentionner que cette étude s'inscrit dans le cadre du projet ANR ThinGlass mené en collaboration avec l'ICMCB et le CEA-Liten (Figure 2-1).

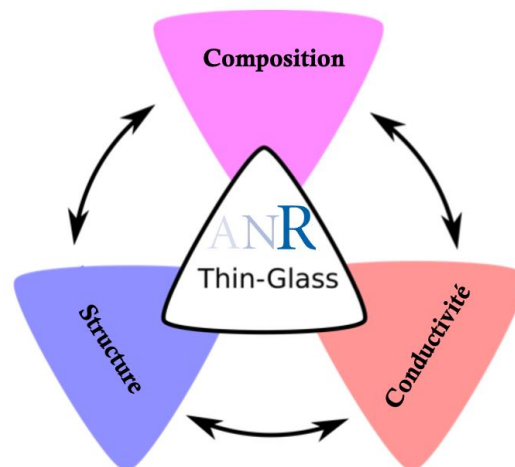


Figure 2-1. Approche du projet ANR ThinGlass ayant comme objectif principal l'étude des relations entre la composition chimique, la structure et les propriétés électriques des électrolytes en couches minces utilisés dans les microbatteries.

1 Étude des propriétés électrochimiques et structurales des couches minces de LiPON

1.1 Élaboration des couches minces

Les couches minces étudiées dans ce chapitre ont été préparées par pulvérisation cathodique.

a. Principe de la pulvérisation cathodique

En 1852 W. R. Grove a observé pour la première fois le phénomène de pulvérisation cathodique, dans un tube à décharge en observant des dépôts métalliques sur les parois [1]. Néanmoins, pour des raisons techniques, notamment celles liées au pompage, l'utilisation intensive de la pulvérisation comme moyen industriel de production de couches minces ne s'est développée que dans les années 1950. C'est aujourd'hui la technique majoritairement utilisée pour le dépôt de couches minces de LiPON.

Le principe de cette méthode de dépôt est schématisé sur la figure 2-2. Il consiste à arracher des atomes à une cible solide en la bombardant avec des ions lourds.

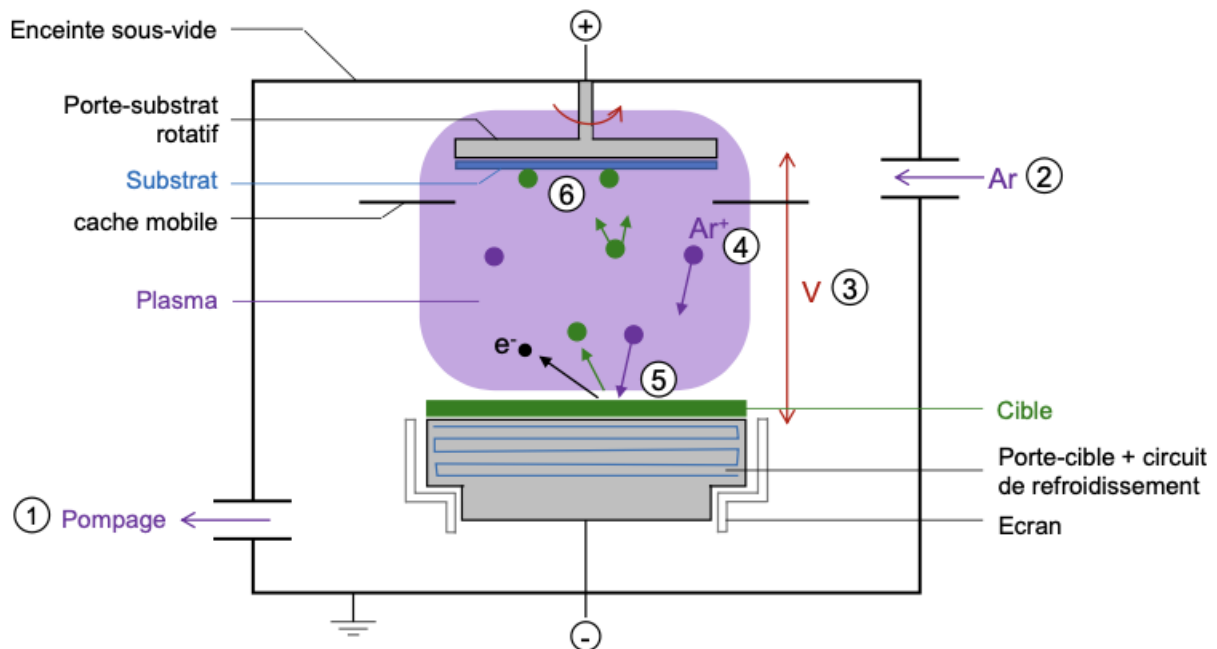


Figure 2-2. Principe de la pulvérisation cathodique [2].

L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur crée un plasma froid constitué d'ions, tels que Ar^+ si le réacteur contient une atmosphère d'argon, et

d'électrons. Les cations sont attirés par la cible qui est polarisée négativement au moins une partie du temps et fait alors office de cathode. Ces cations rentrent en collision avec la cible. Cette énergie de collision est suffisante pour rompre les liaisons chimiques, et permet aux atomes (ou amas d'atomes) d'être éjectés de la surface de la cible par transfert de quantité de mouvement. Ils traversent ensuite le plasma, se condensent à la surface du substrat et se placent à quelques centimètres en face de la cible pour former la couche mince désirée. De plus, lors du bombardement de la cible, des électrons secondaires sont également engendrés. Ces électrons rentrent en collision avec les atomes d'argon et peuvent les ioniser, ce qui contribue à maintenir le plasma.

Dans le cas de cibles céramiques isolantes, comme c'est le cas ici, la pulvérisation se fait en appliquant à la cible une tension variable radiofréquence (RF), et non une tension stationnaire. En effet, pour une cible isolante, comme celle utilisée pour le dépôt des couches minces de LiPON, une tension stationnaire conduirait à une accumulation des électrons sur l'anode qui annulerait la différence de potentiel avec la cathode, mettant fin à la création du plasma et au processus de dépôt. Une tension RF permet d'éviter cette accumulation des électrons à la surface de l'anode et ainsi permet l'utilisation de la pulvérisation cathodique pour des cibles isolantes. La fréquence de la tension est fixée à 13,56 MHz, fréquence définie internationalement en 1947 qui n'interfère pas avec les réseaux de télécommunication [3].

b. Préparation de la cible et le dépôt

Les couches minces de phosphate de lithium (LiPO) et d'oxynitride de phosphate de lithium (LiPON) ont été déposées par pulvérisation magnétron RF à partir de cibles γ -Li₃PO₄ dans une chambre (PLASSYS MP 300 T) reliée à une boîte à gants sous atmosphère d'argon (Figure 2-3).



Figure 2-3. Photographie de l'appareil de pulvérisation Plassys du groupe 2 de l'ICMCB connecté à une boîte à gants.

- Préparation de la cible :

Pour préparer la cible, la poudre de $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (Sigma Aldrich, 99,9 %) a été traitée thermiquement à 650 °C pendant 12 h sous un flux d'argon afin d'obtenir la phase $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Ensuite, des cibles d'un diamètre de 50 mm ont été préparées à partir de la poudre traitée thermiquement par frittage flash (*spark plasma sintering*, SPS, en anglais) dans un moule en graphite d'un diamètre de 51 mm. Le traitement thermique a été effectué sous vide avec une pression initiale de 37 kPa, et la température a été augmentée de la température ambiante à 500 °C à une vitesse de chauffage de 16 °C.min⁻¹ tout en augmentant la pression jusqu'à 125 kPa. Le système a été maintenu dans cet état jusqu'à ce que la pression du vide atteigne 7 kPa. Puis, la température a été portée à 700 °C pendant 5 min sous une pression de 125 kPa et enfin, a été abaissée à température ambiante avec une vitesse de refroidissement de 12 °C.min⁻¹.

- Préparation du substrat :

Les films minces LiPON préparés pour les analyses RMN à l'état solide sont déposés sur un substrat de nitrure de silicium de 10 cm de diamètre recouvert d'une couche de polyfluorure de vinylidène (PVDF) (Figure 2-4) destiné à faciliter l'enlèvement ultérieur de la couche mince de LiPON. Le film PVDF est préparé par enduction centrifuge (*spin-coating* en anglais) à partir d'une solution de 20 % massique de PVDF dans du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Cette solution est obtenue en dissolvant le polymère dans le solvant sur une plaque chauffante à 80 °C pendant 12 h sous agitation, dans un contenant en verre étanche. Le dépôt est réalisé par enduction centrifuge sur l'appareil Specialty Coating systems G3 à une vitesse de rotation de 2500 tr.min⁻¹ durant 45 s avec un volume de solution de 4 mL. Après le dépôt, le film est séché sur une plaque chauffante à 150 °C pendant 1 min.

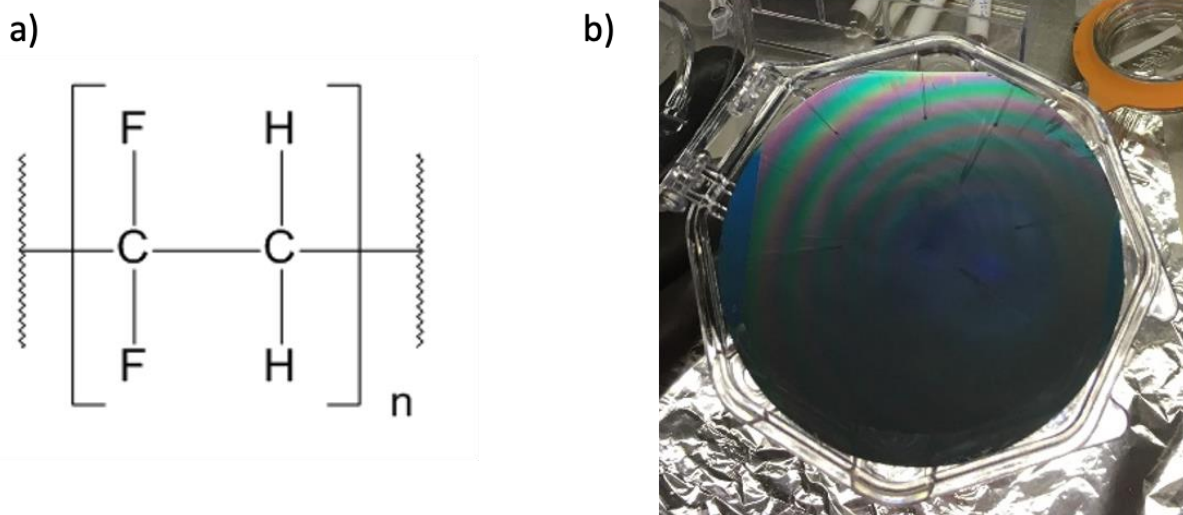


Figure 2-4. a) structure du polymère polyfluorure b) Photographie d'un substrat en nitrure de silicium, recouvert d'un film de PVDF, sur lequel un dépôt de LiPON a été déposé par pulvérisation cathodique.

- Le dépôt :

Avant chaque dépôt, un vide est réalisé dans la chambre jusqu'à l'obtention d'une pression inférieure à 5×10^{-6} Pa et une pré-pulvérisation est alors réalisée pendant 30 min afin de nettoyer la surface de la cible. Tous les films sont réalisés avec une puissance radiofréquence de 40 W et une distance de 8 cm entre la cible et le substrat. Les couches minces de LiPO sont préparées sous une pression d'argon pur de 1 Pa avec un débit de 50 ml.min⁻¹. Les couches minces

LiPON sont préparées sous une pression d'azote pur de 1 Pa. Le débit de gaz a été varié de 2,20 et 40,00 mL.min⁻¹ selon les dépôts.

En moyenne, une pulvérisation d'une durée de 8 h est nécessaire à la préparation d'une couche mince d'environ 1 μ m d'épaisseur. L'épaisseur des échantillons est mesurée à l'aide d'un profilomètre Tencor alpha-step 200. Tous les échantillons sont conservés en boîte à gants et transférés dans des dispositifs de caractérisation étanches. Le tableau 1 détaille les différents paramètres de dépôts et la configuration du bâti) pour tous les matériaux déposés lors de cette étude.

Tableau 1. Paramètres de dépôt des couches minces de LiPO(N)

Configuration de bâti	Substrat	Si ₃ N ₄ / PVDF
	Distance cible substrat	8 cm
	Fréquence RF	13,56 MHz
	Pression avant dépôt	5.10 ⁻⁵ Pa
Paramètres de dépôt	Puissance	1.5 kW
	Atmosphère	N ₂ pur ou Ar pur
	Pression de travail	1 Pa
	Durée de dépôt	8 h
	Débit de dépôt	de 2,20 à 40,00 mL.min ⁻¹

Dans la suite de ce manuscrit les échantillons de films minces LiPON seront nommés LiPONX, où X est le débit volumétrique d'azote utilisé pour les préparer.

c. Détermination de la composition chimique

La composition chimique des couches minces de LiPO(N) a été déterminée en combinant les résultats obtenus par spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (*inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*, ICP-OES, en anglais) et microsonde électronique (*electron probe micro-analysis*, EPMA, en anglais). Les compositions chimiques des quatre échantillons pour les différents débits de gaz ainsi que les rapports moyens Li/P, O/P et N/P mesurés sont présentés dans le tableau 2. Comme attendu, lorsque le débit d'azote augmente, le taux N/P augmente également et le taux O/P diminue, les atomes d'azote remplaçant les atomes d'oxygène dans le réseau vitreux. Le taux Li/P est relativement constant, aux alentours de 3.

L'augmentation de la teneur en N en fonction du débit de gaz N₂ est plus significative jusqu'à 20 mL/min. Ces variations de la composition chimique avaient déjà été observées dans une étude précédente [4].

Tableau 2. Composition chimique des composés LiPO(N) déterminée par ICP-OES et par EPMA.

Échantillon	Débit de gaz (ml.min ⁻¹)	ICP	EPMA		Composition chimique
		Li/P	O/P	N/P	
LiPO	50 Ar	2,9	4,3	0,0	Li _{2,87} PO _{4,31}
LiPON2	2 N ₂	3,2	3,5	0,3	Li _{3,16} PO _{3,52} N _{0,25}
LiPON20	20 N ₂	3,1	3,0	0,6	Li _{3,13} PO _{2,98} N _{0,57}
LiPON40	40 N ₂	3,2	3,0	0,7	Li _{3,21} PO _{3,01} N _{0,68}

1.2 Influence de la nitruration sur les propriétés de conduction ionique

Dans le cadre de cette étude, la conductivité ionique et l'énergie d'activation des couches minces de LiPO(N) ont été déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats sont reproductibles sur l'ensemble des zones de mesure et une valeur moyenne est présentée. L'analyse SIE révèle un comportement électrique similaire pour les quatre échantillons en couche mince, quelle que soit leur concentration en azote. Les courbes d'impédance complexe obtenues à 298 K pour l'échantillon de LiPO et LiPON40 sont présentées sur la figure 2-5. Les échantillons en couche mince présentent un comportement typique de conducteurs ioniques amorphes solides, caractérisé par un demi-cercle et une droite capacitive à basse fréquence, résultant de la polarisation induite par l'accumulation de charges au niveau des électrodes bloquantes. Les données d'impédance complexe (Z^*) présentées ont été normalisées par le facteur de forme soit l'épaisseur de l'électrolyte divisée par la surface des électrodes (l/A), ce qui permet de comparer directement l'impédance des différents échantillons et plus précisément leurs valeurs de résistance à partir du diamètre du demi-cercle. La résistance électrique (R) et par conséquent la conductivité ionique (σ) des couches minces de LiPO(N) à chaque température sont déterminées à partir de la modélisation des courbes d'impédance complexe par un circuit électrique équivalent, illustré sur la figure 2-5.

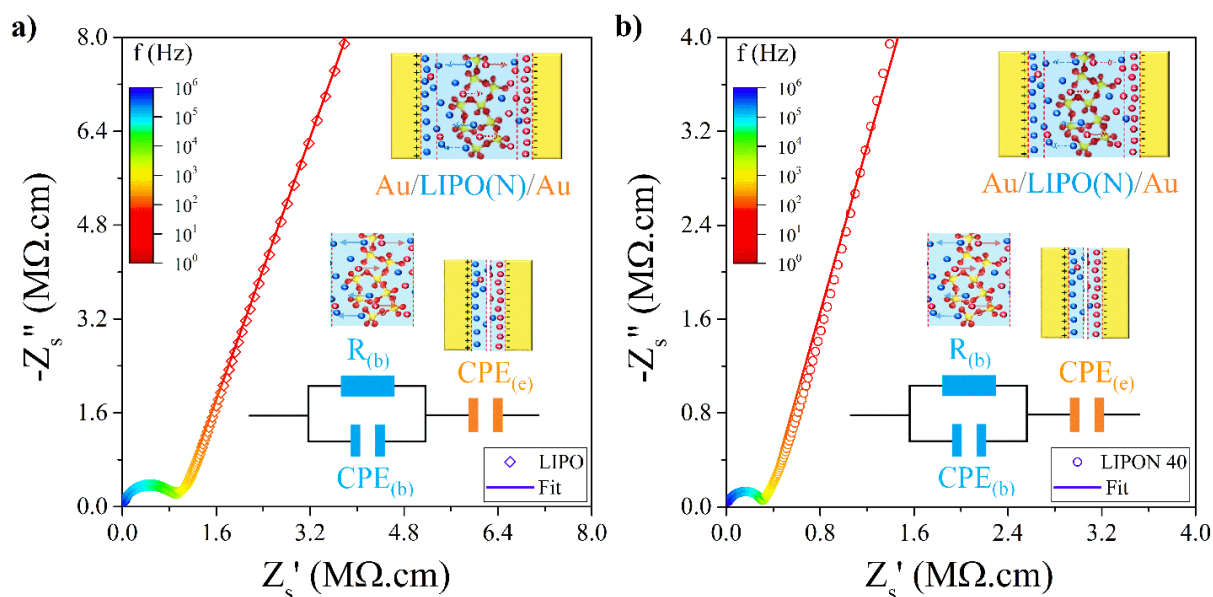


Figure 2-5. Diagrammes Nyquist des composés (a) LiPO et (b) LiPON40 enregistrés à 298 K. Le circuit électrique équivalent est représenté sur la figure. Avec Z_s' et Z_s'' sont l'impédance réelle et l'impédance imaginaire respectivement.

La relation entre la conductivité ionique et la température est décrite par la loi d'Arrhenius [4]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)}$$

σ_0 : Facteur pré-exponentiel
 E_a : Énergie d'activation
 T : Température absolue
 k_B : Constante de Boltzmann

En prenant le logarithme de l'équation ci-dessus, il est possible de déterminer l'énergie d'activation à partir de la pente de la régression linéaire du graphique $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1/T$ (figure 2-6). Nous observons sur cette figure que la pente diminue pour les échantillons pulvérisés sous flux d'azote N_2 par rapport à l'échantillon LiPO, ce qui se traduit par une diminution de l'énergie d'activation de 0,574 eV pour LiPO à 0,505 eV pour LiPON40. Par conséquent, la conductivité ionique des échantillons a tendance à augmenter, atteignant $3 \mu S.cm^{-1}$ à température ambiante pour LiPON40. Cette valeur de conductivité ionique est régulièrement rapportée dans la littérature pour l'oxynitride de phosphore au lithium à haute teneur en azote [5]–[7]. De manière inattendue, le LiPON2 a une conductivité ionique comparable au LiPON20 voisine de $2 \mu S.cm^{-1}$ et leurs énergies d'activation respectives sont 0,527 et 0,530 eV. Nous verrons plus loin que ces conductivités similaires sont cohérentes avec les environnements quasi-identiques pour les atomes de phosphore [5], [6], [8]. Les valeurs de

conductivité ionique et de l'énergie d'activation des matériaux LiPO(N) sont données dans le tableau 3.

Tableau 3. Propriétés de conduction ionique des couches minces de LiPO(N)

Échantillon	Débit de gaz (ml.min ⁻¹)	σ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	E_a (eV)
LiPO	50 Ar	1,05 (5)	0,574(2)
LiPON2	2 N ₂	1,88 (9)	0,527(6)
LiPON20	20 N ₂	1,89(9)	0,530(1)
LiPON40	40 N ₂	3,01(1)	0,509(2)

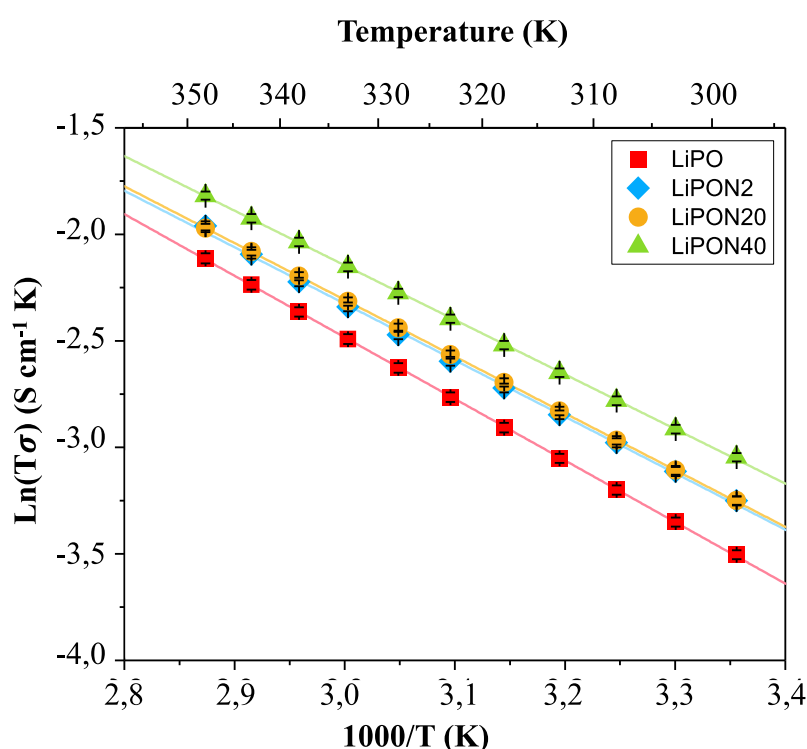


Figure 2-6. Droite d'Arrhenius de la conductivité ionique des couches minces de LiPO(N) préparées par pulvérisation cathodique sous différents débits d'azote. Les barres d'erreur sont calculées à partir des erreurs relatives des paramètres du circuit équivalent obtenus par ajustement des données d'impédance et des erreurs aléatoires associées aux dimensions de la cellule d'impédance. Les conductivités ioniques à 298 K et les énergies d'activation pour chaque film mince de LiPO(N) sont également indiquées.

1.3 Caractérisation par RMN du solide : Modèle structural du LiPON

Une étude RMN a été effectuée dans le but de comprendre le rôle de l'insertion de l'azote dans la structure des couches minces de LiPO(N) et quelle est son influence sur ce réseau.

Les spectres de RMN MAS à l'état solide ont été collectés à l'aide d'un spectromètre Bruker BioSpin Avance NEO équipé d'une sonde HXY à triple résonance de 2,5 mm sous un champ magnétique de 9,4 T (400 MHz). Les couches minces déposées (polymère de PVDF et 4 couches minces de LiPO et LiPON) ont été grattées à la surface du substrat en boîte à gants. La poudre collectée (de 0,5 à 1 mg suivant les échantillons) a été conditionnée en boîte à gants sous atmosphère d'argon dans un rotor de diamètre extérieur 2,5 mm en utilisant des inserts en silicone pour centrer l'échantillon au milieu de la bobine de détection (Figure 2-7).

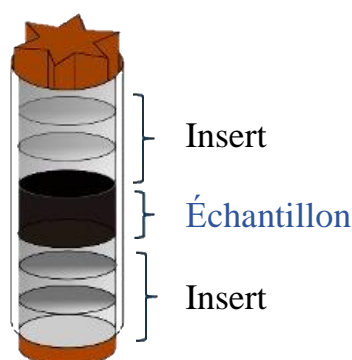


Figure 2-7. Rotor de diamètre 2,5 mm. L'échantillon de couches minces est centré dans la bobine à l'aide d'inserts en silicone.

a. Comparaison entre les couches minces amorphes et les phases cristallines :

Nous avons tout d'abord comparé les spectres RMN 1D du ^{31}P de couches minces de LiPON préparées par pulvérisation cathodique et d'une phase cristalline $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}$ synthétisée et fournie par Ronan Lebullenger de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) – équipe Verres et céramiques (voir Figure 8). Le signal RMN ^{31}P obtenu dans le cas des couches minces est beaucoup plus large que celui de la phase cristalline (Figure 2-8). Cet élargissement traduit une plus grande distribution d'environnement chimique dans les couches minces que dans la phase cristalline. Ce résultat est cohérent avec le caractère amorphe des couches minces de LiPON.

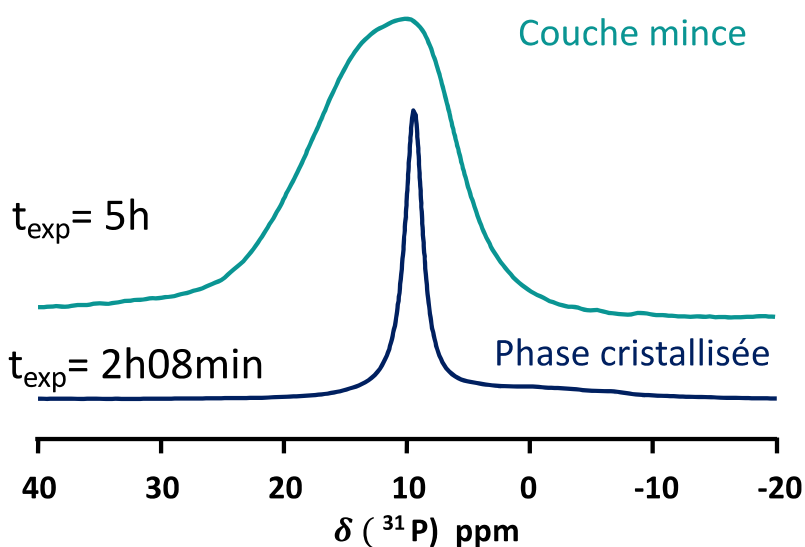
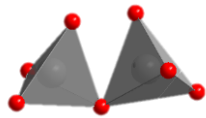


Figure 2-8. Spectres RMN 1D MAS ^{31}P de couches minces de LiPON40 de composition $\text{Li}_{3,21}\text{PO}_{3,01}\text{N}_{0,68}$ et de la phase cristalline $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}$ enregistré à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 25$ kHz, respectivement en 5 h et 2h 8 min. La plus grande durée d’expérience pour les couches minces provient de la faible quantité d’échantillon.

b. Environnement local du phosphore

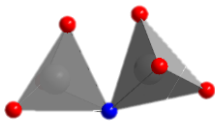
Nous avons simulé le spectre RMN 1D ^{31}P de l’échantillon de LiPON40 de composition $\text{Li}_{3,21}\text{PO}_{3,01}\text{N}_{0,68}$ en utilisant un modèle structural récemment proposé pour les films minces de LiPON préparés par pulvérisation cathodique. Ce modèle est basé sur des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* [9], [10], et a été validé par des mesures de diffraction des neutrons, de spectroscopie infra-rouge et de RMN des solides. Les différents environnements du phosphore dans les couches minces de LiPON sont désignés par la notation Q_m^n , où m et n désignent respectivement le nombre d’atomes d’azote liés au phosphore et le nombre de ponts P–O–P ou P–N–P impliquant l’atome de phosphore considéré. Sur la base de la récente étude par RMN des solides des couches minces de LiPON, nous avons considéré pour simuler le spectre RMN 1D ^{31}P quatre sites P détaillé ci-dessous :



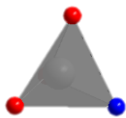
Q_0^1 ($P_2O_7^{4-}$) correspondant à deux tétraèdres PO_4 liés entre eux par un atome d'oxygène avec $\delta_{iso}(^{31}P) = 4,7$ ppm ;



Q_0^0 (PO_4^{3-}) correspondant à un tétraèdre PO_4 isolé avec $\delta_{iso}(^{31}P) = 9,1$ ppm ;



Q_1^1 ($P_2O_6N^{5-}$) correspondant à deux tétraèdres PO_3N liés par l'atome d'azote avec avec $\delta_{iso}(^{31}P) = 14,6$ ppm. Cet atome « pontant » est noté N_d (pour azote divalent);



Q_1^0 (PO_3N^{4-}) correspond à un tétraèdre PO_3N isolé avec $\delta_{iso}(^{31}P) = 19,4$ ppm. Dans ce cas, l'azote est dit « apical » (noté N_a).

Les meilleurs paramètres pour simuler le spectre RMN MAS 1D ^{31}P de la figure 2-9 sont donnés dans le tableau 4. Dans le cadre de cette thèse, des expériences RMN avancées ont été réalisées pour vérifier la validité de ce modèle.

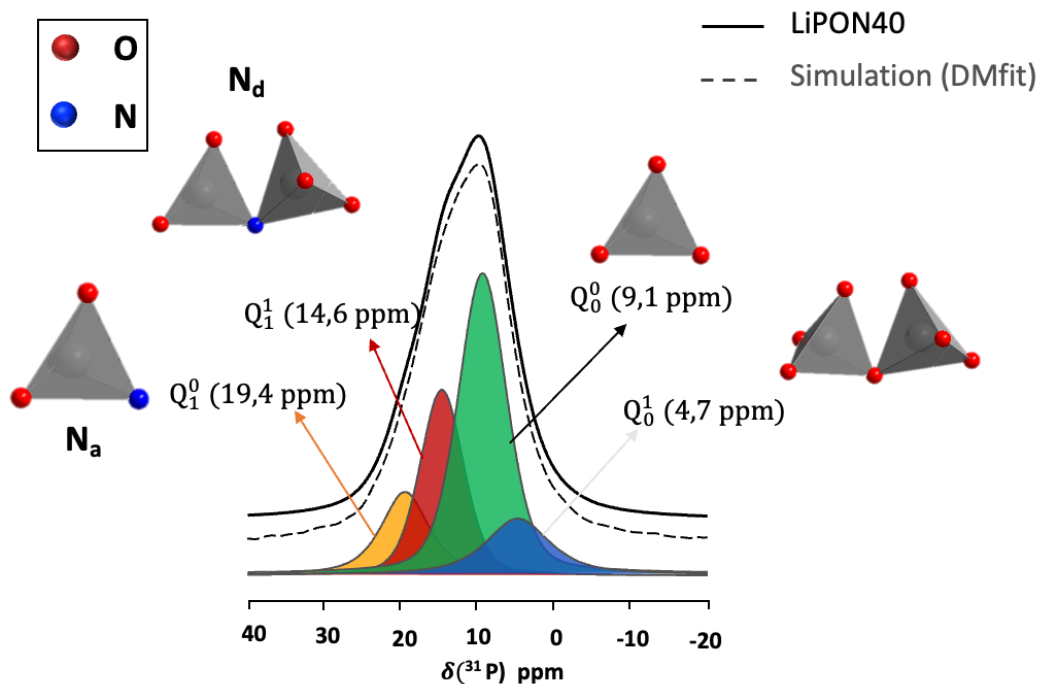


Figure 2-9. Spectre RMN 1D MAS ^{31}P de couches minces de LiPON40 de composition $Li_{3,21}PO_{3,01}N_{0,68}$ et sa simulation. Ce spectre a été enregistré à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 25$ kHz avec les paramètres suivants : un temps un temps de récupération $\tau_{RD} = 70$ s, un nombre de scans, $NS = 256$ et un temps d'expérience de 5 h.

Tableau 4. Meilleurs paramètres pour simuler le spectre RMN MAS 1D ^{31}P du LiPON40 représenté sur la figure 2-9.

Site		Q_1^0	Q_1^1	Q_0^0	Q_0^1
$\delta_{\text{iso}} (^{31}\text{P}) / \text{ppm}$		19.4	14.6	9.1	4.7
FWHM /ppm		7.3	6.6	7.4	9.7
G/L		0.3	1.0	0.6	0.3
Fractions /%	LiPO	0	0	100	0
	LiPON2	12	19	44	25
	LiPON20	10	19	47	24
	LiPON40	14	27	47	12

c. Expériences 2D BABA ^{31}P

Les proximités entre les différents sites ^{31}P dans $\text{Li}_{3,21}\text{PO}_{3,01}\text{N}_{0,68}$ ont également été sondées en réintroduisant les couplages dipolaires ^{31}P - ^{31}P grâce à la séquence BABA [11] et en enregistrant des spectres 1D filtrés DQ ainsi que des spectres 2D de corrélation homonucléaire DQ-SQ (voir la partie 3 du chapitre 1). Le spectre 2D ^{31}P de corrélation DQ-SQ BABA est représenté sur la Figure 2-10. Ce spectre présente de pics diagonaux dits d'autocorrélation pour les sites Q_0^1 , Q_0^0 et Q_1^1 . L'absence d'autocorrélation pour le site Q_1^0 est dû à la faible fraction de ce site (14 %) dans la couche mince et au fait qu'il s'agit d'un atome de phosphore non lié à un autre phosphore. Les pics de corrélation des sites Q_0^0 avec l'ensemble des autres sites sont également visibles. Ceci est dû à l'abondance de cette espèce (47 %) et la proximité de ce site avec les autres environnements phosphore.

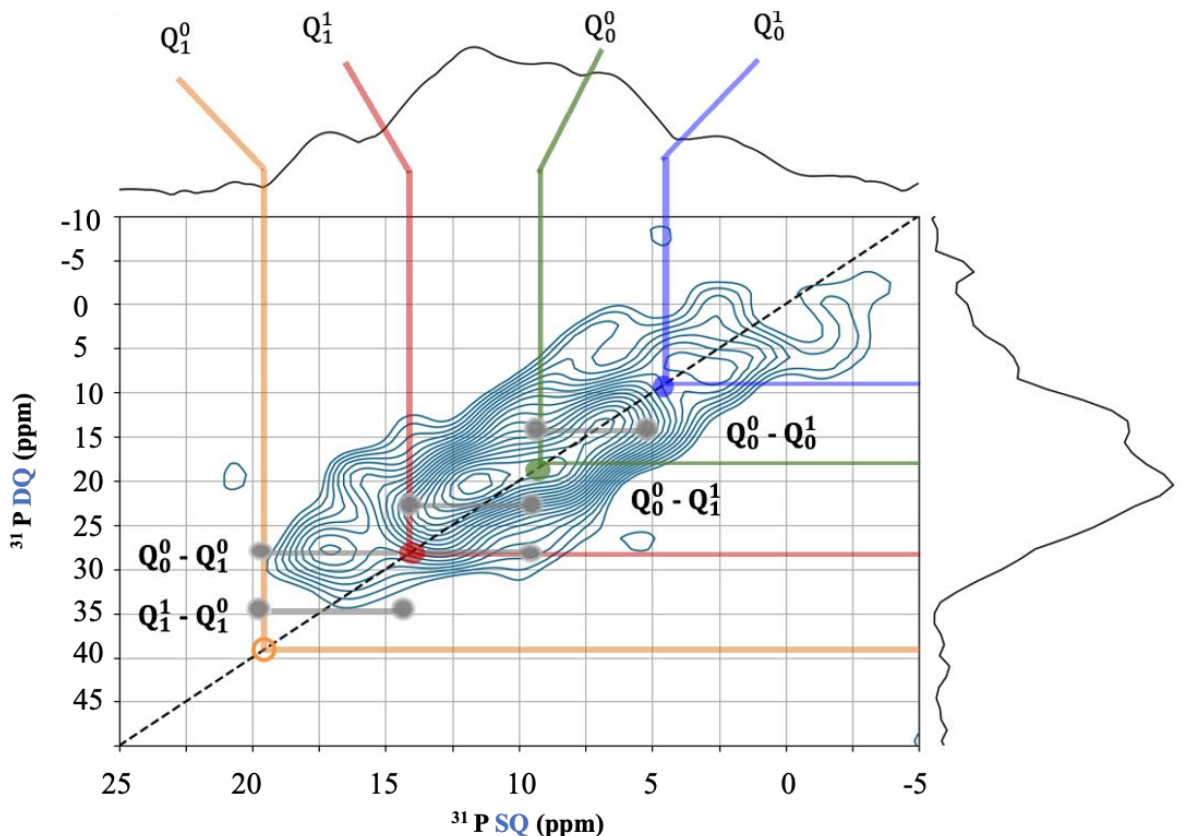


Figure 2-10. Spectre 2D ^{31}P de corrélation DQ-SQ BABA de couches minces de LiPON40 de composition $\text{Li}_{3,21}\text{PO}_{3,01}\text{N}_{0,68}$. La ligne en pointillés représente la diagonale DQ. Ce spectre a été enregistré à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 25$ kHz avec les paramètres suivants : un temps de recouplage $\tau_{\text{mix}} = 480$ μs , un temps de récupération $\tau_{RD} = 20$ s, un nombre de scans, $NS = 64$, un nombre d'incrément de la période t_1 , $N_1 = 64$, et un temps d'expérience de 48 h.

Nous avons également enregistré le spectre RMN MAS 1D ^{31}P filtré DQ du même échantillon. Ce spectre est comparé au spectre RMN MAS 1D ^{31}P non-filtré sur la Figure 2-11. Plusieurs temps de recouplages ont été testés mais seul le spectre correspondant à $\tau_{\text{mix}} = 480$ μs est représenté car c'est celui pour lequel la différence est la plus marquée par rapport au spectre MAS. L'intensité du signal aux alentours de 15 ppm est exacerbée dans le spectre filtré DQ, tandis que l'intensité du signal vers 10 ppm est au contraire diminuée. Ces résultats confirment l'attribution signaux à 14,7 et 9,7 ppm respectivement à des groupes pyrophosphates (Q^1) pour et phosphate (Q^0).

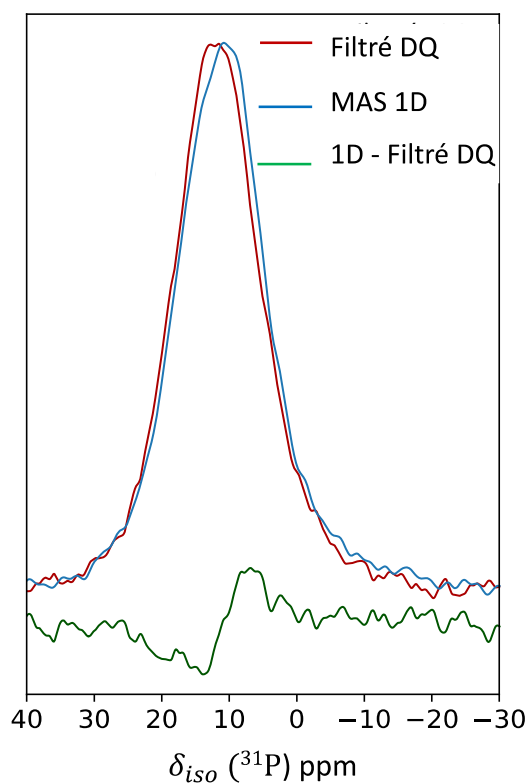


Figure 2-11. Comparaison entre le spectre 1D MAS ^{31}P non filtré (en bleu) et le spectre filtré DQ (en rouge) enregistrés à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 25$ kHz des couches minces de LiPON40. Le spectre filtré DQ est enregistré avec un recouplage BABA d'une durée de 480 μs . Le spectre vert correspond à la différence entre le spectre 1D et le spectre filtré DQ.

d. Expérience TRAPDOR $^{31}\text{P}\text{-}\{^{14}\text{N}\}$

Toujours pour confirmer l'attribution des sites ^{31}P pour l'échantillon de LiPON40, nous avons sondé les proximités entre les noyaux ^{31}P et ^{14}N à l'aide d'une expérience TRAPDOR $^{31}\text{P}\text{-}\{^{14}\text{N}\}$, dont le principe a été détaillé dans la partie 3 du chapitre 1. Grâce à un grand nombre d'accumulations, nous avons pu observer un déphasage pour le signal résonant à 14,6 ppm, alors qu'aucun déphasage n'est observé pour les signaux résonant à 9,1 et 4,7 ppm (Figure 2-12). Ce résultat confirme que le signal à 14,6 ppm correspond à un atome de phosphore lié à un azote, tandis que les signaux à 9,1 et 4,7 ppm correspondent à des atomes de phosphore uniquement liés à des oxygènes. Ce résultat est en accord avec le modèle structural utilisé pour simuler le spectre 1D dans la figure 2-9 [10].

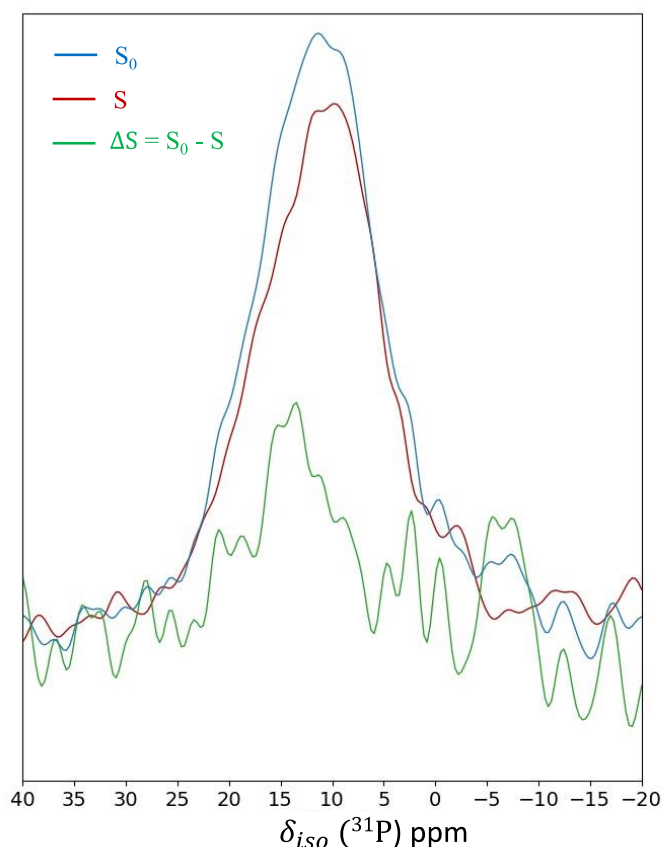


Figure 2-12. Spectres 1D TRAPDOR $^{31}\text{P}\{^{14}\text{N}\}$ de couches minces de LiPON40. Le spectre bleu (S_0) est acquis sans irradiation des noyaux ^{14}N , le spectre rouge (S) est acquis avec une irradiation de 100 kHz sur le canal ^{14}N pendant $\tau = 1,5$ ms et le spectre vert correspond à la différence entre ces deux spectres $\Delta S = S_0 - S$. Ces derniers ont été enregistré à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 20$ kHz avec les paramètres suivants : un temps un temps de récupération $\tau_{RD} = 1,3 \times T_1 = 20$ s , un nombre de scans, $NS = 5680$ et un temps d'expérience de 31 h 30 min.

1.4 Influence du débit d'azote sur les spectres RMN ^{31}P et ^7Li

Forts de l'attribution du spectre ^{31}P du LiPON40, l'influence du débit d'azote sur la structure des couches minces a été étudiée, dans le but de mieux comprendre les propriétés électrochimiques de ces composés. Pour cela, des expériences RMN ^{31}P et ^7Li quantitatives ont été enregistrées en utilisant des délais de récupération, τ_{RD} , cinq fois plus grands que le temps de relaxation longitudinale T_1 , le plus long. Ces contraintes conduisent à des durées expérimentales totales 2 h 50 min et 5 h 11 min, pour les spectres ^{31}P et ^7Li respectivement.

a. ^{31}P

La figure 13 représente les spectres RMN ^{31}P des quatre couches minces LiPO, LiPON2, LiPON20 et LiPON40 préparés avec différents débits d'azote (Figure 2-13). Leur composition chimique sont données dans le tableau 2. Ces spectres ont été simulés avec les mêmes paramètres RMN que ceux donnés dans le tableau 4. Seule la proportion des différents sites phosphore a été autorisée à varier entre les échantillons. Ces proportions sont données dans le tableau 5. En absence d'azote, un seul type d'environnement pour le phosphore est observé à 9,1 ppm caractéristique des PO_4^{3-} du Li_3PO_4 . Les trois échantillons de LiPON contiennent les quatre sites présents dans l'échantillon de LiPON40, soit Q_1^0 , Q_0^0 , Q_1^1 et Q_1^0 . Néanmoins, lorsque le débit d'azote augmente, la proportion de sites nitrurés Q_1^0 et Q_1^1 augmentent, tandis la fraction des sites Q_1^0 diminue. La quantité de sites Q_0^0 reste, elle, pratiquement inchangée. Ainsi, les sites Q_1^0 sont remplacés par des sites Q_1^1 et Q_1^0 lorsque le débit d'azote augmente. En outre, pour des débits élevés d'azote, la proportion de site Q_1^1 , et donc d'azote divalent, augmente plus rapidement que celle des sites Q_1^0 , et donc de l'azote apical. Ainsi, le rapport N_d/N_a , qui est égal à $\frac{x(Q_1^1)}{2x(Q_1^0)}$, est égal à 0,96 pour LiPON40 et 0,95 pour LiPON20, au lieu de 0,79 pour LiPON2. Cette fraction des sites N_d est plus élevée que celle prédite par les simulations *ab initio* de dynamique moléculaire [9].

Tableau 5. Proportions relatives des différents sites phosphore dans les couches minces étudiées.

	Site	Q_1^0	Q_1^1	Q_0^0	Q_0^1
Fractions /%	LiPO	0	0	100	0
	LiPON2	12	19	44	25
	LiPON20	10	19	47	24
	LiPON40	14	27	47	12

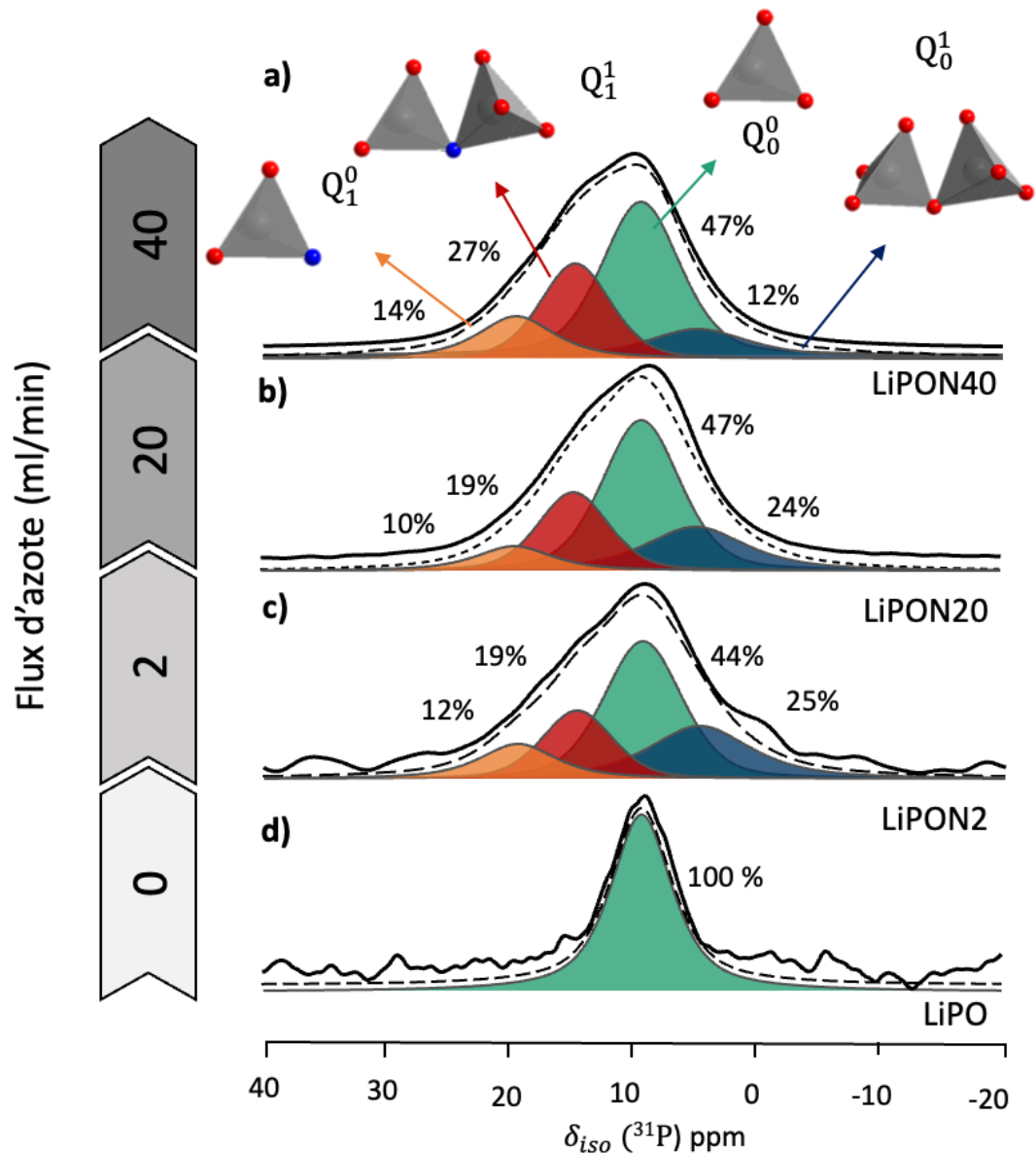


Figure 2-13. Spectres RMN MAS 1D ^{31}P quantitatifs expérimentaux (traits pleins) et simulés (pointillés, avec le logiciel DMFit) des couches minces de (a) LiPON40, (b) LiPON20, (c) LiPON2 et (d) LiPO enregistrés à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 25$ kHz. Les spectres des échantillons de LiPON ont été simulés comme la somme de quatre signaux distincts attribués aux sites P Q_1^0 , Q_1^1 , Q_0^0 et Q_0^1 par ordre de déplacement chimique isotrope décroissant, tandis que le spectre du LiPO a été simulé comme un signal unique attribué au site Q_0^0 . Ces spectres ont été enregistré à $B_0 = 9,4$ T, $\nu_R = 25$ kHz avec un nombre de scan, NS , un temps un temps de récupération $\tau_{RD} = 5 \times T_1$ un temps d'expérience, T_{exp} , (NS , τ_{RD} , T_{exp}) : LiPO (256, 9 s, 3 h 12min), LiPON2 (256, 8 s, 2 h 51 min) LiPON20 (256, 9 s, 3 h12 min) LiPON40 (256, 14, 5 h).

b. ^7Li

Comme expliqué dans le chapitre 1, nous avons privilégié la RMN du lithium-7 pour sonder l'environnement local et la dynamique des ions Li^+ , en raison de la plus sensibilité des expériences RMN ^7Li par rapport aux expériences RMN ^6Li . Les noyaux ^7Li combinent, en effet, une abondance naturelle plus élevée (92,58 %) et un temps de relaxation plus court que les noyaux de ^6Li .

c. Spectre 1D MAS

Les spectres RMN 1D MAS ^7Li des couches minces préparés à différents débit d'azote pour le dépôt sont représentés sur la Figure 2-14. Chaque spectre présente une seule transition centrale entre les niveaux d'énergie $m_I = +1/2$ et $-1/2$ ainsi que les transitions satellites. Cette première observation est en accord avec les résultats par Marple et *al.* [10] sur une couche mince de LiPON.

Les spectres RMN 1D ^7Li des LiPO(N) peuvent être simulés avec un pic unique ayant un caractère lorentzien (voir tableau 6). Ces simulations indiquent que les ions Li^+ sont mobiles à température ambiante et qu'ils échangent rapidement entre les sites. Comme on peut le voir dans le tableau 3, le déplacement chimique isotrope des noyaux ^7Li est plus élevé pour les échantillons LiPON que pour le LiPO. De plus, avec l'augmentation du débit d'azote, nous observons une augmentation du déplacement chimique de 0,87 à 1,26 ppm. Ceci peut être expliqué par le fait que la nitruration diminue le nombre de coordination des ions Li^+ [12], et ainsi augmente le déplacement chimique [10].

En outre, la largeur de raie de la transition ^7Li centrale diminue dans l'ordre suivant :



Par conséquent l'augmentation de la nitruration diminue la largeur de raie suggérant une augmentation de la mobilité des noyaux ^7Li . Cet accroissement de la mobilité est corrélé à l'augmentation du rapport N_d/N_a établie par RMN du phosphore-31 (voir section 1.4.1). Les ions Li^+ sont plus mobiles dans les échantillons LiPON20 et LiPON40 qui contiennent une plus grande quantité de l'azote pontant. Ces azotes pontant plus éloignés des ions Li^+ pour des raisons d'encombrement stérique attirent moins fortement les ions Li^+ que les azotes apicaux.

Tableau 6. Déplacements chimiques et largeurs de raies à mi-hauteur (full width of half maximum, FWHM) des signaux RMN ^7Li des couches minces de LiPO, LiPON2, LiPON20 et LiPON40.

Echantillon	$\delta(^7\text{Li}) / \text{ppm}$	FWHM / Hz
LiPO	0,15	812
LiPON2	0,87	780
LiPON20	0,98	732
LiPON40	1,26	732

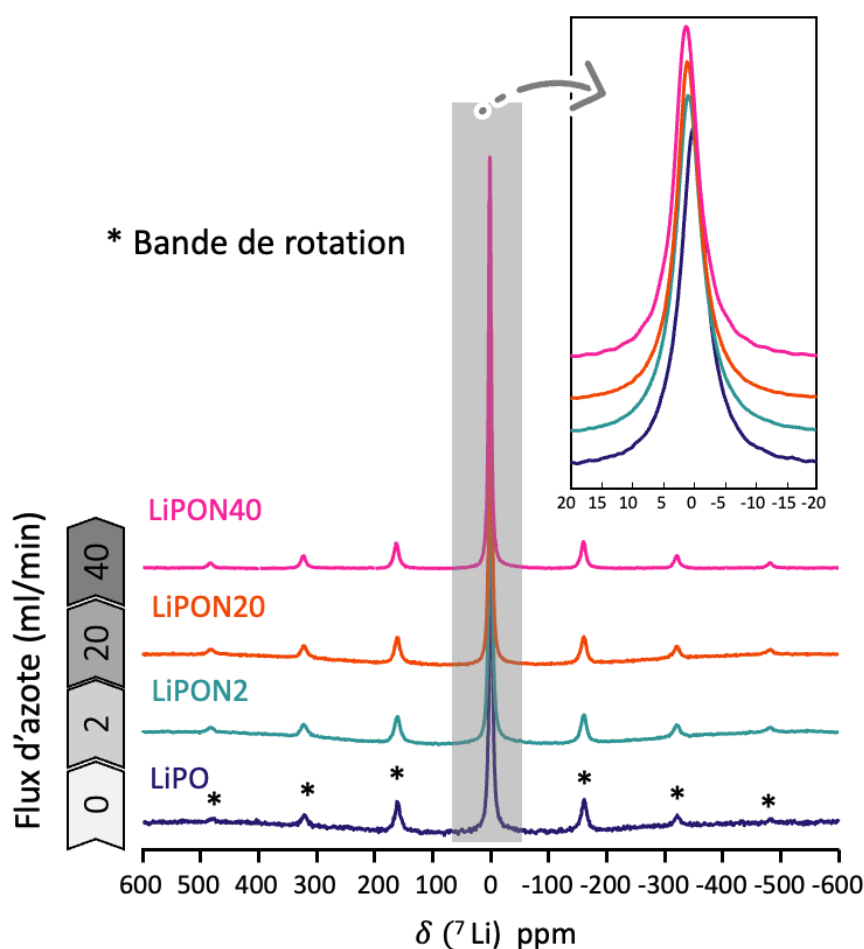


Figure 2-14. Spectres RMN MAS 1D ^7Li des couches minces de LiPO, LiPON2, LiPON20 et LiPON40. Ces spectres ont été enregistrés à $B_0 = 9,4 \text{ T}$, $\nu_R = 25 \text{ kHz}$ avec un nombre de scan, NS, un temps de récupération $\tau_{RD} = 5 \times T_1$ un temps d'expérience, T_{exp} , (NS, τ_{RD} , T_{exp}) : LiPO (256, 1s, 4 min), LiPON2 (256, s, 6 min) LiPON20 (256, 6 s, 26 min) LiPON40 (256, 6 s, 26 min). Les symboles * désignent les bandes de rotation. L'encadré représente un zoom sur la bande centrale.

d. Temps de relaxation T_1 et T_2'

Nous avons également mesuré les temps de relaxation T_1 et T_2' des noyaux ^7Li afin de caractériser leur mobilité.

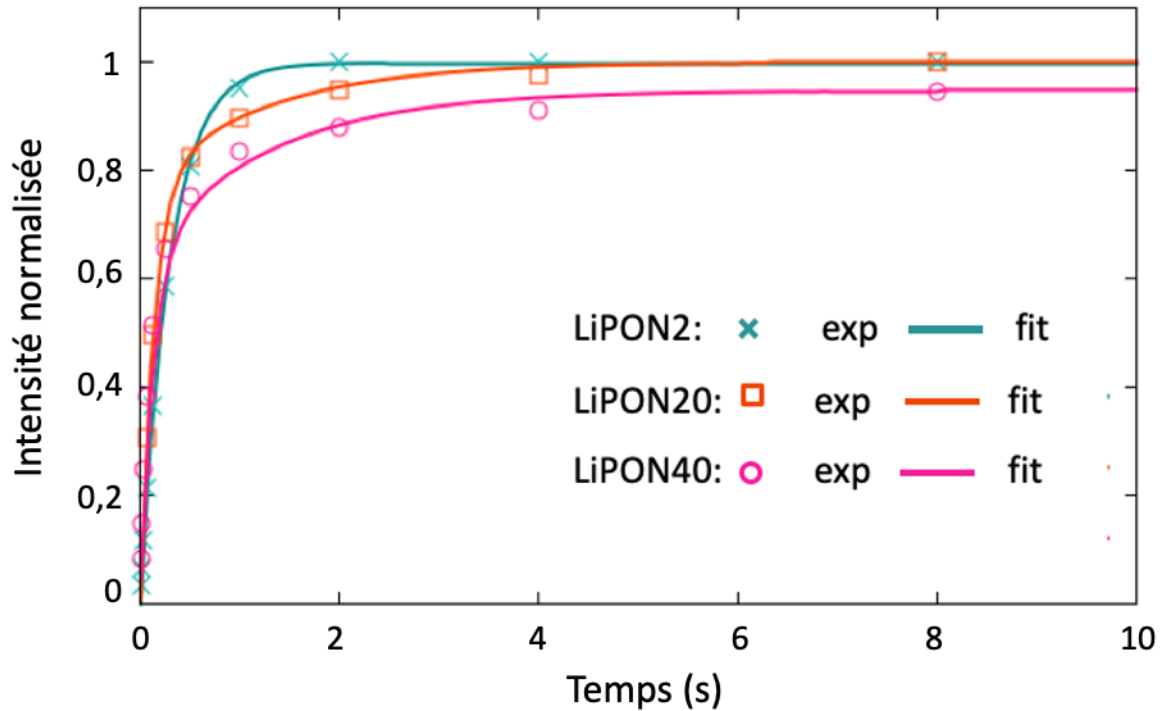


Figure 2-15. Évolution de l'aimantation longitudinale des noyaux ^7Li dans des couches minces de LiPON2, LiPON20 et LiPON40 en fonction temps de récupération dans une expérience de saturation-récupération sur les, enregistrée à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 25$ kHz. Le trait plein représente la courbe la mieux ajustée aux points expérimentaux en utilisant une courbe monoexponentielle pour le LiPON2 et biexponentielle pour le LiPON20 et le LiPON40 (eq.13 et eq.14 dans chapitre 1).

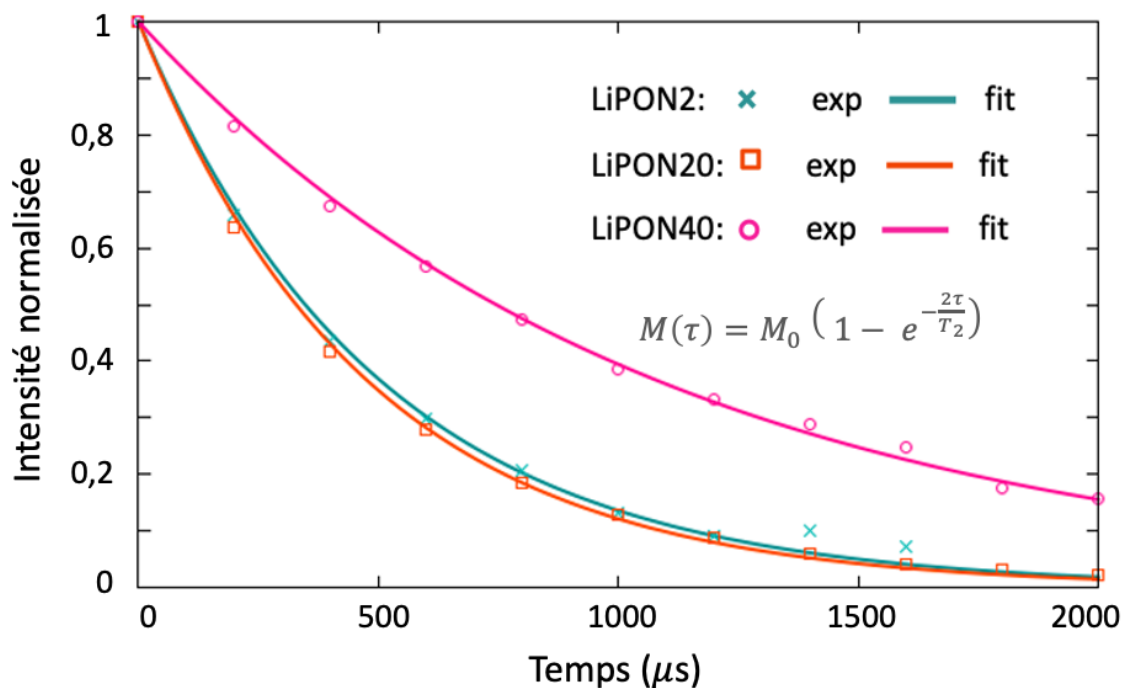


Figure 2-16. Norme l'aimantation transverse des noyaux ${}^7\text{Li}$ dans des couches minces de LiPON2, LiPON20 et LiPON40 en fonction temps d'écho dans une expérience d'écho de Hahn enregistrée à $B_0 = 9,4 \text{ T}$ et $\nu_R = 25 \text{ kHz}$. Le trait plein représente la courbe la mieux ajustée aux points expérimentaux en utilisant l'équation 15 dans le chapitre 1.

Les valeurs de T_1 ont été mesurées avec une expérience de saturation-récupération en simulant l'intensité du signal en fonction du temps de récupération. Pour la couche mince de LiPON2, nous observons une montée du signal monoexponentielle avec une constante de temps de 293 ms, tandis que cette montée est bi-exponentielle pour les couches minces de LiPON20 et LiPON40 (Figure 2-15). Les valeurs de T_1 mesurées sont données dans le tableau 7. La valeur de T_1 des noyaux ${}^7\text{Li}$ augmente lorsque le débit d'azote augmente. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation de la mobilité des ions Li^+ et de la conductivité ionique pour des débits d'azote élevés.

L'aimantation transverse des noyaux ${}^7\text{Li}$ décroît, elle, de façon monoexponentielle (voir figure 2-16). Les constantes de temps T_2' sont données dans le tableau 7. La valeur de T_2' augmente pour des débits d'azote croissant. Cet allongement traduit une augmentation de la mobilité des ions Li^+ dans les couches minces à forte teneur en azote. Il est cohérent avec la réduction de la largeur de raie entre les échantillons LiPON2 d'une part, et LiPON20 et LiPON40 d'autre part (voir tableau 6), puisque pour une raie lorentzienne, la largeur de raie est

inversement proportionnelle à la constante T_2' . En revanche, l'absence de rétrécissement de la raie ^7Li pour l'échantillon LiPON40 par rapport au LiPON20, alors que le premier présente une constante T_2' plus élevée, indique que la largeur de raie pour le LiPON40 est dominé par la distribution de déplacement chimique. Néanmoins, même pour les couches minces de LiPON40, la valeur de la constante T_2' reste inférieure à 5 ms, ce qui empêche les mesures de coefficient de diffusion à l'aide de gradient de champ pulsé (*pulsed field gradient*, PFG) [13], [14].

Tableau 7. Valeurs expérimentales de T_1 et T_2' pour les couches minces de LiPON2, LiPON20 et LiPON40.

Échantillon	T_1 moyen : T_1 de chaque composante (proportion de chaque composante)	$T_2' / \mu\text{s}$
LiPON2	293 ms (100 %)	508
LiPON20	392 ms : 134 ms (77 %) + 1.26 s (23 %)	474
LiPON40	475 ms : 85 ms (65 %) + 1.19 s (35 %)	1075

2 Influence du double oxyde formateur

La conductivité ionique du LiPON reste inférieure à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. L'introduction d'un deuxième oxyde formateur représente une voie prometteuse pour accroître cette conductivité.

2.1 État de l'art

La plupart des études portant sur les conducteurs d'ions lithium vitreux comportant deux oxydes formateurs ont été réalisées sur des verres massifs. Par exemple, les verres de borophosphate de lithium de composition $45\text{Li}_2\text{O}-55(x\text{B}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5)$ présentent une conductivité ionique maximale de $2,5 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $x = 0,82$, contre seulement $3,0 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ et $5,9 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ respectivement pour les verres de phosphate et de borate [15], [16]. Cet effet de double oxyde formateur a également été mis en évidence pour des matériaux cristallins formant des solutions solides, telles que $(1-z)\text{Li}_4\text{SiO}_4-z\text{Li}_3\text{PO}_4$ [17]. Lorsque $0,25 \leq z \leq 0,75$, la conductivité ionique est égale à environ $2,5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 573 K, une valeur

respectivement trois et cinq ordres de grandeur supérieure aux conductivités ioniques des précurseurs Li_4SiO_4 ($2,5 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) et Li_3PO_4 ($1,2 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$) (Figure 2-17).

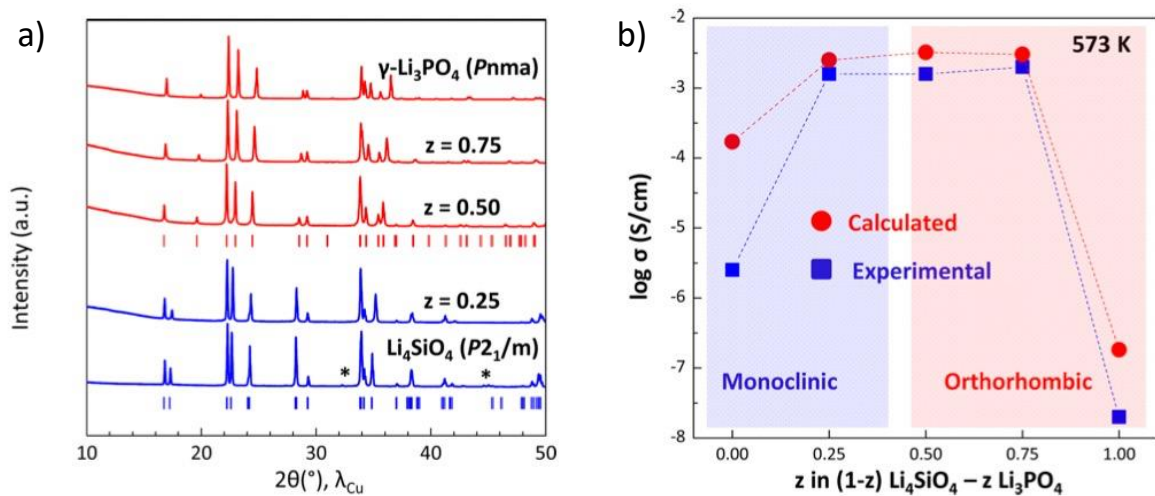


Figure 2-17. a) Diffractogrammes des rayons X et b) conductivités ioniques expérimentales (carrés bleus) et calculées (cercles rouges) de solutions solides de composition $(1-z)\text{Li}_4\text{SiO}_4 - z\text{Li}_3\text{PO}_4$ avec $z = 0,00 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75$ et $1,00$. (figure adaptée de la référence [17]).

Dans les films minces amorphes, en particulier dans les systèmes LiSiPON et LiBPON, l'effet de deux oxydes formateurs a également été étudié. Dès 1991, Bates et *al.* [7], et Dudney et *al.* [8] ont étudié des couches minces amorphes de LiSiPO par pulvérisation cathodique de cibles mixtes $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ou de deux cibles distinctes de Li_4SiO_4 et Li_3PO_4 . Les auteurs ont observé une augmentation d'environ un ordre de grandeur de la conductivité ionique par rapport au LiPO, causée par l'incorporation de silicium dans le réseau. En 2005, Lee et *al.* ont préparé des couches minces de LiSiPON par pulvérisation cathodique sous flux d'azote de cibles de composition $(1-x)\text{Li}_3\text{PO}_4 - x\text{Li}_2\text{SiO}_3$ avec $0,1 \leq x \leq 0,4$. Ils ont également observé que la conductivité ionique augmentait lorsque la concentration en silicium augmentait, atteignant une valeur de $1,24 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante pour le composé de formule $\text{Li}_{2,9}\text{Si}_{0,45}\text{PO}_{1,6}\text{N}_{1,3}$. Il s'agit à ce jour de la meilleure conductivité ionique mesurée pour une couche mince de LiSiPON.

2.2 Élaboration des couches minces

a. Préparation de la cible et le dépôt

Des cibles de LiSiPO(N) ont été préparées à partir d'un mélange de γ -Li₃PO₄ et Li₂SiO₃ permettant d'avoir des couches minces avec des rapport de Si/(Si+P) différents (0,25 ; 0,5 et 0 ;75). Le phosphate de lithium γ -Li₃PO₄, a été obtenu à partir lors d'un traitement thermique à 600 °C pendant 12 heures sous flux d'argon du composé β -Li₃PO₄ commercial (Sigma Aldrich, 99,9 %). Le métasilicate de lithium, Li₂SiO₃, est préparé à partir d'un mélange équimolaire de SiO₂ et Li₂CO₃. Avant de peser les poudres, SiO₂ est séché sous vide à 150 °C pendant 12 h et Li₂CO₃ est séché à 400 °C pendant 12 h sous flux d'argon dans un four tubulaire pour éliminer toute trace d'eau. Les précurseurs ont ensuite été rapidement transférés dans la boîte à gants. Pour la préparation des silicates de lithium, les précurseurs sont mélangés par broyage planétaire dans une jarre en agate de 250 ml avec des billes de 10 mm de diamètre à une vitesse de 400 rpm pendant une heure. Le mélange de poudre est ensuite pressé par pressage uniaxial en boîte à gants dans un moule de 32 mm de diamètre en appliquant une pression de 60 MPa. Le composé Li₂SiO₃ est obtenu après un traitement thermique à 1050 °C pendant 12 h sous flux d'argon. Une fois les composés de silicate de lithium obtenus, le mélange de poudres γ -Li₃PO₄ et Li₂SiO₃ est effectué par broyage planétaire. La cible est obtenue par pressage uniaxial de 13 g dans un moule en acier inoxydable de 50 mm de diamètre en appliquant une pression de 250 MPa. La poudre est introduite dans le moule en boîte à gants et ce dernier est transféré dans une presse à l'extérieur de la boîte à gants. La cible est recuite sous flux d'argon avec un premier palier de 400 °C pendant 4 h avec une rampe de chauffe de 0,5 °C/min suivi d'un second palier de 1100 °C pendant 12 h avec une rampe de chauffe de 1 °C/min à la suite duquel le four est refroidi jusqu'à la température ambiante 1 °C/min. La cible est ensuite rapidement transférée en boîte à gants. Finalement, les cibles de Li_{2+x}Si_xP_{1-x}O_{4-z}N_z préparées présentent une densité relative d'environ 75 %. Avant la pulvérisation, la cible est collée sur un disque en cuivre avec résine époxy d'argent.

Les couches minces de LiSiPO(N) ont été préparées par pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron dans les conditions les plus adaptées à la préparation de couches minces LiPO(N). La couche mince de LiSiPO a été préparée en utilisant un flux d'argon pur de 50 mL/min et les échantillons nitrurés LiSiPON ont été déposés en utilisant un flux d'azote pur de 40 mL/min.

Le Tableau 8 résume les différents dépôts de couches minces réalisés ainsi que leurs rapports Li/P et Si/(Si+P) attendus. Dans la suite du manuscrit, les échantillons sont nommés LiSiPON 2-X avec X représentant le rapport Si/(Si+P) attendu.

Tableau 8. Notation des couches minces LiSiPO(N) et leurs rapports Si/(Si+P).

Echantillon Notation	Débit de gaz (mL.min ⁻¹)	Les rapports	
		Li/(Si+P)	Si/(Si+P)
LiSiPON 2-75	2 N ₂	2	0,75
LiSiPON 2-50	20 N ₂	2	0,5
LiSiPON 2-25	40 N ₂	2	0,25

b. Détermination de la composition chimique

À ce jour, il n'a pas été possible de réaliser une analyse de la composition chimique exacte des couches minces de LiSiPON par nos collaborateurs pour des raisons techniques. Néanmoins caractérisations électrochimiques et structurales ont néanmoins permis de faire des observations très intéressantes.

2.3 Influence de la nitruration sur les propriétés de conduction ionique

Comme pour les échantillons de LiPON, nous avons enregistré les spectres d'impédances des couches minces de LiSiPON à différentes températures, comprises entre 280 K et 380 K, afin de pouvoir calculer l'énergie d'activation. Les courbes d'Arrhenius $\ln(\sigma T) = f(1000/T)$ sont représentées sur la Figure 2-18. Les valeurs de conductivité ionique et de l'énergie d'activation des matériaux LiSiPON sont données dans le Tableau 9.

Tableau 9. Conductivité ionique à 298 K et énergie d'activation des couches minces de LiSiPON.

Échantillon	Débit de N ₂ /mL.min ⁻¹	$\sigma(298\text{ K}) / \mu\text{S.cm}^{-1}$	E_a / eV
LiSiPON 2-75	40	5,6	0,485 (3)
LiSiPON 2-50	40	7,3	0,443 (6)
LiSiPON 2-25	40	2,9	0,442 (5)

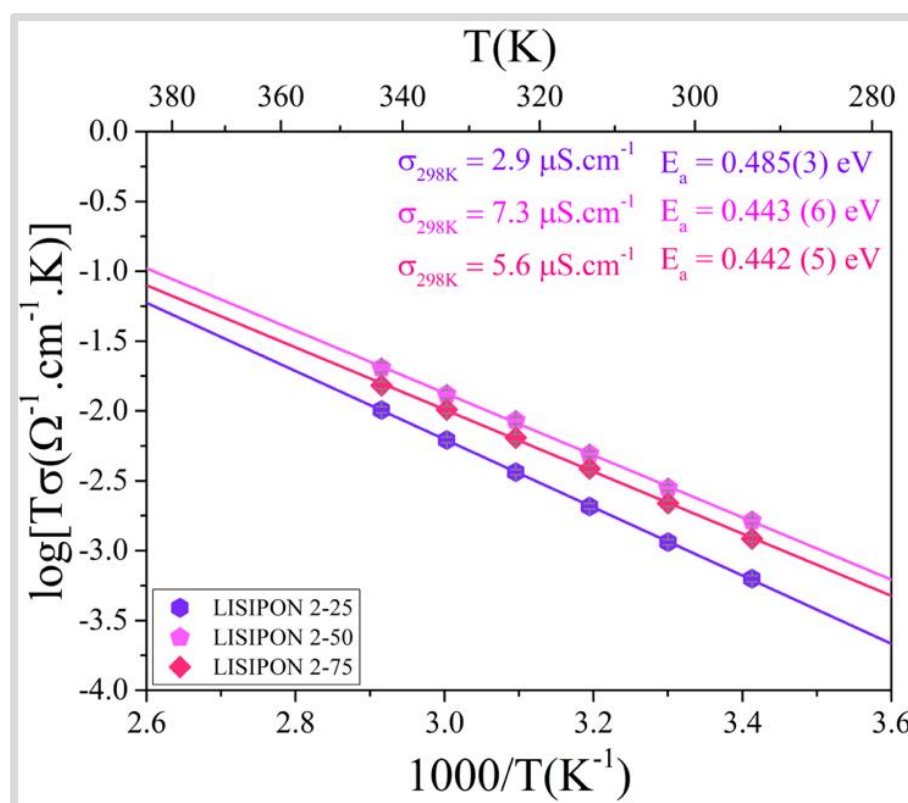


Figure 2-18. Droite d'Arrhenius de la conductivité ionique des couches minces de LiSiPON préparées par pulvérisation cathodique avec différents rapport Si/(Si+P). Les conductivités ioniques à 298 K et les énergies d'activation pour chaque film mince de LiSiPON sont également indiquées.

En comparant les Figures 2-6 et 2-18, on remarque que :

- L'énergie d'activation des couches minces de LiSiPON est plus faible que celle des LiPON à température ambiante ($E_a = 0,443$ eV pour le LiSiPON 2-50, contre 0,509 eV pour le LiPON40).
- La conductivité ionique à température ambiante augmente lors de l'ajout d'un deuxième oxyde formateur. Pour les couches minces de LiSiPON 2-50, la conductivité ionique à 298 K est de $7,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (contre 1,05 et $3,01 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour respectivement le LiPO et LiPON40).

Nous avons ensuite caractériser ces couches minces de LiSiPON par spectroscopie RMN des solides afin de comprendre les changements de structure à l'échelle atomique conduisant à cette augmentation de conductivité.

2.4 Caractérisation RMN du solide

A notre connaissance, les couches minces de LiSiPON n'ont jamais été étudiées par spectroscopie RMN des solides. Nous les avons étudié par RMN de différents noyaux.

a. Environnement local du phosphore

Le spectre RMN MAS ^{31}P du LiSiPON 2-50, qui présente la plus grande conductivité ionique, est représenté sur la Figure 2-19. Ce spectre enregistré avec des paramètres identiques à ceux utilisés pour le LiPON40 présente un rapport signal-sur-bruit plus faible du fait de la plus faible quantité de phosphore. Le spectre du LiSiPON 2-50 a été simulé en considérant trois sites P : deux sites non-nitrurés à -4 ppm et $9,3$ ppm attribués respectivement aux unités Q_0^1 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) et Q_0^0 (PO_4^{3-}) et une seule espèce nitrurée à 16 ppm attribuée à Q_1^1 ($\text{P}_2\text{O}_6\text{N}^{5-}$) correspondant aux azotes pontant (N_d). En revanche, nous n'observons aucun site Q_1^0 , dans lequel un atome de P est à un azote apical, vers 20 ppm. L'absence de ces sites explique l'augmentation de conductivité, puisque les ions Li^+ interagissent moins fortement avec les azotes pontant qu'avec les azotes apicaux.

b. Influence du débit d'azote

- ^{31}P

Nous avons également enregistré le spectre RMN MAS 1D ^{31}P du LiSiPON 2-25, afin d'étudier l'influence du débit d'azote sur les environnements des atomes de phosphore (voir Figure 2-

19). Le spectre RMN ^{31}P de cet échantillon ne présente pas non plus de site Q_1^0 . En revanche, nous observons une augmentation de la proportion de site nitruré Q_1^1 contenant des azotes pontant pour un débit d'azote plus élevé. Cette observation explique la conductivité ionique plus élevée du LiSiPON 2-50 par rapport au LiSiPON 2-25. En revanche, nous n'avons pas réussi à détecter le signal ^{31}P de l'échantillon LiSiPON 2-75 en raison notamment de sa plus faible teneur en azote.

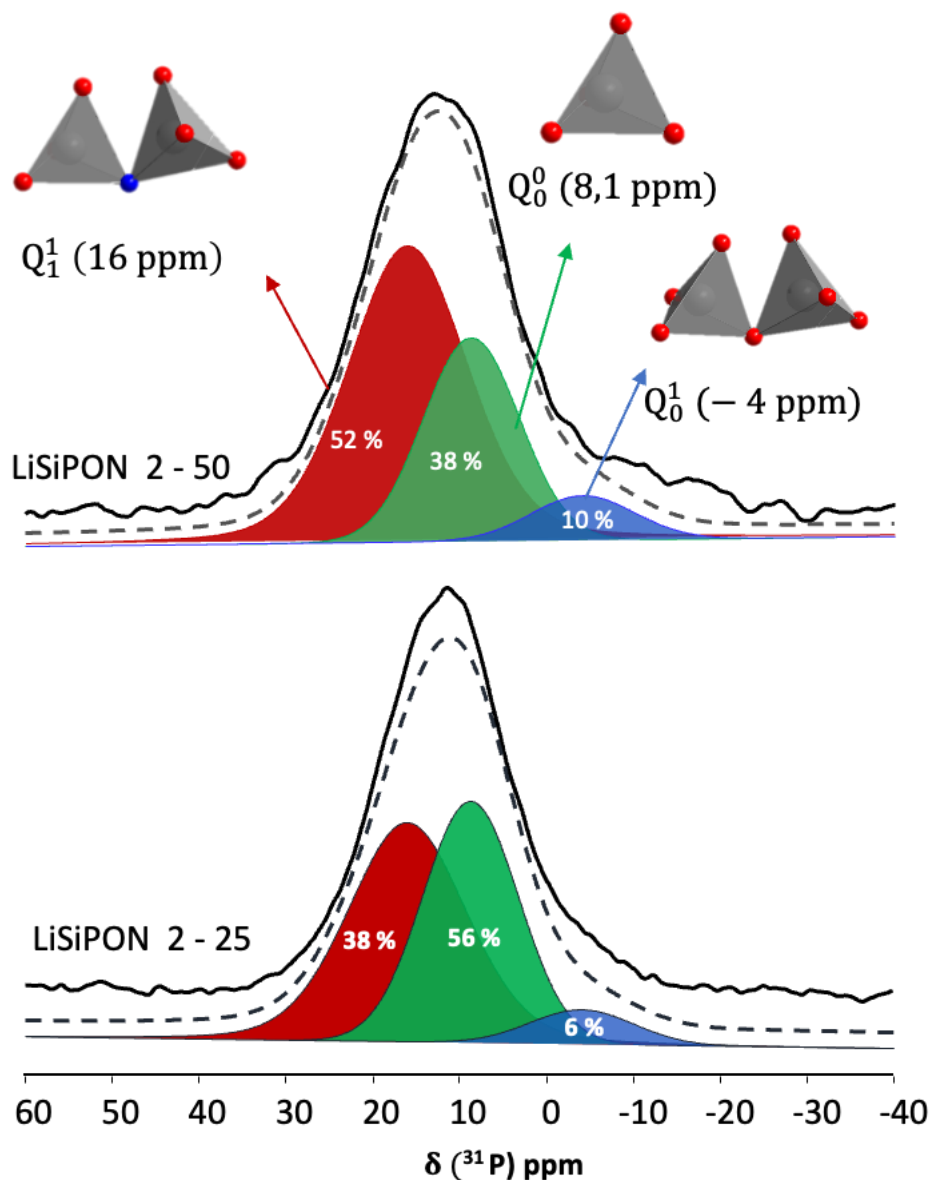


Figure 2-19. Spectres RMN MAS 1D ^{31}P expérimentaux et simulés de couche mince de LiSiPON 2-25 et LiSiPON 2-50 enregistrés à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 25$ kHz. Ces spectres ont été enregistré avec $\tau_{RD} = 120$ s et $NS = 512$, conduisant à un temps d'expérience de 17h.

- ${}^7\text{Li}$

Les spectres RMN 1D ${}^7\text{Li}$ des couches minces de LiSiPO(N) ont été également enregistrés (Figure 2-20). Ils présentent une seule résonance au voisinage de 0 ppm. L'échantillon LiSiPON 2-50, qui présente la conductivité la plus élevée, est celui ayant le déplacement chimique ${}^7\text{Li}$ le plus grand, et donc la coordinence la plus simple des ions Li^+ , et la largeur de raie la plus faible et donc la plus grande mobilité des ions Li^+ (voir tableau 10). Le faible rapport signal-sur-bruit pour l'échantillon de LiSiPON 2-75 est dû à la faible masse de cet échantillon.

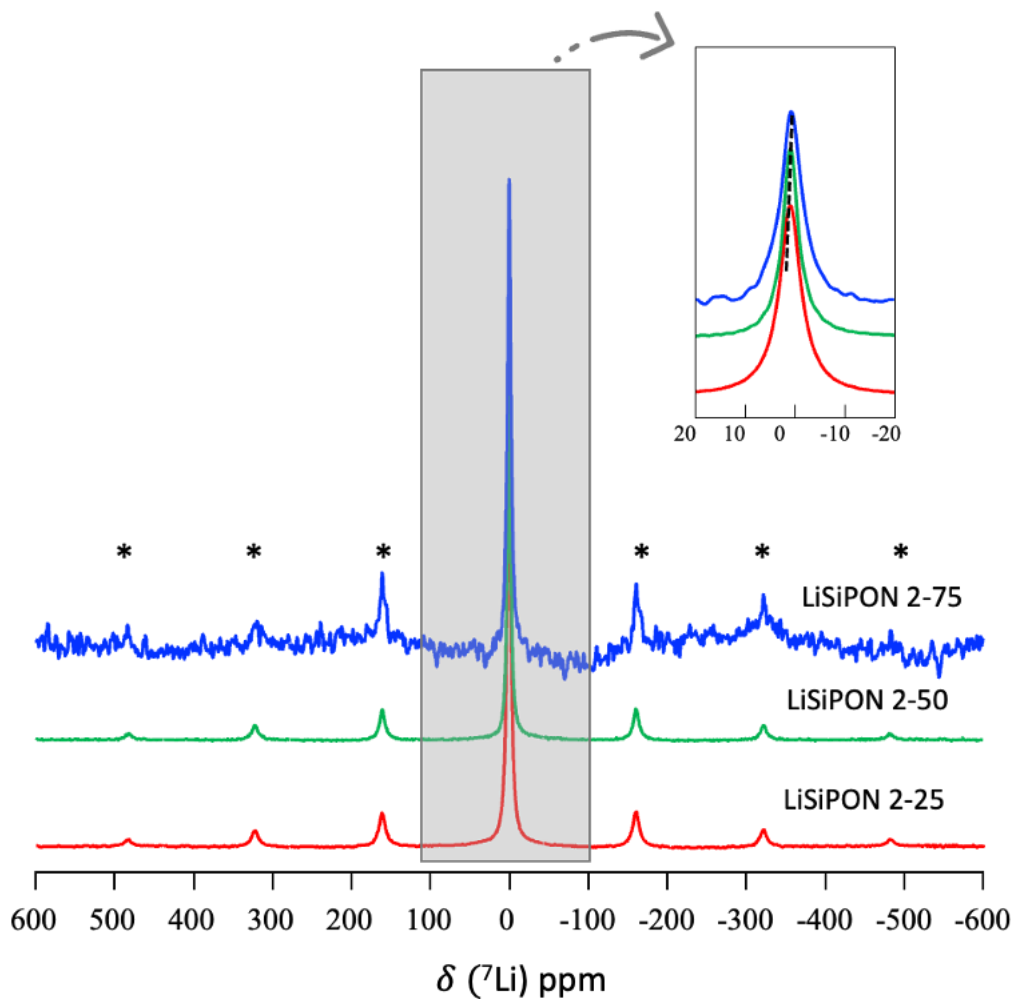


Figure 2-20. Spectres RMN MAS 1D ${}^7\text{Li}$ MAS de couches minces de LiSiPON 2-25, LiSiPON 2-50 et LiSiPON 2-75 enregistrés à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 25$ kHz . Les symboles * indiquent les bandes latérales de spin des transitions satellites. L'encadré représente un zoom sur la bande centrale.

Tableau 10. Comparaison du déplacement chimique et de la largeur de raie à mi-hauteur des signaux ^7Li de couches minces de LiSiPON avec différents rapport Si/(Si+P).

Echantillon	δ /ppm	FWHM /Hz
LiSiPON 2-75	0,82	850
LiSiPON 2-50	0,88	838
LiSiPON 2-25	0,84	864

Nous avons également mesuré les valeurs de T_1 et T_2' des échantillons de LiSiPON 2-25 et 2-50 (voir Figures 2-21 et 2-22). Les temps de relaxation mesurés sont indiqués dans le tableau 11. Ces raisons n'ont pas pu être réalisées sur l'échantillon de LiSiPON 2-75 en raison de la très faible masse de l'échantillon. La relaxation longitudinale et transverse du LiSiPON 2-50 est plus lente que celles du LiSiPON 2-25 et LiPON40. Ce résultat indique une plus grande mobilité des ions Li^+ pour l'échantillon de LiSiPON 2-50, qui est cohérente avec la plus grande conductivité ionique de cet échantillon.

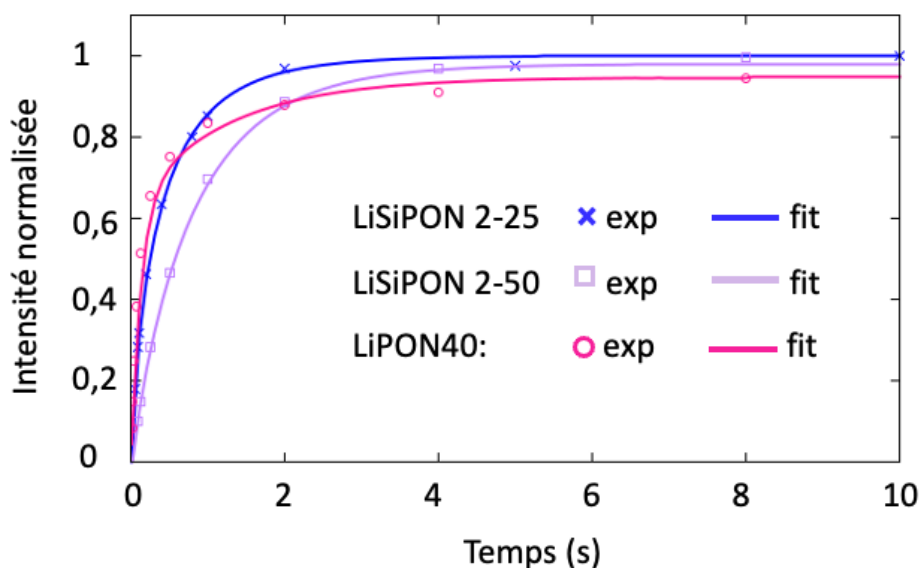


Figure 2-21. Norme de l'aimantation longitudinale des noyaux ^7Li en fonction du temps de récupération dans des expériences de saturation-récupération sur des couches minces de LiSiPON 2-25, LiSiPON 2-50 et LiPON40 enregistrées à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_{\text{R}} = 25$ kHz. Le trait plein représente la courbe la mieux ajustée aux points expérimentaux en utilisant une équation monoexponentielle pour les échantillons de LiSiPON 2-25 et 2-50 et biexponentielle pour le LiPON40.

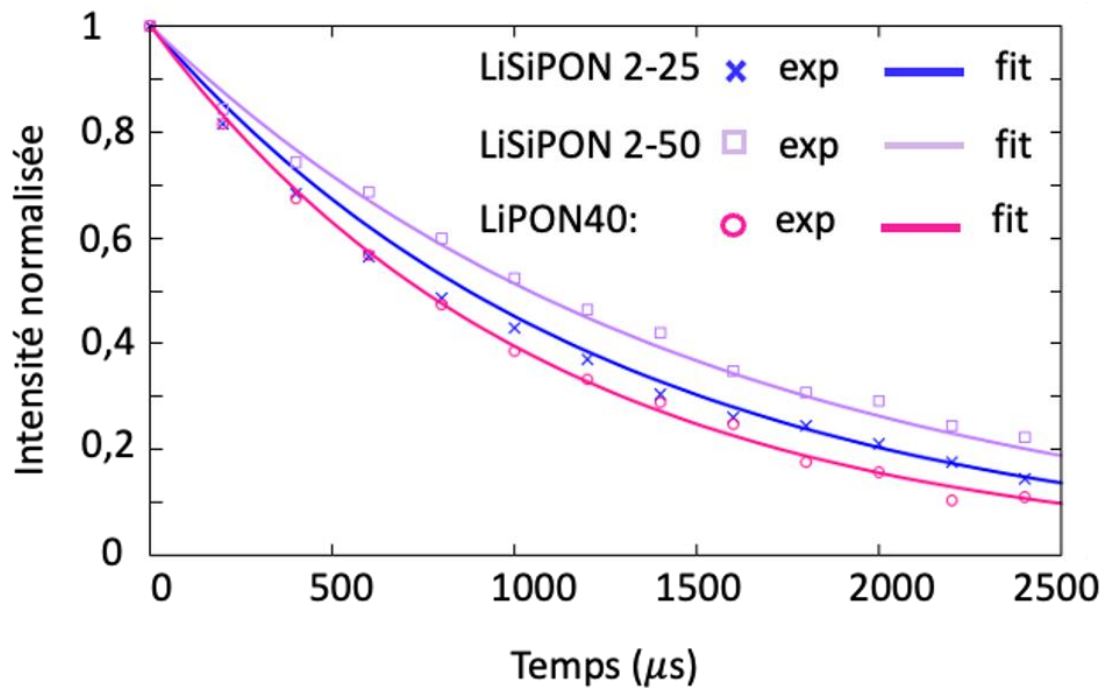


Figure 2-22. Norme de l'aimantation transverse des noyaux ${}^7\text{Li}$ dans les couches minces de LiSiPON 2-25, LiSiPON 2-50 et LiPON4 en fonctions temps d'écho dans une expérience d'écho de Hahn enregistrée à $B_0 = 9,4 \text{ T}$ et $\nu_R = 25 \text{ kHz}$. Le trait plein représente la courbe la mieux ajustée aux points expérimentaux en utilisant une décroissance monoexponentielle.

Tableau 11. Comparaison des temps de relaxation T_1 et T_2' pour les deux échantillons LiSiPON 2-25 et LiSiPON 2-50.

Échantillon	T_1 /ms	T_2' /ms
LiSiPON 2-50	800	1.45
LiSiPON 2-25	400	1.25

3 Conclusion du chapitre

La caractérisation par RMN des solides de couches minces de LiPO(N) préparées par pulvérisation cathodique avec différents débits d'azote lors du dépôt nous a permis de mieux comprendre l'amélioration de la conductivité ionique due à la nitruration. Nous pouvons notamment tirer les conclusions suivantes :

- Lors de la nitruration, une partie des atomes d'oxygène est substituée par des atomes d'azote;
- Les couches minces de LiPON contiennent quatre sites principaux pour les atomes de phosphores Q_0^0 , Q_0^1 , Q_1^0 et Q_1^1 pour les LiPON, dont deux espèces nitrurées (azote pontant (N_d) et azote apical (N_a)).
- Contrairement à ce qui avait été observé lors d'analyse XPS de la surface des couches minces de LiPON, la RMN des solides ne permet pas d'observer la formation d'azote liés à trois atomes de phosphore;
- L'augmentation du débit de débit d'azote conduit à une augmentation de la concentration d'azote pontant, qui interagissent moins fortement avec les ions Li^+ que les azotes apicaux. Ces ions sont donc plus mobiles, ce qui contribue à l'augmentation de la conductivité ionique pour des débits d'azote élevés.

L'étude RMN menée sur les LiSiPON a permis de montrer que :

- les LiSiPON ne contiennent que 3 sites phosphore Q_0^0 , Q_0^1 , et Q_1^1 , et ainsi ne contiennent pas d'azote apical;
- et l'absence de ces sites azote apicaux conduit à une augmentation de la mobilité des ions Li^+ et donc à une augmentation de la conductivité ionique.

Références

- [1] « W.Grove, "On the electrochemical polarity of gases," *Philos.T.Roy.Soc.B (London)*, vol.142, pp.87–102, 1852. »
- [2] « A. Billard and F. Perry. Pulvérisation cathodique magnétron. *Techniques de l'Ingénieur*, M1654 :1–17, 2005. »
- [3] J. E. Greene, « Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017 », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 35, n° 5, p. 05C204, 2017, doi: 10.1116/1.4998940.
- [4] R. B. Nuernberg, « Numerical comparison of usual Arrhenius-type equations for modeling ionic transport in solids », *Ionics*, vol. 26, n° 5, p. 2405-2412, 2020, doi: 10.1007/s11581-019-03243-7.
- [5] N. Suzuki, S. Shirai, N. Takahashi, T. Inaba, et T. Shiga, « A lithium phosphorous oxynitride (LiPON) film sputtered from unsintered Li_3PO_4 powder target », *Solid State Ion.*, vol. 191, n° 1, p. 49-54, 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.04.001.
- [6] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, et A. Levasseur, « Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance », *Solid State Ion.*, vol. 186, n° 1, p. 29-36, 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.01.006.
- [7] J. Bates, « Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films », *Solid State Ion.*, vol. 53-56, p. 647-654, 1992, doi: 10.1016/0167-2738(92)90442-R.
- [8] N. J. Dudney, « Solid-state thin-film rechargeable batteries », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 116, n° 3, p. 245-249, 2005, doi: 10.1016/j.mseb.2004.05.045.
- [9] V. Lacivita, N. Artrith, et G. Ceder, « Structural and Compositional Factors That Control the Li-Ion Conductivity in LiPON Electrolytes », *Chem. Mater.*, vol. 30, n° 20, p. 7077-7090, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02812.
- [10] M. A. T. Marple, T. A. Wynn, D. Cheng, R. Shimizu, H. Mason, et Y. S. Meng, « Local structure of glassy lithium phosphorus oxynitride thin films: a combined experimental and ab initio approach », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 59, n° 49, doi: 10.1002/anie.202009501.

- [11] I. Schnell, « Dipolar recoupling in fast-MAS solid-state NMR spectroscopy », *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 45, n° 1-2, p. 145-207, 2004, doi: 10.1016/j.pnmrs.2004.06.003.
- [12] T. M. Alam, S. Conzone, R. K. Brow, et T. J. Boyle, « ^6Li , ^7Li nuclear magnetic resonance investigation of lithium coordination in binary phosphate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 258, n° 1-3, p. 140-154, 1999, doi: 10.1016/S0022-3093(99)00481-0.
- [13] K. Hayamizu, « ^7Li spin-echo NMR diffusion studies », in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, vol. 98, Elsevier, 2019, p. 57-123. doi: 10.1016/bs.arnmr.2019.04.002.
- [14] C. V. Chandran et P. Heitjans, « Solid-state NMR studies of lithium ion dynamics across materials classes: Review update », in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, vol. 106, Elsevier, 2022, p. 1-51. doi: 10.1016/bs.arnmr.2022.04.001.
- [15] Duce!l, J. F.; Videau, J. J.; Gonbeau, D.; Pfilster-Guillouzo, G. X-Ray Photoelectron-Spectra of Sodium Borophosphate Glasses *Phys. Chem. Glasses* 1995, 36, 247– 272 ».
- [16] B. K. Money et K. Hariharan, « Glass formation and electrical conductivity studies of melt quenched and mechanically milled $50\text{Li}_2\text{O}:(50-x) \text{P}_2\text{O}_5:x\text{B}_2\text{O}_3$ », *Solid State Ion.*, vol. 179, n° 27-32, p. 1273-1277, 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2007.12.068.
- [17] Y. Deng *et al.*, « Structural and Mechanistic Insights into Fast Lithium-Ion Conduction in $\text{Li}_4 \text{SiO}_4 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ Solid Electrolytes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 28, p. 9136-9145, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b04444.

Chapitre 3 :

DEVELOPPEMENT METHODOLOGIQUE

1. ÉTAT DE L'ART SUR LES NOYAUX QUADRIPOLAIRES	108
2. MQMAS	109
3. STMAS	110
4. T-HMQC.....	110
4.1 INTRODUCTION	110
4.2 SEQUENCE D'IMPULSION.....	111
4.3 HAMILTONIEN EFFECTIF TRAPDOR.....	113
a. Second ordre	113
b. Ordres supérieurs	114
4.4 SIMULATION NUMERIQUES	115
a. Paramètres de simulation.....	115
b. ¹⁹⁵ Pt.....	116
c. ¹⁴ N.....	119
d. ³⁵ Cl.....	126
5. DEMONSTRATIONS EXPERIMENTALES T-HMQC	128
5.1 ÉCHANTILLONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	128
a. Le cisplatine et le transplatine	128
b. L'histidine.....	129
c. Les conditions expérimentales.....	130
5. LES RESULTATS EXPERIMENTAUX	131
a. ¹⁹⁵ Pt.....	131
b. ¹⁴ N.....	137
c. ³⁵ Cl.....	139
6. CONCLUSION DU CHAPITRE	141

Contributions aux travaux présentés dans ce chapitre :

Le chapitre 3 décrit nos travaux sur la détection indirecte des noyaux soumis à des interactions anisotropes élevées via des isotopes de spin-1/2. L'idée était notamment de mettre au point une technique pour détecter les noyaux ^{14}N dans les couches minces de LiPON via les noyaux ^{31}P . Ce chapitre est basé sur une publication dans « *The journal of chemical physics* - doi: 10.1063/5.0082700 », dont je suis la première auteure et qui a les co-auteurs suivants : Julien Trébosc, Olivier Lafon et Jean-Paul Amoureux de l'université de Lille et Zhehong Gan et Ivan Hung du *National High Magnetic Field Laboratory* en Floride aux Etats-Unis. Les co-auteurs de l'université de Lille ont été chargés de réaliser (i) les expériences de caractérisation RMN à l'état solide, (ii) les simulations, et (iii) ont fortement contribué à la rédaction et l'édition de l'article. Ma contribution à cet article a consisté (i) à réaliser les expériences RMN, (ii) à effectuer les simulations numériques en utilisant le logiciel *Simpson*, (iii) à analyser les résultats, et (iv) à aider à la rédaction et à l'édition de l'article. J. Trébosc a aidé lors des expériences RMN et aux simulations. O. Lafon et J-P Amoureux ont contribué à l'analyse des résultats, au plan expérimental et à la rédaction de l'article. Tous les auteurs ont contribué de manière égale à la rédaction de l'article.

1. État de l'art sur les noyaux quadripolaires

Les noyaux quadripolaires de spin demi-entier ($I = 3/2, 5/2, 7/2$ et $9/2$) sont caractérisés par $2I + 1$ niveaux d'énergie Zeeman. En plus de l'interaction Zeeman, ces noyaux sont soumis à l'interaction quadripolaire ($H_Q = H_{Q1} + H_{Q2} + \dots$, où H_{Q1} et H_{Q2} désignent respectivement l'interaction quadripolaire au premier et au second ordre) qui résulte du couplage entre le moment quadripolaire électrique du noyau avec le gradient de champ électriques (electric field gradient, *efg*, en anglais) au niveau du noyau. Cette interaction quadripolaire peut être très importante et atteindre plusieurs dizaines de megahertz. Plusieurs types de transitions sont observables sur les spectres RMN 1D des noyaux quadripolaires de spin demi-entier : celles appelées transitions satellites (satellite transitions, ST, en anglais) entre les niveaux d'énergie m_I et $m_I - 1$ avec $m_I \neq 1/2$ où m_I est le nombre quantique magnétique du noyau I , et celle appelée transition centrale (*central transition*, CT, en anglais) entre les niveaux d'énergie $m_I = 1/2$ et $-1/2$. Les premières sont soumises à l'interaction quadripolaire au premier et au second ordre, alors que la CT n'est soumise qu'à l'interaction quadripolaire au 2nd ordre (H_{Q2}). Pour une poudre, les spectres 1D de ces noyaux présentent des résonances très larges (typiquement de l'ordre de quelque megahertz) pour les STs en raison de l'interaction quadripolaire au premier ordre mais beaucoup plus étroites pour la CT (typiquement de l'ordre de quelques kilohertz).

Un des problèmes majeurs avec les noyaux quadripolaires est que l'élargissement lié à H_{Q2} n'est pas complètement éliminé, même dans les conditions MAS. En conséquence, les résonances sont (i) élargies, (ii) dévient du déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}), et (iii) la simple détermination du nombre d'espèces peut être difficile. Afin de surmonter ce problème, à la fin des années 1980, deux méthodes ont été proposées pour éliminer l'effet de cet interaction quadripolaire au second ordre. Elles consistent à faire tourner l'échantillon autour de deux angles différents bien choisis, soit simultanément (*Double Rotation*, DOR) [1], soit séquentiellement (*Dynamic Angle Spinning*, DAS) [2]. Dans le cas de la technique DOR l'échantillon est placé dans un petit rotor interne qui tourne à l'intérieur d'un gros rotor externe. Le gros rotor tourne autour d'un axe incliné de $54,7^\circ$ par rapport à la direction du champ \mathbf{B}_0 , tandis l'axe du petit rotor est incliné de $30,6^\circ$ par rapport l'axe du gros rotor [3], [4], [5]. Cette technique 1D élimine directement l'interaction quadripolaire au 2nd ordre, mais ces deux rotors imbriqués conduisent à des vitesses de rotation peu élevées, et donc à des spectres présentant de nombreuses bandes de rotation. En revanche, la technique DAS est une expérience bidimensionnelle qui fonctionne en basculant l'axe du rotor entre la période d'évolution indirecte t_1 et la période d'acquisition t_2 [6]. Elle nécessite des sondes spéciales qui permettent

de réaliser ce basculement du rotor en quelques dizaines de millisecondes. Comme il s'agit d'une expérience 2D, les temps d'acquisition sont généralement plus longs que ceux observés avec DOR. Même si le développement des sondes DOR et DAS a permis de trouver une solution au problème de la haute résolution des noyaux quadripolaires demi-entiers, leur utilisation a été limitée.

À partir 1995, deux séquences 2D, MQMAS [7] (*Multiple Quantum Magic Angle Spinning*) et STMAS (*Satellite Transition Magic Angle Spinning*) [8] ont été proposées pour éliminer l'élargissement dû à l'interaction quadripolaire au second ordre. Ces deux méthodes ne nécessitent que la rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS), ce qui élimine également les interactions dipolaires et CSA, et peuvent donc être réalisées à l'aide d'une sonde MAS conventionnelle [9] [10].

2. MQMAS

La séquence MQMAS, basée sur des calculs théoriques publiés en 1993 [11], a été proposée par Frydman et Hardwood en 1995 [12], puis optimisée par différents groupes afin d'améliorer son efficacité et sa résolution [13]–[16]. L'élimination de l'interaction quadripolaire de second ordre est obtenue dans une expérience bidimensionnelle en corrélant des cohérences quantiques d'ordre multiple, généralement triple quantum (3Q : Figure 3-1a) entre les niveaux d'énergie $+3/2 \leftrightarrow -3/2$, avec la cohérence 1Q de la CT (notée 1Q-CT dans la suite du chapitre) [12].

Le MQMAS est une expérience 2D, dans laquelle la 1Q-CT (acquise pendant t_2) est corrélée avec la cohérence 3Q évoluant pendant la période t_1 [12]. En utilisant un traitement des données adapté de cisaillement (*shearing* en anglais) pour le spectre 2D, chaque résonance correspond au spectre 1D MAS dans la dimension directe (F_2) et à un spectre étroit isotrope dans la dimension indirecte (F_1). Cependant, la séquence MQMAS originale ne permettait pas d'obtenir des spectres 2D d'absorption pure. Afin de surmonter cette limitation, des séquences MQMAS modifiées ont été proposées [13]–[16].

C'est en particulier le cas de la version avec filtre z développée par Amoureux et *al.* en 1996 [17], qui symétrise les chemins de transfert de cohérence de l'écho et de l'anti-écho. La séquence d'impulsion et les chemins de cohérence sont représentés dans la figure 3-1b.

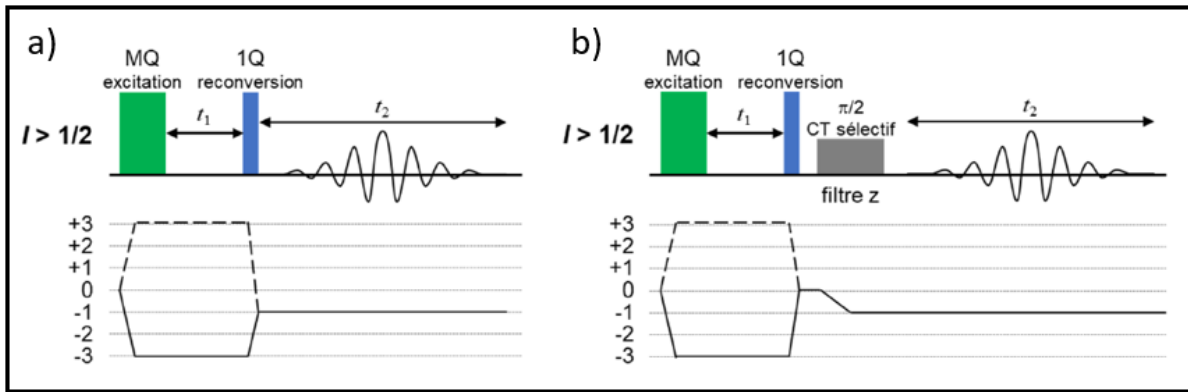


Figure 3-1. Séquences d’impulsions de l’expérience 3QMAS avec les chemins de cohérences sélectionnés proposés par (a) Frydman et al. [13] et (b) avec filtre z par Amoureux et al [17] (b).

3. STMAS

L’expérience STMAS est une méthode alternative à MQMAS pour obtenir des spectres à haute résolution dans les cas des noyaux quadripolaire [18]. Cette technique 2D corrèle les cohérences 1Q des ST évoluant pendant t_1 avec la 1Q-CT enregistrée pendant la période t_2 . Cette corrélation permet d’obtenir des spectres isotropes, d’une manière similaire à celle de MQMAS, mais avec une efficacité plus élevée, puisque le transfert de cohérence se produit entre les cohérences 1Q [18]. Cependant, les STs sont affectées par l’interaction quadripolaire de premier ordre, qui doit donc être éliminée. Pour obtenir ce résultat, l’expérience STMAS nécessite (i) un réglage extrêmement précis de l’angle magique à $0,002-0,005^\circ$ près, (ii) une vitesse de rotation très stable à quelques Hz près, et (iii) une synchronisation très précise des impulsions. Ces paramètres expérimentaux ont fortement freiné l’utilisation de cette technique [19].

4. T-HMQC

4.1 Introduction

Nous venons de résumer les expériences 2D permettant d’observer les noyaux quadripolaires demi-entier avec haute résolution. Nous avons vu que l’expérience 2D MQMAS était peu sensible et que la technique STMAS nécessite un réglage très précis.

Il existe d’autres techniques permettant d’augmenter simultanément la sensibilité et la résolution des spectres des noyaux quadripolaires. Ce sont les méthodes 2D de détection indirecte basées sur le proton.

Une nouvelle séquence RMN a été proposée en 2007 : la séquence *D*-HMQC (Dipolar Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) (Figure 3-2a). Cette séquence permet de réintroduire le couplage dipolaire qui avait été moyenné par rotation à l'angle magique, la cohérence est transféré d'un noyau à l'autre par couplage dipolaire.

Récemment, la séquence de corrélation hétéro-nucléaire multi-quantum (*heteronuclear multiple-quantum coherences*, HMQC) utilisant le recouplage dipolaire de type TRAPDOR (*transfer of population in double resonance*) a été introduite pour la détection indirecte de noyaux quadripolaires avec un spin $I = 1$ (^{14}N) ou $3/2$ (^{35}Cl) [20]–[23]. Cette séquence, baptisée T-HMQC pour *TRAPDOR-based HMQC*, est simple car elle n'utilise que quatre impulsions rectangulaires et présente un très faible bruit en t_1 puisque les impulsions de recouplage sont appliquées au noyau quadripolaire I détecté indirectement.

Nous commençons par décrire cette séquence et nous montrerons grâce à des simulations et des expériences sur des composés qu'elle peut être utilisée non seulement pour la détection via les protons des noyaux quadripolaire, tels que ^{14}N et ^{35}Cl , mais aussi pour des noyaux de spin-1/2 soumis à un CSA élevé, tel que le ^{195}Pt .

4.2 Séquence d'impulsion

La séquence d'impulsions $^1\text{H}\{-I\}$ T-HMQC est représentée sur la figure 3-2b. Elle consiste en un écho de spin rotor-synchronisé sur le canal ^1H , c'est-à-dire que l'intervalle entre les centres des impulsions $\pi/2$ et π et celui entre le centre de l'impulsion π et le début de la période d'acquisition, t_2 , sont égaux à un multiple entier de périodes du rotor, mT_R , où m est un entier naturel et $T_R = 1/\nu_R$. Deux longues impulsions rectangulaires identiques de même longueur, τ_{mix} , et même champ rf, ν_1 , sont appliquées sur le canal I pendant chaque délai d'écho et sont séparées par la période d'évolution t_1 . Ces longues impulsions (i) réintroduisent le couplage dipolaire $^1\text{H}\text{-}I$ dans les conditions, et (ii) créent et reconvertissent les cohérences des noyaux I évoluant pendant la période t_1 afin d'encoder leur fréquence.

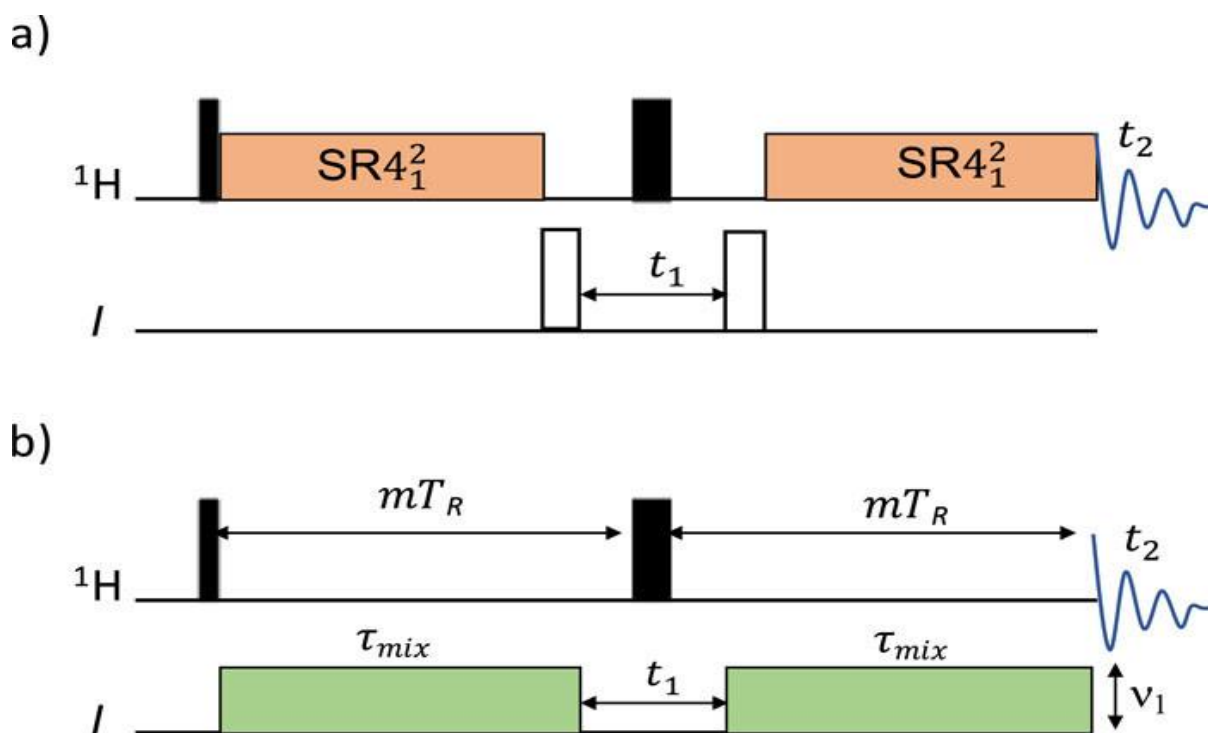


Figure 3-2. Séquences d'impulsions $^1\text{H}\{-I\}$ (a) D-HMQC et (b) T-HMQC. Les couplages dipolaires $^1\text{H}\text{-}I$ sont réintroduits en appliquant soit la séquence SR4_1^2 sur le canal ^1H pour la séquence D-HMQC ou deux longues impulsions identiques sur le canal I pour la variante T-HMQC.

Le cyclage de phase d'une de ces longues impulsions envoyées sur le canal I permet de sélectionner l'ordre des cohérences pendant t_1 . Dans la suite, nous mentionnerons les cohérences selon leur ordre de cohérence, soit suivies de ST lorsqu'elles sont soumises à H_{Q1} (par exemple, 1Q-ST et 2Q-ST pour $I = 3/2$), soit sans ST dans les autres cas (par exemple, 1Q-CT et 3Q pour $I = 3/2$).

Un cyclage à 2 phases sélectionne simultanément toutes les cohérences d'ordre impair de l'isotope I . Cela signifie que seules les cohérences $\pm 1\text{Q}$ sont sélectionnées pour les isotopes ^{195}Pt ($I = 1/2$) et ^{14}N ($I = 1$) en raison des tailles réduites de leurs matrices densité, alors que ce cyclage de phase sélectionne simultanément les cohérences 1Q-CT, 1Q-ST et 3Q pour un spin $I = 3/2$.

Un cyclage à 4 phases sélectionne les cohérences 2Q-ST pour $I = 3/2$ [24]. Pour cette valeur de spin, l'élargissement quadripolaire du second ordre (dû au terme H_{Q2}) de la 2Q-ST est neuf fois plus petit en hertz que celui de la 1Q-CT, alors que les différences de déplacements chimiques pour les premières cohérences sont deux fois plus grandes que pour les secondes [24]. Globalement, la résolution spectrale est donc améliorée d'un facteur 18 en sélectionnant la 2Q-

ST au lieu de la 1Q-CT pendant t_1 . Cependant, la 2Q-ST est élargie par H_{Q1} , et donc, cette expérience nécessite des réglages aussi précis que l'expérience STMAS pour annuler cet élargissement.

Pour $I = 1$, les cohérences 1Q-ST et 2Q conduisent à la même résolution, à condition qu'elles n'évoluent que sous le déplacement chimique isotrope et les interactions H_{Q2} . Cependant, les cohérences 1Q-ST sont également soumises à H_{Q1} , qui ne s'annule qu'en utilisant les conditions STMAS mentionnées précédemment. À l'inverse, les cohérences 2Q ne sont pas soumises à H_{Q1} et ne nécessitent pas des réglages aussi précis.

Un cyclage à 6 phases sélectionne les cohérences triple-quantum pendant t_1 . Pour $I = 3/2$, les cohérences 3Q ne sont pas élargies par H_{Q1} , et donc, leur détection indirecte ne nécessite pas de spécifications STMAS.

4.3 Hamiltonien effectif TRAPDOR

a. Second ordre

Nous avons montré que le terme d'ordre le plus bas de l'hamiltonien effectif pendant le recouplage TRAPDOR qui contribue au signal T-HMQC est le terme croisé du second ordre entre l'interaction dipolaire et le champ rf. Dans le cas d'une paire de spins isolée I - S , la norme de cet hamiltonien est proportionnelle [25] :

$$\|H_{\text{eff},IS \times \text{rf}}^{(2)}\| \propto \sqrt{\alpha} b_{IS} \quad (1)$$

où b_{IS} est la constante de couplage dipolaire en rad.s^{-1} et le paramètre d'adiabaticité α est égal à

$$\alpha = \frac{v_1^2}{v_{\text{RCSA}}} \quad (2)$$

pour un spin I dont le signal est principalement élargi par le CSA et à

$$\alpha = \frac{Iv_1^2}{1.5v_{\text{RCQ}}} \quad (3)$$

pour un noyau quadripolaire de spin I demi-entier dont le signal est élargi principalement par l'interaction quadripolaire au premier ordre, v_1 est l'amplitude du champ rf et C_Q est la constante de couplage quadripolaire.

Le temps de recouplage optimal, $\tau_{\text{mix,opt}}$, est inversement proportionnel à $\|H_{\text{eff},IS \times \text{rf}}^{(2)}\|$ et donc à ν_1 . Cela signifie que le champ rf le plus élevé possible est recommandé pour les impulsions TRAPDOR, afin de minimiser $\tau_{\text{mix,opt}}$ et donc les pertes associées aux interactions $^1\text{H}-^1\text{H}$. Ceci est contraire aux séquences *D*-HMQC (Figure 3-2a) où le temps de recouplage optimal n'est lié qu'à b_{IS} et au facteur d'échelle dipolaire, mais pas au champ rf qui est déterminé par le recouplage RN_n' utilisé; par exemple $\nu_1 = \nu_R/2$ dans le cas du recouplage basé sur la symétrie $\text{SR}4_1^2$ utilisant des impulsions rectangulaires.

Il est important de noter que pour les noyaux quadripolaires, l'efficacité de l'Hamiltonien $H_{\text{eff},IS \times \text{rf}}^{(2)}$ est maximale lorsque le recouplage TRAPDOR irradie une bande de rotation mais pas la bande centrale, soit un écart en fréquence (*offset* en anglais) satisfaisant $\nu_{\text{off}} = n\nu_R$ avec $n \neq 0$.

Il est possible de montrer que l'hamiltonien d'ordre le plus bas pendant le recouplage TRAPDOR contribuant au signal T-HMQC commute entre les différentes paires de spin et donc que les spectres 2D T-HMQC présentent des pics de corrélation entre les protons et les noyaux *I* distants.

b. Ordres supérieurs

Des termes d'ordre supérieur existent dans les Hamiltoniens effectifs de TRAPDOR, et notamment, les expressions de ceux du troisième et du quatrième ordre, $H_{\text{eff},IS \times \text{rf} \times \text{rf}}^{(3)}$ et $H_{\text{eff},IS \times \text{rf} \times \text{rf} \times \text{rf}}^{(4)}$, ont été calculés [25]. Ils peuvent convertir l'aimantation transverse des protons en cohérences multi-quantum $^1\text{H}-I$ pour des écarts de fréquence vérifiant les conditions $\nu_{\text{off}} = (n \pm 1/2)\nu_R$ et $(n \pm 1/3)\nu_R$, respectivement. Ces termes sont proportionnels à ab_{IS} et $\alpha^{1.5}b_{IS}$, et donc à ν_1^2 et ν_1^3 , respectivement, alors que la contribution du second ordre est proportionnelle à ν_1 (Eq.1,2). Par conséquent, les contributions de ces termes de troisième et quatrième ordre à la création de cohérences $^1\text{H}-I$ deviennent plus important pour des champs rf élevés et des impulsions TRAPDOR plus longues.

4.4 Simulation numériques

a. Paramètres de simulation

Toutes les simulations numériques de la séquence $^1\text{H}\{-I\}$ T-HMQC ont été réalisées à l'aide du logiciel SIMPSON pour une paire $^1\text{H}\text{-}I$ isolée sans ^1H CS [26]. La moyenne de poudre a été calculée en utilisant 232 paires $\{\alpha_{\text{MR}},\beta_{\text{MR}}\}$ et 74 angles d'Euler γ_{MR} pour relier les référentiels moléculaire et du rotor dans le cas de $I = ^{195}\text{Pt}$, alors que nous n'avons employé que 168 paires $\{\alpha_{\text{MR}},\beta_{\text{MR}}\}$ et 11 angles γ_{MR} pour $I = ^{14}\text{N}$ et ^{35}Cl . L'algorithme REPULSION a été utilisé pour sélectionner les paires $\{\alpha_{\text{MR}},\beta_{\text{MR}}\}$ [27], tandis que les angles γ_{MR} ont été régulièrement échelonnés entre 0° et 360° .

- Pour $I = ^{195}\text{Pt}$, le couplage dipolaire était égal à $|b_{^1\text{H}\text{-}^{195}\text{Pt}}|/(2\pi) = 2$ kHz, tandis que le CSA de ^{195}Pt variait de $\delta_{\text{aniso}}^{195\text{Pt}} \omega_{^{195}\text{Pt}}^0 = 0$ à 3 MHz et η_{CSA} était égal à 0 ou 1.
- Pour $I = ^{14}\text{N}$, le couplage dipolaire était égal à $|b_{^1\text{H}\text{-}^{14}\text{N}}|/(2\pi) = 1, 2$ ou 8 kHz, alors que les valeurs de $\{C_Q, \eta_Q\}$ étaient égales à $\{1.18 \text{ MHz}, 0.50\}$ ou $\{3.21 \text{ MHz}, 0.32\}$, correspondant aux paramètres quadripolaires des noyaux de ^{14}N dans la glycine [28] ou la N-acétyl-L-valine (NAV) [29].
- Pour $I = ^{35}\text{Cl}$, le couplage dipolaire était égal à $|b_{^1\text{H}\text{-}^{35}\text{Cl}}|/(2\pi) = 580$ Hz, tandis que $C_Q = 1.95$ MHz et $\eta_Q = 0.66$, correspondant aux paramètres quadripolaires des noyaux de ^{35}Cl dans L-histidine.HCl [30].

Le champ magnétique statique était égal à $B_0 = 18.8$ T et la fréquence MAS à 25 ou 62.5 kHz. La période t_1 était égale à 0, tandis que les périodes de défocalisation et de refocalisation étaient égales à un nombre entier de périodes du rotor : $\tau_{\text{mix}} = mT_R$ où m était un entier naturel. Les impulsions sur le canal ^1H ont été supposées idéales. Les longues impulsions rectangulaires sur le canal I ont été appliquées en résonance avec la bande centrale pour $I = ^{195}\text{Pt}$ et avec la première bande de rotation pour $I = ^{14}\text{N}$ et ^{35}Cl , sauf sur les figures 3-3, 3-6, 3-9 et 3-12, où nous avons optimisé l'écart en fréquence, ν_{off} , qui est défini comme la différence entre la fréquence de la porteuse et la somme du déplacement chimique isotrope et du QIS. L'efficacité de transfert de la séquence T-HMQC a été normalisée par rapport à celle d'un écho de spin constitué d'impulsions idéales appliquées au canal ^1H .

b. ^{195}Pt

Les figures 3-3a-e montrent l'efficacité simulée de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ en fonction de l'écart en fréquence pour une paire de spins $^1\text{H}\text{-}^{195}\text{Pt}$. Ces simulations montrent que la séquence T-HMQC peut être appliquée à la détection indirecte des noyaux ^{195}Pt et, plus généralement, à la détection indirecte de tout isotope de spin-1/2 soumis à un CSA important. Pour des CSA compris entre 50 et 2000 kHz, l'efficacité de transfert optimale atteint environ 20 %, contre 50 % pour la séquence D-HMQC lorsque le CSA est plus petit que le champ rf [31]. L'efficacité de transfert du T-HMQC est maximale lorsque les impulsions TRAPDOR irradient soit la bande centrale, soit les bandes de rotation du ^{195}Pt (Figure 3-3b). Il s'agit d'une différence notable par rapport aux noyaux ^{14}N et ^{35}Cl (voir ci-dessous), pour lesquels il y a une forte baisse d'efficacité lorsque les impulsions TRAPDOR irradient la bande centrale. L'efficacité de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ dépend de l'amplitude des bandes de rotation qui diffère de la fréquence de la porteuse des impulsions TRAPDOR par la fréquence MAS ou le double de cette fréquence. Ainsi, cette efficacité est déterminée par l'enveloppe du signal. Par exemple, le profil d'efficacité de transfert est symétrique par rapport à la bande centrale pour $\eta_{\text{CSA}} = 1$ (Figure 3-2c) et asymétrique dans le cas contraire (Figure 3-2d). La fenêtre spectrale d'excitation est comparable à la largeur totale du spectre de poudre statique $\delta_{\text{aniso}}^I \omega_I^0 (3 + \eta_{\text{CSA}})/2 \approx 3, 2.25$ et 0.75 MHz pour $\{\delta_{\text{aniso}}^I \omega_I^0 \text{ (MHz)}, \eta_{\text{CSA}}\} = \{1.5, 1\}, \{1.5, 0\}$ et $\{0.375, 1\}$, comme le montrent les figures 3-3c, 3-3d et 3-3e, respectivement. Comme on peut le voir sur la figure 3-3f, l'efficacité de la T-HMQC s'annule pour un CSA nul.

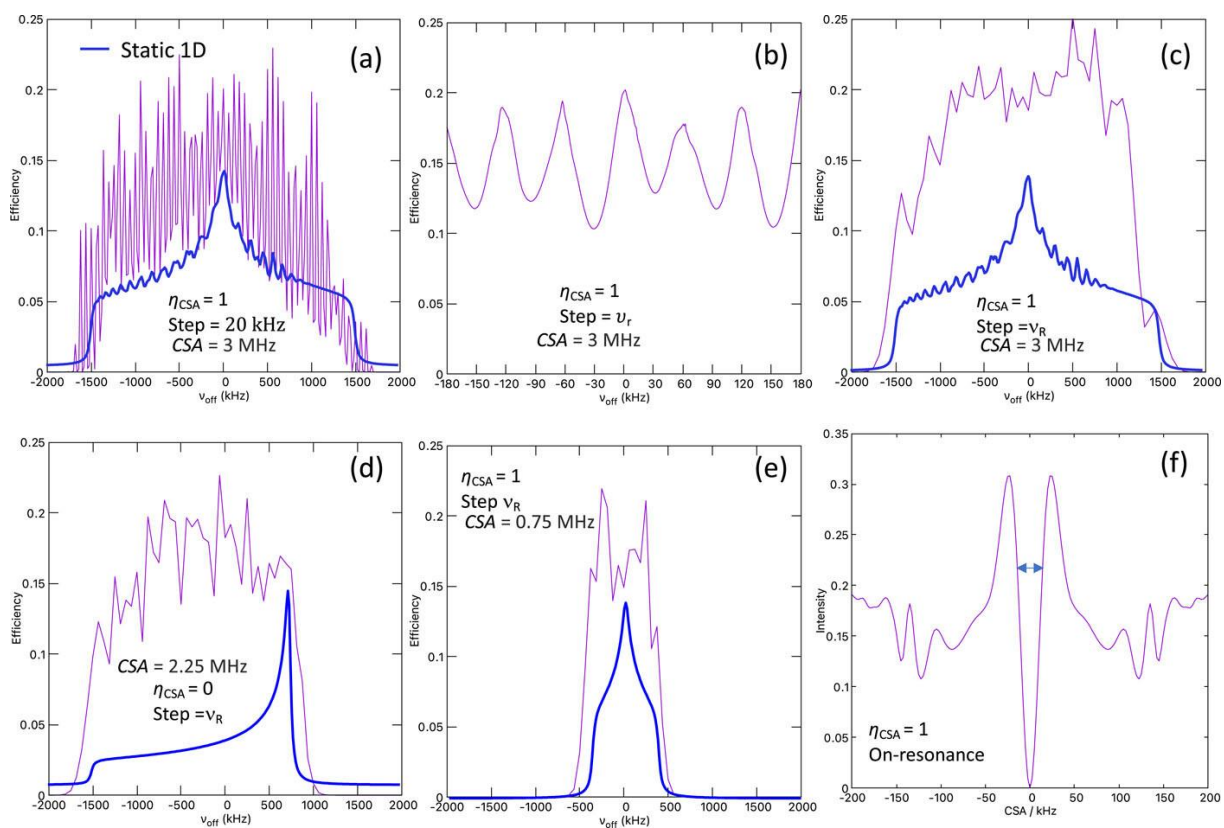


Figure 3-3. Simulation de l'efficacité de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ en fonction de (a-e) l'écart en fréquence et (f) du CSA avec $\nu_R = 62,5$ kHz, $\nu_1 = 50$ kHz et $\tau_{\text{mix}} = 2$ ms. Sur les figures a, c, d et e sont également représentés les spectres 1D du ^{195}Pt dans les conditions statiques. Les autres paramètres de simulation sont indiqués sur les sous-figures.

La figure 3-4 montre les courbes simulées de montée du signal de la T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ pour différentes valeurs des paramètres CSA, ν_R et ν_1 .

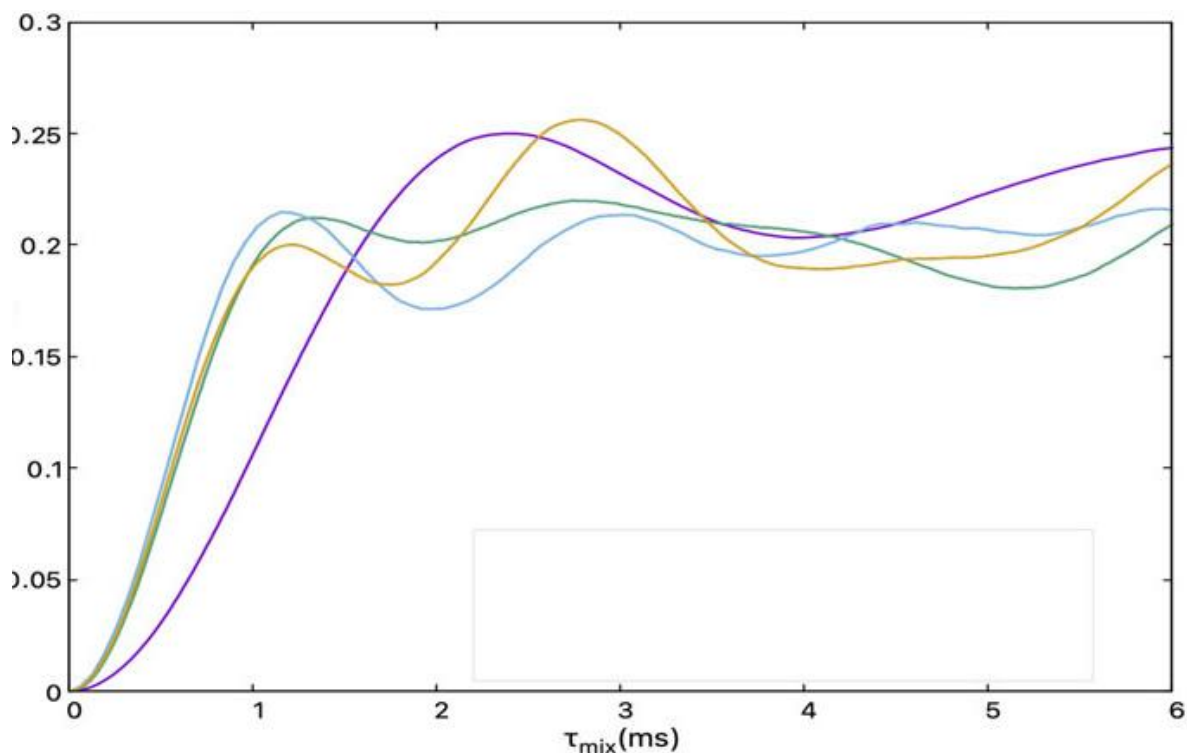


Figure 3-4. Courbes simulées de la montée du signal de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ avec $\eta_{\text{CSA}} = 1$ et $\{\text{CSA (MHz)}, \nu_{\text{R}} \text{ (kHz)}, \nu_1 \text{ (kHz)}, \alpha\} = \{1,5, 62,5, 50, 0,013\}$ (violet), $\{1,5, 62,5, 100, 0,053\}$ (vert), $\{1,5, 15,625, 50, 0,053\}$ (bleu) et $\{0,375, 62,5, 50, 0,053\}$ (jaune). Le paramètre d'adiabaticité α est calculé avec l'équation 2.

La figure 3-5 montre l'efficacité de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ en fonction des paramètres τ_{mix} et ν_1 . Ces simulations montrent que le temps de recouplage optimal est inversement proportionnel à ν_1 . De plus, pour un délai τ_{mix} fixé, le champ rf ν_1 optimal augmente avec la valeur du CSA (comparer les figures 3-5a, 3-5b et 3-5c). Ces simulations montrent qu'en principe, un recouplage efficace peut être obtenu en utilisant un long délai τ_{mix} et une faible amplitude ν_1 , même dans le cas d'une anisotr ^{195}Pt importante. En pratique, le signal d'écho ^1H décroît avec une constante de temps, T_2' , de quelques millisecondes en raison des interactions dipolaires $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ résiduelles, qui ne sont pas entièrement annulées par la rotation à l'angle magique. Ces pertes peuvent nécessiter l'utilisation d'un délai τ_{mix} court et donc d'un champ rf ν_1 élevé, ainsi que le montre la figure 3-5d.

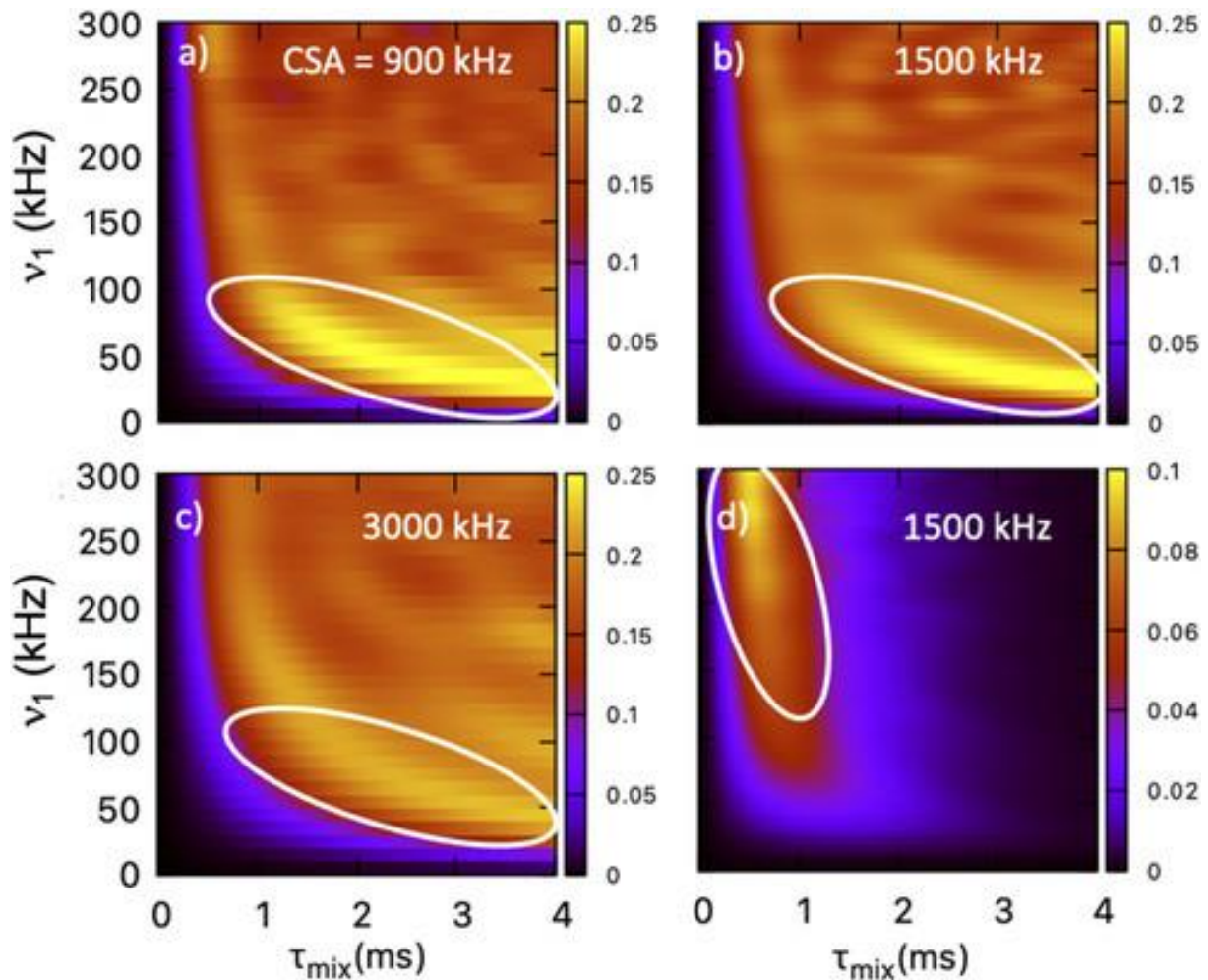


Figure 3-5. Efficacité simulée à la résonance de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ en fonction de ν_1 et τ_{mix} avec $\nu_R = 62.5$ kHz et $\eta_{\text{CSA}} = 1$. Les valeurs de CSA sont indiquées sur les figures. Dans la figure (d), l'efficacité de transfert simulée représentée sur la figure (b) a été multipliée par $\exp(-2\tau_{\text{mix}}/T_2')$ avec $T_2' = 1.6$ ms afin de prendre en compte les pertes dues à la relaxation transversale pendant les périodes de recouplage. L'échelle d'efficacité de (d) diffère de celle des autres panneaux.

c. ^{14}N

$^{14}\text{N}^{1\text{Q}}$. Lorsque l'on utilise un cyclage avec 2 phases, on sélectionne les cohérences $^{14}\text{N}^{1\text{Q}}$ pendant t_1 . L'efficacité de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ en fonction de l'écart en fréquence est présentée sur la figure 3-6. Ce profil ne dépend pas fortement du couplage dipolaire $^1\text{H}\text{-}^{14}\text{N}$. Une différence majeure par rapport au profil d'excitation de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ présenté sur la figure 3-3 est le creux pour l'irradiation de la bande centrale en résonance, qui a déjà été signalé [28]. Ce creux provient de l'orthogonalité de l'hamiltonien au premier ordre

pour l'irradiation rf avec $H_{\text{eff},IS \times \text{rf}}^{(2)}$ pour les deux transitions satellites. Cette orthogonalité conduit au découplage de l'interaction dipolaire $^1\text{H}-^{14}\text{N}$ par les impulsions TRAPDOR irradiant la bande centrale. Dans ce cas, l'efficacité de transfert est plus élevée dans le cas du NAV que de la glycine car l'interaction H_{Q2} décale davantage la fréquence de la bande centrale en fonction de l'orientation de la cristallite. Par conséquent, les impulsions sur le canal ^{14}N n'irradient pas la bande centrale de toutes les cristallites simultanément. L'efficacité maximale de transfert est approximativement égale à 20 %, comme pour le noyau ^{195}Pt . L'efficacité présente également des minima locaux lorsque l'irradiation est proche des bandes de rotation, en accord avec les résultats expérimentaux rapportés précédemment. Ces minima locaux proviennent de la création de cohérences $^{14}\text{N}^{2Q}$ par l'Hamiltonien de troisième ordre, qui est plus petit que celui de deuxième ordre. Par conséquent, ces effets sont plus prononcés pour une grande interaction dipolaire $^1\text{H}-^{14}\text{N}$.

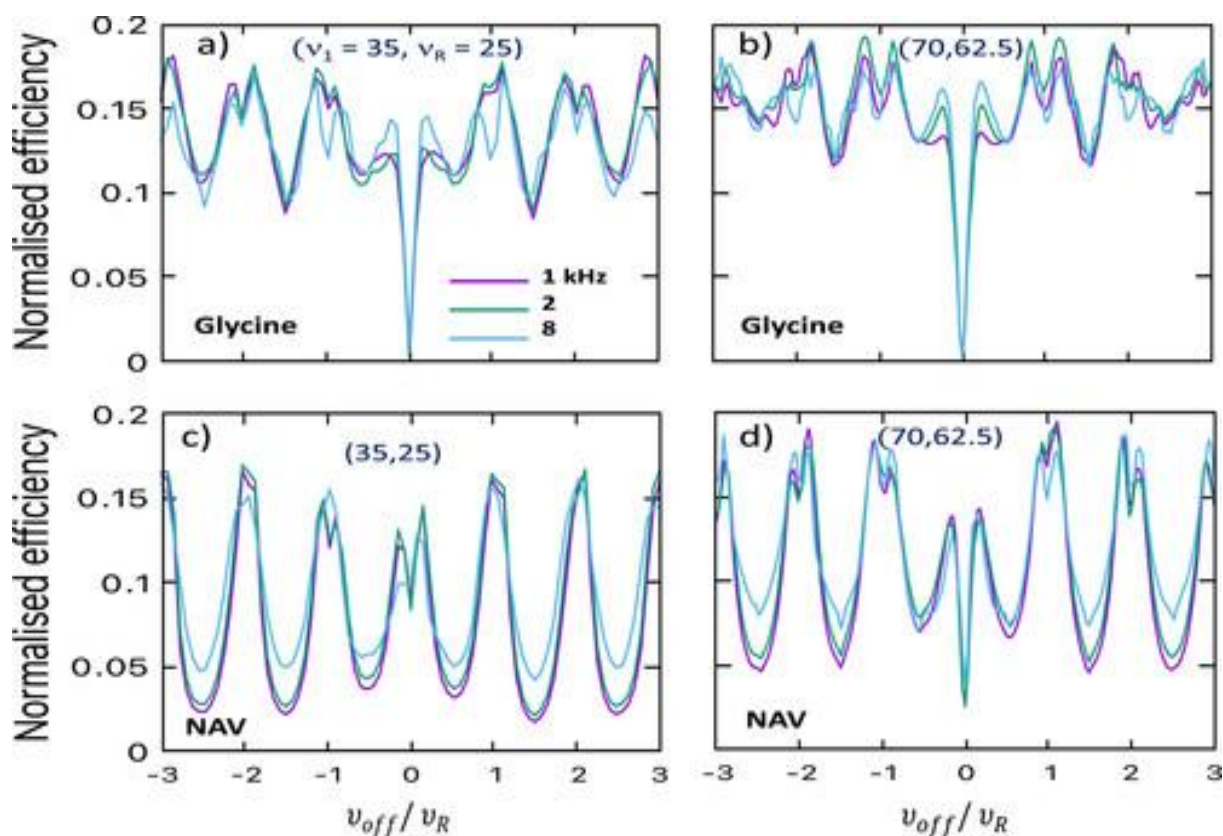


Figure 3-6. Efficacité simulée de la séquence T-HMQC $^1\text{H}-\{^{14}\text{N}^{1Q}\}$ en fonction de v_{off} pour $\tau_{\text{mix}} = 2$ ms, $|b_{1\text{H}-^{14}\text{N}}|/(2\pi) = 1, 2$ et 8 kHz, et $(\nu_1, \nu_R) = (\text{a,c}) (35, 25)$ et $(\text{b,d}) (70, 62,5)$ kHz.

Les simulations des courbes de montée du signal T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ pour différentes valeurs de C_Q , ν_R et ν_1 , présentées dans la figure 3-7, indiquent que la pente initiale augmente avec α , mais plus lentement que $\sqrt{\alpha}$. Cette différence provient de l'interférence avec l'hamiltonien effectif de troisième ordre, qui appauvrit l'aimantation transversale ^1H en la transformant en cohérences $^{14}\text{N}^{2\text{Q}}$. Les courbes simulées de montée, présentées dans la figure 3-8, indiquent également que leurs pentes initiales augmentent avec ν_1 et lorsque C_Q diminue.

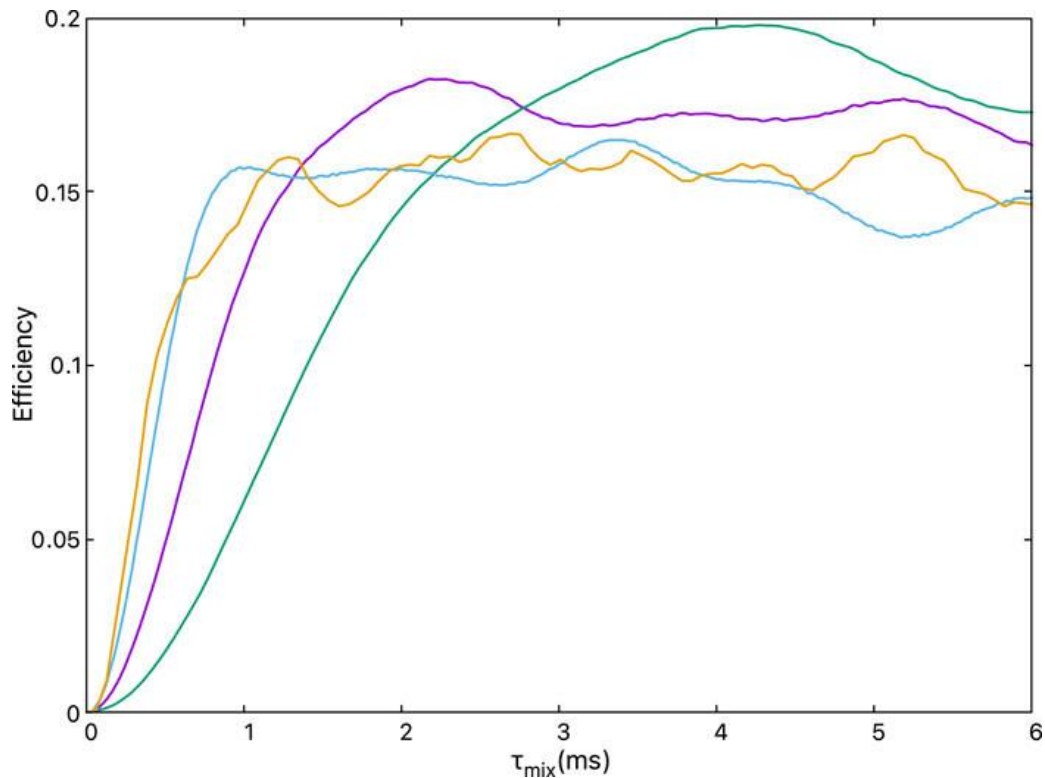


Figure 3-7. Courbes simulées de montée du signal T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ pour $\{C_Q$ (MHz), ν_R (kHz), ν_1 (kHz), $\alpha\} = \{3,21, 62,5, 80, 0,022\}$ (violet), $\{3,21, 62,5, 40, 0,0052\}$ (vert), $\{0,8, 62,5, 80, 0,086\}$ (bleu) et $\{3,21, 15,625, 80, 0,086\}$ (jaune) avec $|b_{1\text{H}\text{-}^{14}\text{N}}|/(2\pi) = 2$ kHz et $\nu_{\text{off}} = \nu_R$.

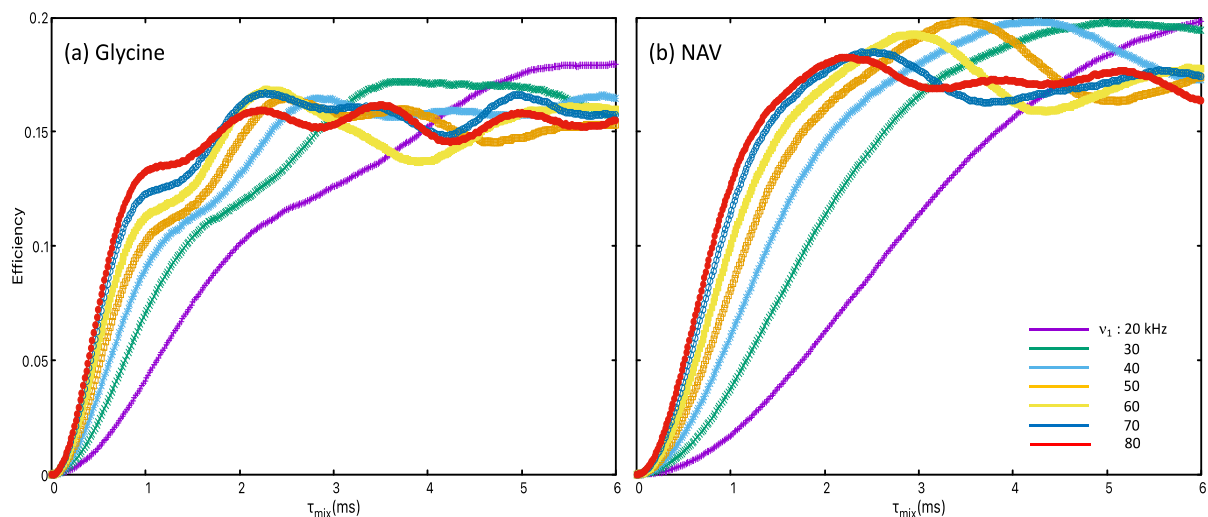


Figure 3-8. Courbes simulées de montée du signal T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ pour (a) la glycine et (b) la NAV avec $\nu_{\text{off}} = \nu_{\text{R}} = 62.5$ kHz et $|b_{1\text{H}\text{-}^{14}\text{N}}|/(2\pi) = 2$ kHz, avec le champ rf ν_1 variant entre 20 et 80 kHz.

Les simulations de l'efficacité de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ en fonction de τ_{mix} et ν_1 , présentées dans la figure 3-8, indiquent également que le temps de recouplage optimal est à peu près inversement proportionnel à ν_1 . Néanmoins, les courtes valeurs de T_2' de ^1H peuvent empêcher l'utilisation d'une longue période τ_{mix} et d'une faible amplitude de ν_1 , comme décrit précédemment avec ^{195}Pt . En outre, pour un délai τ_{mix} fixé, les grandes valeurs de C_{Q} et ν_{R} nécessitent l'utilisation d'un champ rf plus élevé. Néanmoins, avec une vitesse de rotation très élevée, cette exigence est compensée par la possibilité d'utiliser des délais τ_{mix} plus longs puisque la constante T_2' des protons augmente linéairement avec la fréquence ν_{R} [32].

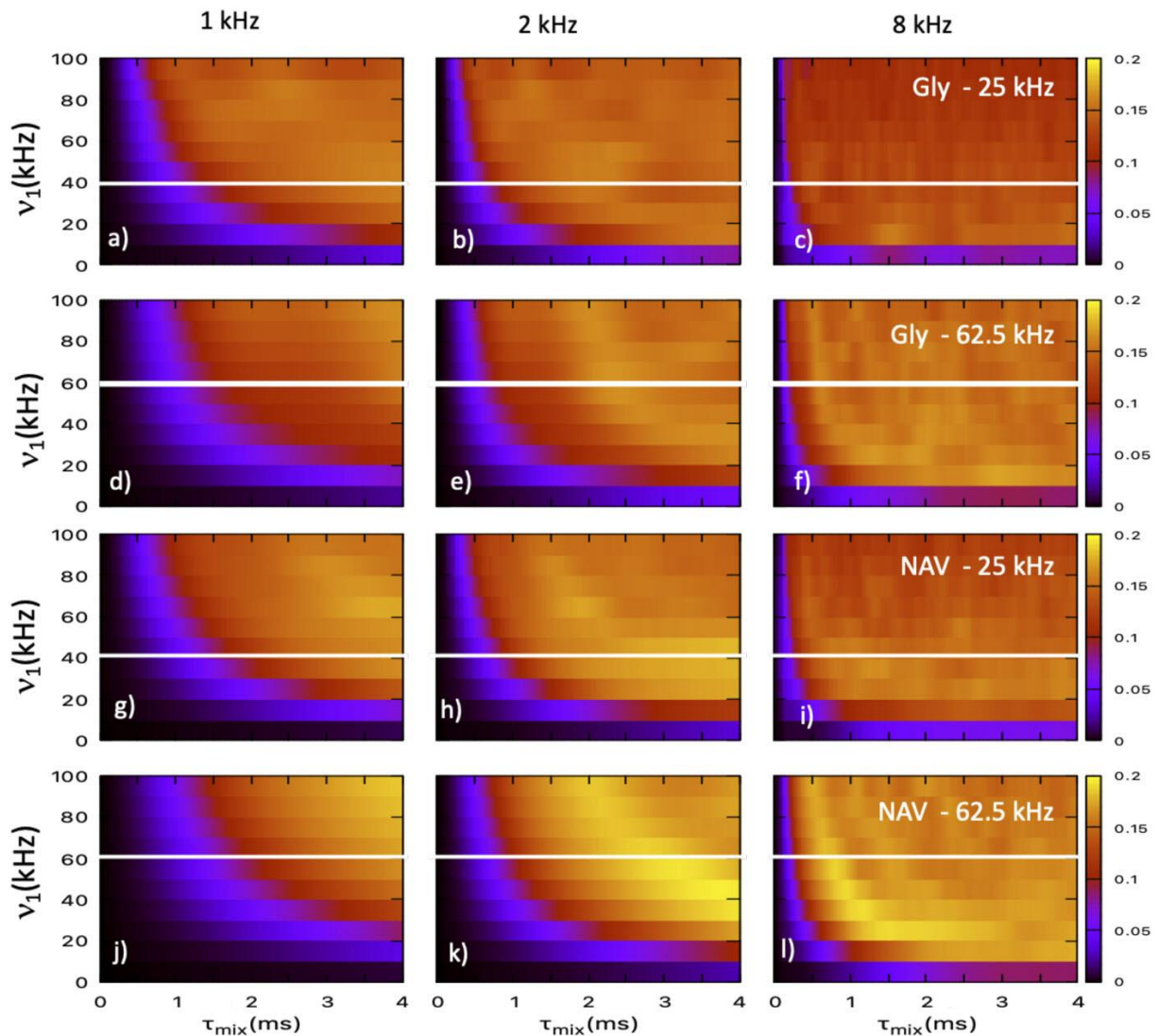


Figure 3-9. Simulation de l'efficacité de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ en fonction de τ_{mix} et ν_1 pour (a-f) la glycine et (g-l) la NAV avec $\nu_R =$ (a-c,g-i) 25 ou (d-f,j-l) 62,5 kHz. La valeur de $|b_{\text{H-}^{14}\text{N}}|/(2\pi)$ est indiquée sur la première ligne et $\nu_{\text{off}} = \nu_R$.

$^{14}\text{N}^{2\text{Q}}$. Les profils d'excitation de la séquence $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{2\text{Q}}\}$ T-HMQC présentés sur la figure 3-10 (i) présentent également un creux pour l'irradiation à la résonance, en particulier pour la glycine qui présente un faible élargissement $\text{H}_{\text{Q}2}$, et (ii) des maxima lorsque l'irradiation est proche des bandes de rotation. En outre, ces profils présentent des maxima supplémentaires au point médian entre deux bandes latérales, $\nu_{\text{off}} = (n + 1/2)\nu_R$, qui proviennent de l'Hamiltonien effectif au troisième ordre.

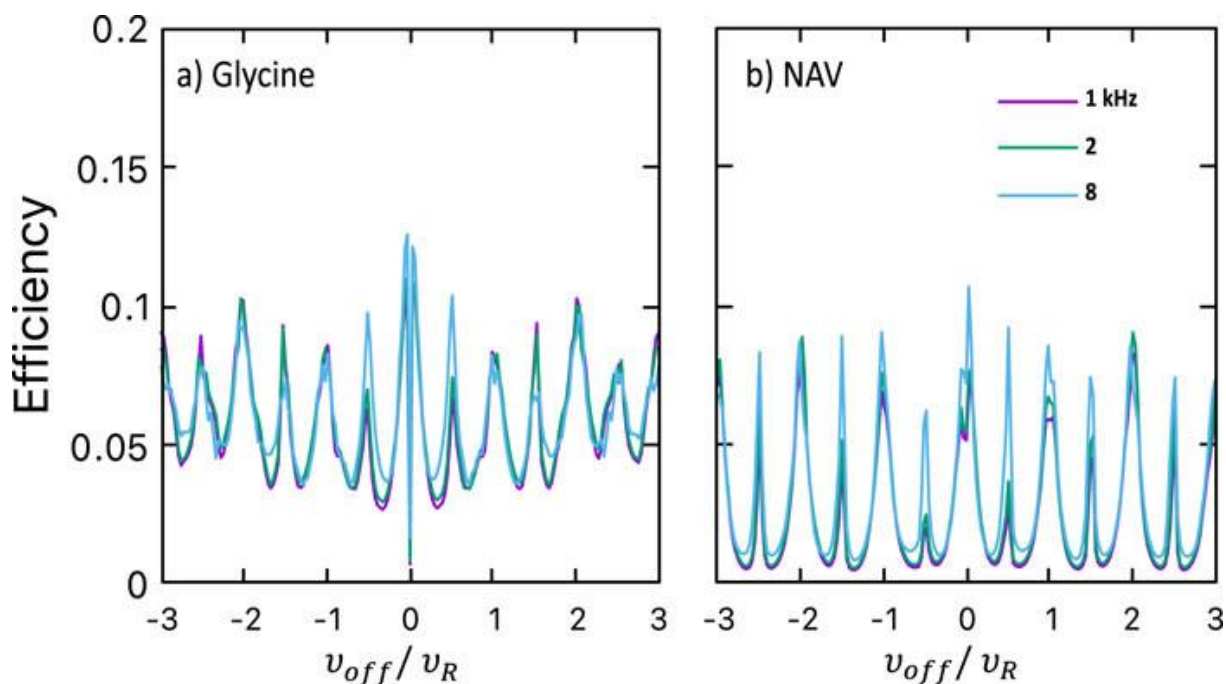


Figure 3-10. Simulation de l'efficacité en fonction de v_{off}/v_R pour la séquence T-HMQC $^1H-\{^{14}N^{2Q}\}$ pour la glycine et la NAV avec $v_R = 62,5$ kHz, $v_1 = 70$ kHz et $|b_{1H-14N}|/(2\pi) = 1, 2$ ou 8 kHz.

La pente initiale des courbes simulées de montée du signal de la séquence T-HMQC $^1H-\{^{14}N^{2Q}\}$ augmente également avec α comme le montre la figure 3-11. Néanmoins, cette pente croît légèrement plus rapidement que $\sqrt{\alpha}$ en raison de la contribution de l'Hamiltonien de troisième ordre à la création des cohérences $^{14}N^{2Q}$. D'autres courbes simulées de montée présentées dans la figure 3-12 confirment également que la pente initiale augmente avec le champ rf et lorsque C_Q diminue. L'efficacité simulée de la séquence T-HMQC $^1H-\{^{14}N^{2Q}\}$ en fonction du délai, τ_{mix} , et de l'amplitude, v_1 , présentée sur la figure 13, indique également que le délai τ_{mix} optimal est inversement proportionnel à v_1 , tandis que le champ rf optimal augmente avec les valeurs de C_Q et v_R . Ces simulations indiquent également que la création des cohérences $^{14}N^{2Q}$ est légèrement plus lente que celle des cohérences $^{14}N^{1Q}$ (comparer les figures 3-10 et 3-12) et que l'efficacité de transfert maximale est de 0,1, soit deux fois moins que celle de la séquence $^1H-\{^{14}N^{1Q}\}$ T-HMQC.

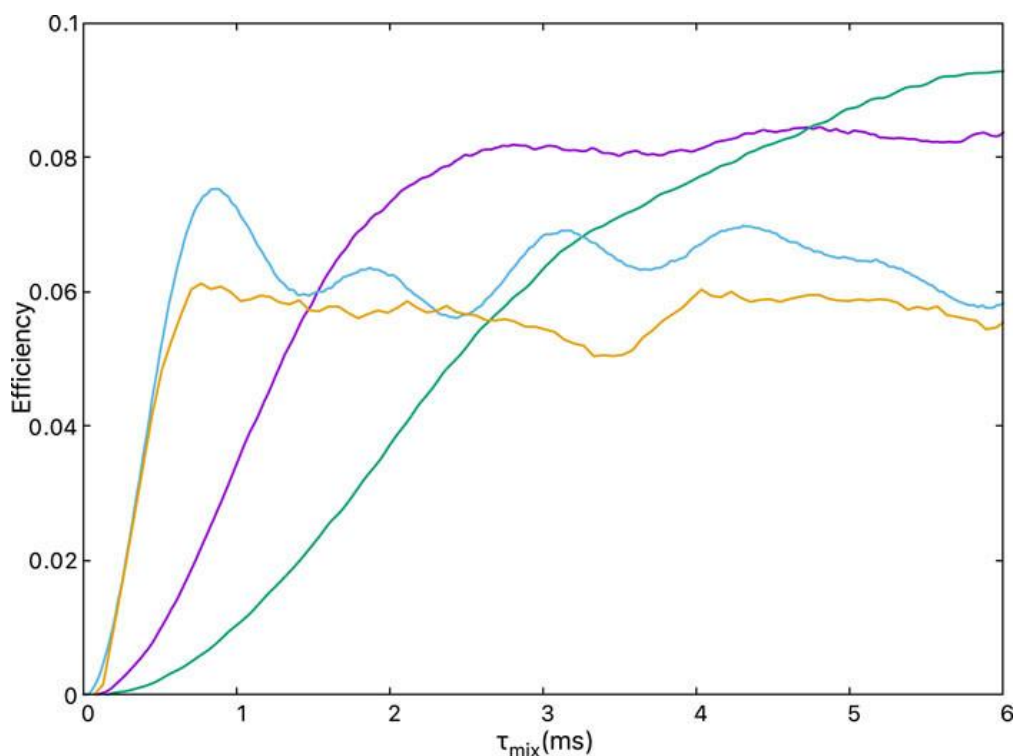


Figure 3-11. Courbes simulées de montée du signal de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{2\text{Q}}\}$ avec $\{C_Q \text{ (MHz)}, \nu_R \text{ (kHz)}, \nu_R \text{ (kHz)}, \alpha\} = \{3,21, 62,5, 80, 0,022\}$ (violet), $\{3,21, 62,5, 40, 0,052\}$ (vert), $\{0,8, 62,5, 80, 0,086\}$ (bleu) et $\{3,21, 15,625, 80, 0,086\}$ (jaune), $|b_{1\text{H}\text{-}^{14}\text{N}}|/(2\pi) = 2 \text{ kHz}$ et $\nu_{\text{off}} = \nu_R$.

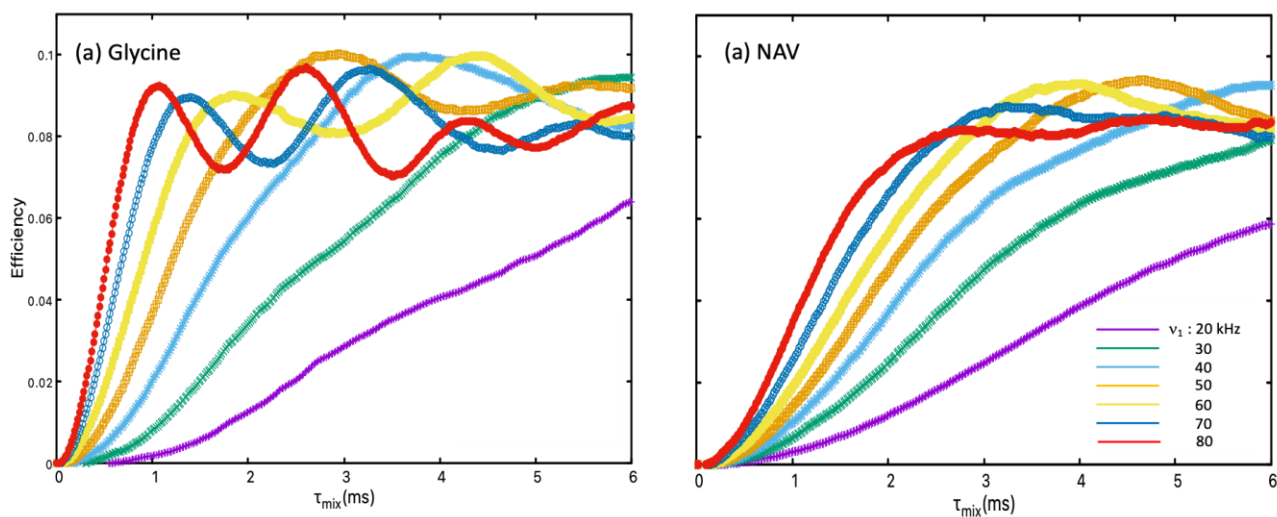


Figure 3-12. Courbes simulées de montée du signal T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{2\text{Q}}\}$ pour (a) la glycine et (b) la NAV avec $\nu_{\text{off}} = \nu_R = 62,5 \text{ kHz}$ et $|b_{1\text{H}\text{-}^{14}\text{N}}|/(2\pi) = 2 \text{ kHz}$ pour différentes amplitudes du champ rf.

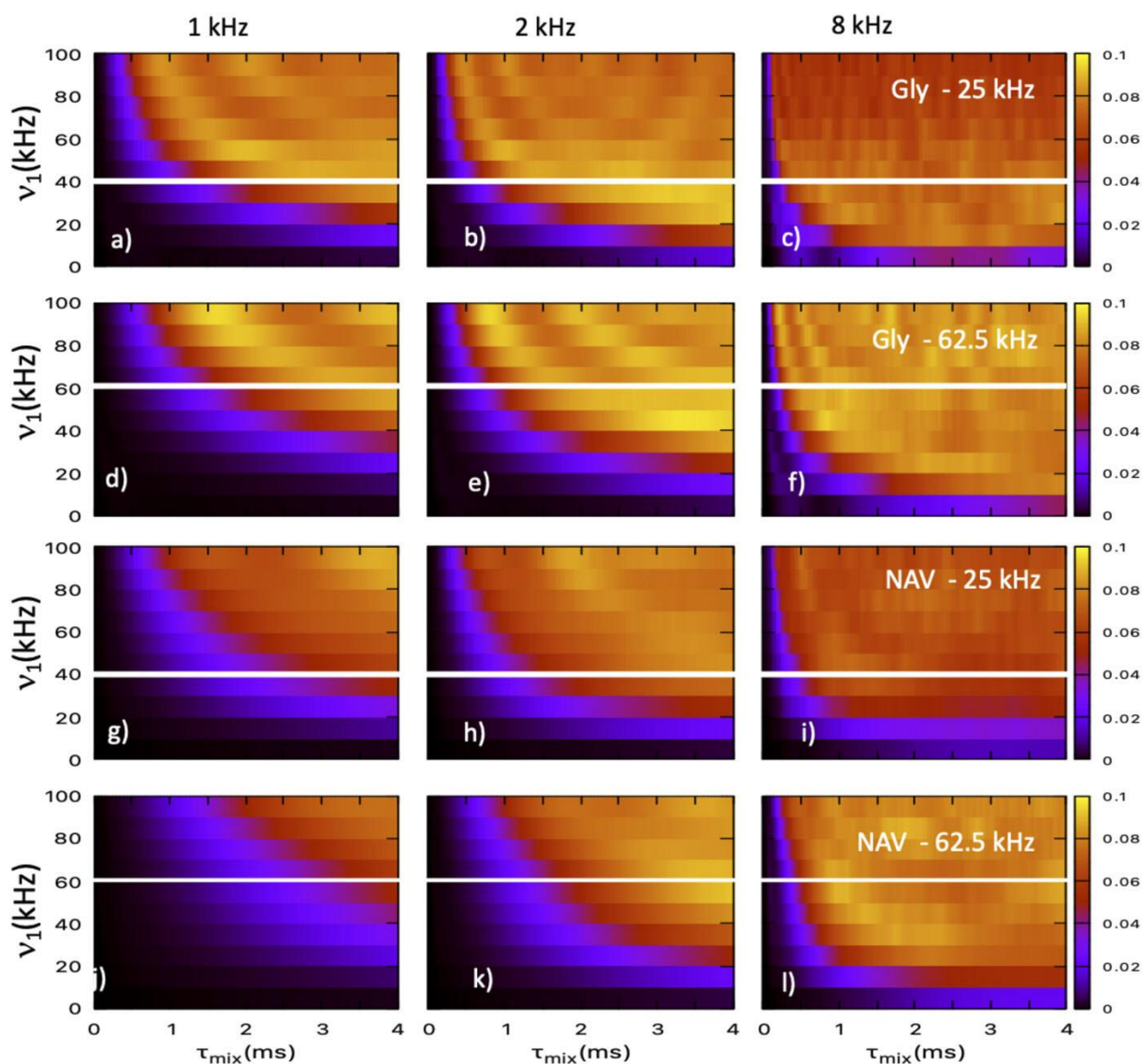


Figure 3-13. Efficacité simulée de la séquence T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{2\text{Q}}\}$ en fonction de τ_{mix} et ν_1 pour (a-f) la glycine et (g-l) la NAV avec $\nu_{\text{off}} = \nu_{\text{R}} =$ (a-c,g-i) 25 ou (d-f,j-l) 62,5 kHz. La valeur de $|b_{^1\text{H}\text{-}^{14}\text{N}}|/(2\pi)$ est indiquée sur la première ligne.

d. ^{35}Cl

La figure 14 montre l'efficacité de la séquence $^1\text{H}\{-^{35}\text{Cl}\}$ T-HMQC en fonction de l'écart en fréquence avec des cyclages à deux, quatre et six phases, qui conduisent à la sélection des cohérences 1Q + 3Q, 2Q et 3Q, respectivement. Par souci de clarté, nous mentionnerons simultanément les deux aspects : le nombre de phases utilisées et les ordres de cohérence sélectionnés. Ces profils d'offset, comme ceux des expériences $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}\}$ T-HMQC, présentent un creux on-résonance dû à l'orthogonalité de $H_{\text{eff},\text{ISrf}}^{(2)}$ pour les deux transitions satellites, qui découple alors complètement l'interaction dipolaire $^1\text{H}\text{-}^{35}\text{Cl}$.

Avec un cycle à deux phase les cohérences 1Q-CT + 1Q-ST ainsi que 3Q sont sélectionnés. Des maxima locaux sont observés avec des offset dépendants du champ rf appliqué au canal ^{35}Cl (Figure 14a). En particulier, des maxima supplémentaires sont observés à $\nu_{\text{off}} = (n \pm 1/3)\nu_{\text{R}}$ pour les champs rf importants. Ils proviennent de l'Hamiltonien effectif du quatrième ordre, qui contribue à la détection indirecte des cohérences ^{35}Cl 1Q et 3Q et ces contributions deviennent importantes avec les champs rf élevés. Ces maxima locaux sont également observés avec un cycle à six phases (figure 3-14d).

Lorsqu'un cycle à 4 phase est utilisé, les courbes présentent des maxima locaux à $\nu_{\text{off}} = (n \pm 1/2)\nu_{\text{R}}$ (figure 3-14c), car l'Hamiltonien effectif du troisième ordre contribue à la détection indirecte des cohérences $^{35}\text{Cl}^{2\text{Q}}$. Les efficacités de transfert de la séquence $^1\text{H}\{-^{35}\text{Cl}\}$ T-HMQC avec un cycle à deux, quatre et six phases sont approximativement égales à 15, 7 et 3%, respectivement. Dans le cas du cycle à deux phases, le signal 1Q-ST est deux à trois fois plus intense que celui de 1Q-CT, qui a une intensité comparable à celle de 3Q.

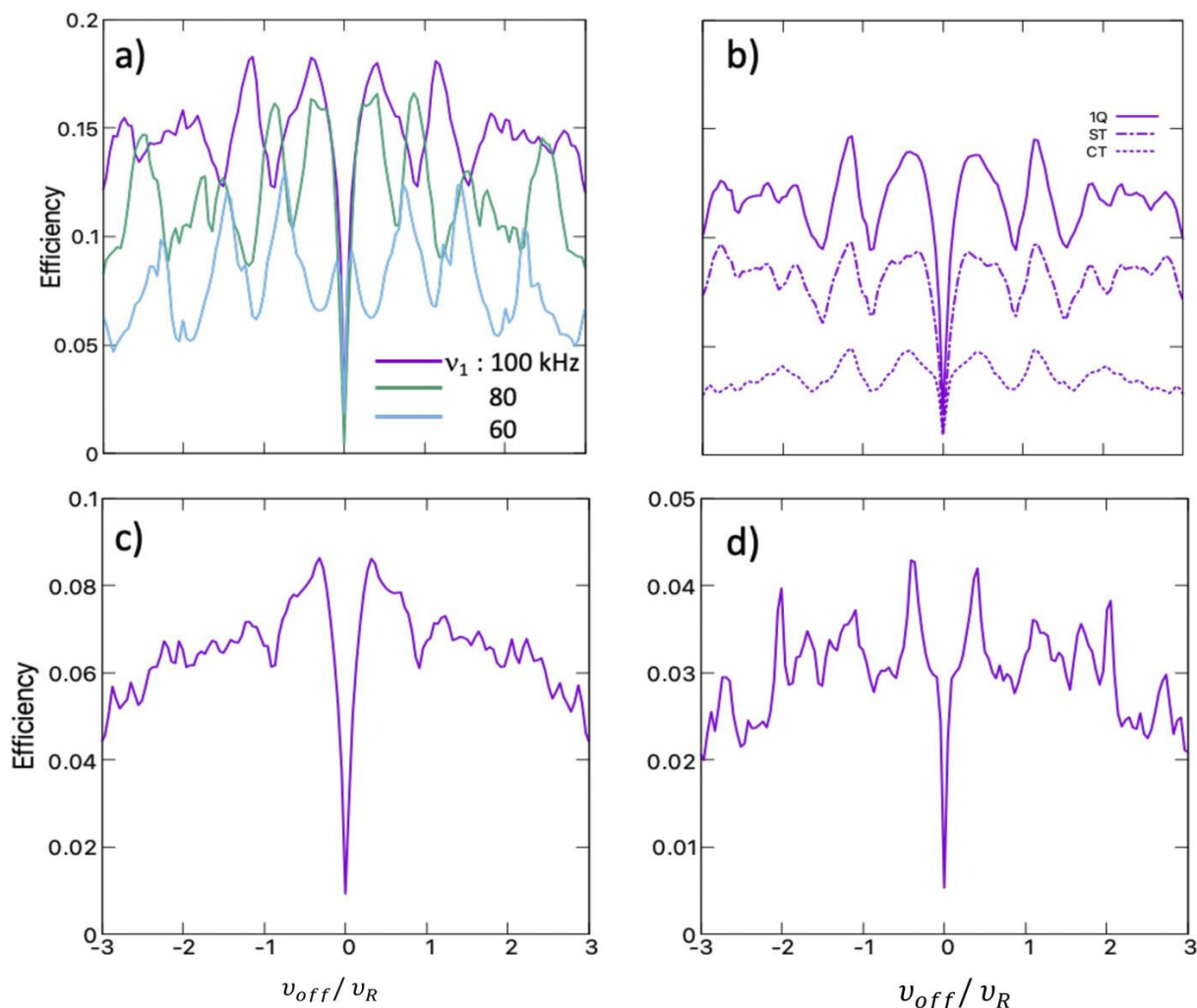


Figure 3-14. Efficacité simulée de la séquence T-HMQC $^1\text{H}-\{^{35}\text{Cl}\}$ en fonction du rapport v_{off}/v_R avec la sélection pendant la période t_1 des cohérences (a) 1Q + 3Q (cycle à 2 phases avec $v_1 = 60, 80$ ou 100 kHz), (b) 1Q-CT + 1Q-ST, 1Q-CT et 1Q-ST, (c) 2Q-ST (cycle à quatre phases) et (d) 3Q (cycle à six phases). Ces simulations ont été réalisées avec les paramètres suivant $B_0 = 18,8$ T, $v_R = 62,5$ kHz, $|b_{1\text{H}-^{35}\text{Cl}}|/(2\pi) = 0,58$ kHz, $C_Q = 1,95$ MHz, $\eta_Q = 0,66$, $\tau_{\text{mix}} = 1,7$ ms et $v_1 = 100$ kHz pour les figures (b-d).

5. Démonstrations expérimentales T-HMQC

5.1 Échantillons et conditions expérimentales

a. Le cisplatine et le transplatine

Le cisplatine (cis-diaminedichloroplatine (II), CCDP) a été décrit chimiquement en 1845 [33], mais ses propriétés antitumorales n'ont été découvertes fortuitement par Rosenber en 1965 [34], [35], qui étudiait l'influence d'un champ électrique sur la croissance de la bactérie *Escherichia*

coli. Rosenberg constata que ces bactéries cessaient de se diviser et présentaient une forte croissance filamenteuse en présence de faibles quantités de composés, comme, le cis-[PtCl₄(NH₃)₂] et le cis-[PtCl₂(NH₃)₂], formés lors de la dissolution des électrodes de Pt dans l'électrolyte de chlorure d'ammonium [36]. Suite à cette découverte, un grand nombre de complexes de platine ont été testés pour leur effet antiprolifératif. Les complexes ayant une géométrie cis se sont avérés être antitumoraux et le cisplatine a été le plus actif. L'isomère transplatine, n'a montré aucune activité antitumorale. Les structures du cisplatine et transplatine sont présentées dans la Figure 3-15. Le cisplatine se fixe sélectivement sur les bases A ou G de l'ADN, ce qui inhibe sa réplication et sa transcription en ARN, et induit la mort cellulaire. Les tests cliniques sur le cisplatine ont commencé au début des années 1970 et il obtient son autorisation de mise sur le marché en 1978 aux Etats-Unis et en 1983 en France.

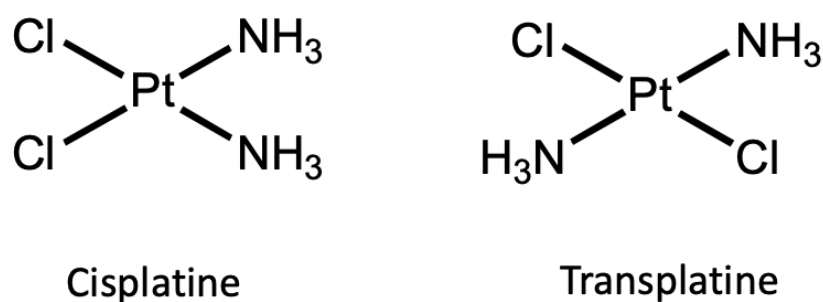


Figure 3-15. Structure des isomères cisplatine et transplatine.

b. L'histidine

L'histidine est une molécule clé dans la production de globules rouges et blancs. Elle peut influencer positivement le système immunitaire et réduire le risque d'inflammation et d'allergies. De plus, cet acide aminé peut également (i) purifier les métaux lourds dans le corps, (ii) assurer une absorption d'énergie adéquate par les cellules, (iii) réguler le pH sanguin, et (iv) protéger les cellules de la dégradation et des dommages causées par les radiations. L'histidine est un acide aminé comprenant 6 carbones et 3 azotes. La Figure 3-16 montre la formule développée de la molécule. Nous avons réalisé des expériences sur l'hydrochlorure d'histidine monohydraté, qui est un solide contenant des protons, de l'azote et du chlore, et dont les signaux RMN sont parfaitement connus.

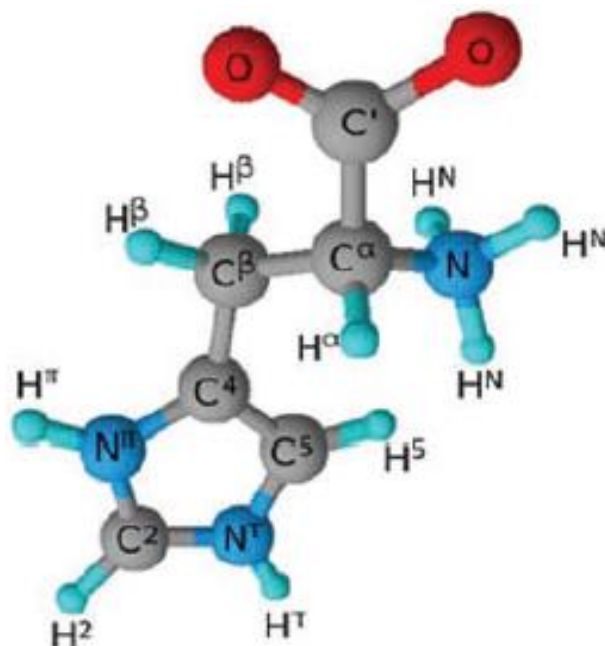


Figure 3-16. Structure de la molécule de L-histidine dans un cristal de L-histidine·HCl·H₂O.

c. Les conditions expérimentales

Les échantillons de transplatine, le cisplatine et la L-histidine·HCl·H₂O (noté simplement histidine dans la suite du chapitre) ont été achetés auprès de la société Merck. Un mélange mécanique de transplatine et de cisplatine a été préparé à partir des échantillons que nous avons à notre disposition (stockés depuis plus de 3 ans dans le laboratoire). Nous avons rempli des rotors de diamètre 1,3 mm avec les différents échantillons.

Toutes les expériences ont été réalisées à $B_0 = 18,8$ T sur un spectromètre Bruker Avance NEO équipé d'une sonde MAS double résonance $^1\text{H}/\text{X}$ 1,3 mm. L'angle entre l'axe du rotor et le champ B_0 a été soigneusement réglé à l'angle magique, tandis que la fréquence MAS a été réglée à l'aide d'une unité pneumatique MAS-III avec un écart type de 2,4 Hz.

La fréquence de nutation durant les impulsions $\pi/2$ et π sur le canal ^1H a été fixée à $\nu_{1\text{H}} = 208$ kHz. Une pré-saturation composée de cinq impulsions $\pi/2$ a été appliquée sur le canal ^1H afin d'utiliser des délais de relaxation, τ_{RD} , plus courts que $5T_1(^1\text{H})$, où $T_1(^1\text{H})$ est le temps de relaxation longitudinale des protons. Les déplacements chimiques isotropes des protons ont été référencés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) en utilisant le signal du groupe CH₂ de l'adamantane à 1,85 ppm comme référence secondaire. Les déplacements chimiques isotropes

du ^{195}Pt ont été indirectement référencés par rapport à cette fréquence en utilisant les fréquences RMN relatives des différents isotopes [37].

Le mélange vieilli de cisplatine et de transplatine a été enregistré avec deux vitesses de rotation $\nu_R = 62$ et 64 kHz. Les spectres $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ T-HMQC 2D ont été enregistrés en utilisant deux impulsions rectangulaires identiques avec $\tau_{\text{mix}} = 516$ μs et $\nu_1 = 186$ kHz appliquées avec une fréquence porteuse pour le ^{195}Pt correspondant à un décalage en déplacement chimique $\delta_{\text{off}} = -1810$ ou -1850 ppm. Les autres paramètres expérimentaux, notamment le nombre d'incrément de la période t_1 , N_1 , le nombre de scans, NS , le délai de récupération, τ_{RD} , la largeur spectrale de la dimension indirecte, SW_1 , et le temps expérimental total, T_{exp} , sont donnés dans le tableau 1.

Les expériences sur l'histidine ont été enregistrées à $\nu_R = 50$ kHz. Les spectres T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}\}$ sont obtenus en sommant $NS = 8$ acquisitions pour chacun des $N_1 = 128$ incréments t_1 dans le cas des spectres 2D, avec $SW_1 = \nu_R = \nu_1 = 50$ kHz, $\tau_{\text{RD}} = 1$ s et $\tau_{\text{mix}} = 540$ μs .

Tableau 1. Paramètres expérimentaux (N_1 , τ_{RD} , NS , ν_R , SW_1) pour l'enregistrement des spectres 2D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ ainsi que le rapport entre l'intensité du pic à ($\delta_{\text{IH}} = 4$ ppm, $\delta_{^{195}\text{Pt}} = -1795$ ppm) et l'amplitude quadratique moyenne du bruit.

Figure s	N_1	τ_{RD} /s	NS	ν_R /kHz	SW_1 /kHz	T_{exp} /min	Intensité	Bruit	<u>Intensité</u> <u>Bruit</u>
3-18 a	60	20	16	64	64	322	1	1	1
3-18 b	60	1	288	64	64	324	1,5	4	0,375
3-20 a	240	10	8	64	256	321	0,66	0,7	0,94
3-20 b	40 ^c	16	16	62	62	172	0,77	0,5	1,54

a Normalisée par rapport à l'intensité du pic de corrélation dans le spectre de la figure 3-18a. b Mesuré dans les tranches F1 dépourvues de signal avec $\delta_{\text{IH}} = 32$ ppm et normalisé par rapport à l'amplitude efficace du bruit dans le spectre de la figure 3-18a. c Sélectionné en utilisant un échantillonnage à décroissance exponentielle [38].

5. Les résultats expérimentaux

a. ^{195}Pt

La fréquence de la porteuse sur le canal ^{195}Pt a été appliquée proche de la bande centrale du cisplatine et de la première bande de rotation du transplatine puisque, selon les simulations de

la figure 3-3, ces conditions devraient donner lieu à une efficacité maximale. Nous avons optimisé les paramètres τ_{mix} et ν_1 (Figure 3-17a). Comme les valeurs de T_2' du cis- et trans-platine sont courtes et égales à 1,6 ms, les conditions de recouplage correspondant à un long temps de recouplage et à une faible puissance rf, comme $\tau_{\text{mix}} \approx 3$ ms et $\nu_1 \approx 50$ kHz, conduisent une faible efficacité, comme le prédisent les simulations de la figure 3-5d, et nous avons dû utiliser un temps de recouplage court et donc une puissance rf élevée. Les spectres 2D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ des figures 3-18 et 3-20 ont été enregistrés en utilisant $\tau_{\text{mix}} = 516$ μs et $\nu_1 = 186$ kHz.

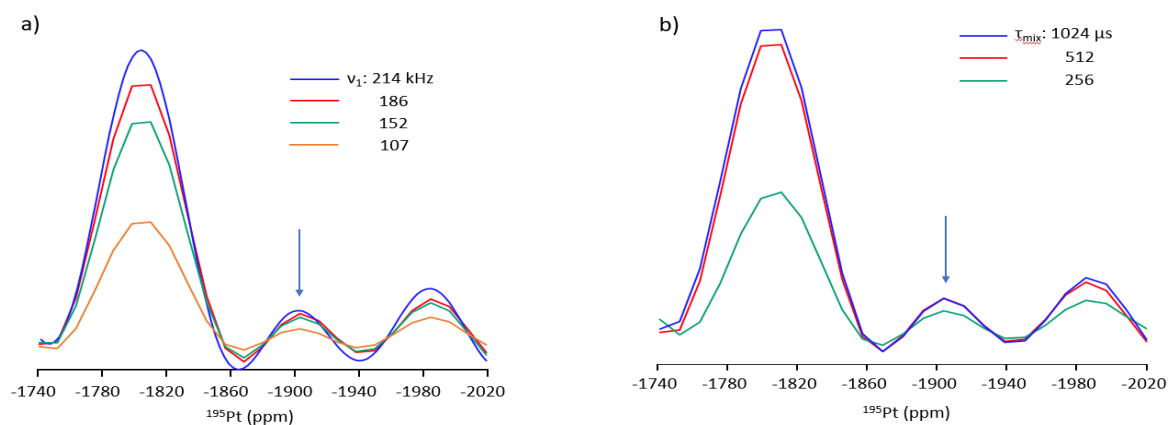


Figure 3-17. Optimisation expérimentale des paramètres (a) ν_1 et (b) τ_{mix} des expériences 2D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ pour un mélange de trans- et cis-platine à $B_0 = 18.8$ T avec $\nu_R = 64$ kHz, $\delta_{\text{off}} = -1900$ ppm (indiqué par les flèches), $\tau_{\text{RD}} = 9$ s, $NS = 8$, $N_1 = 10$, (a) $\tau_{\text{mix}} = 516$ μs ou (b) $\nu_1 = 186$ kHz.

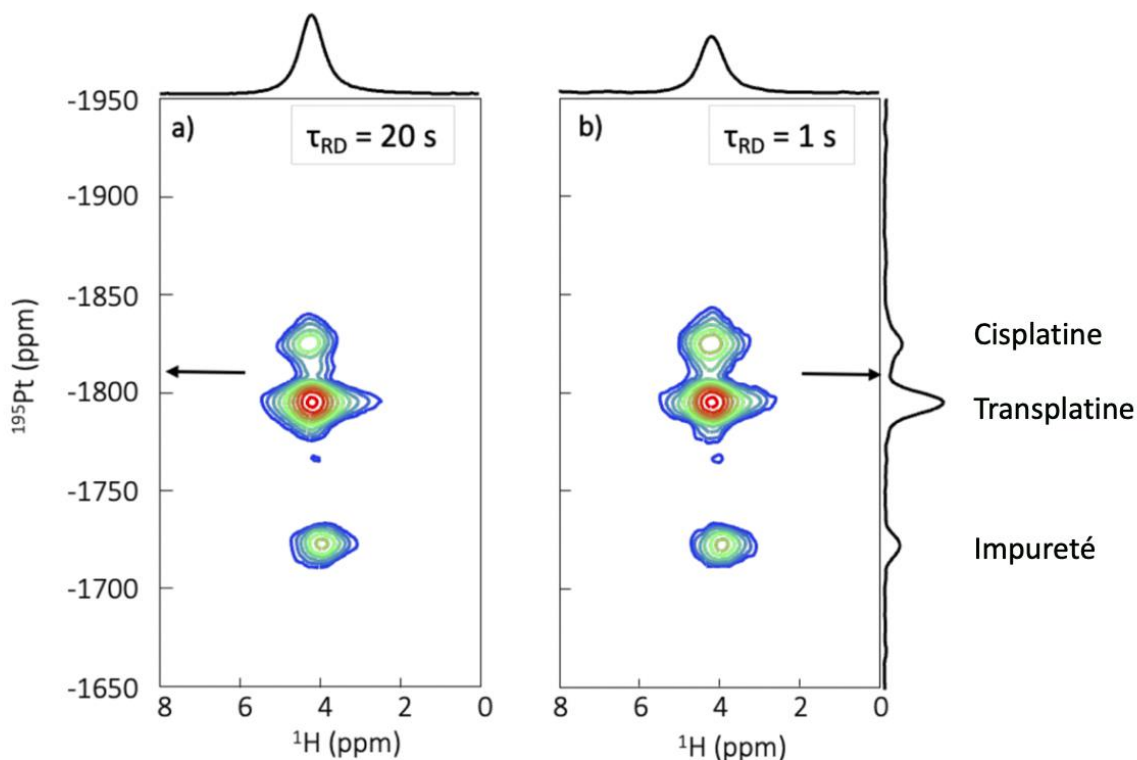


Figure 3-18. Spectres 2D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ d'un mélange de cis- et trans-platine enregistrés à $B_0 = 18,8$ T avec $\nu_R = 64$ kHz, $\delta_{\text{off}} = -1810$ ppm (indiqué par des flèches), $SW_1 = \nu_R$, et $\tau_{\text{RD}} =$ (a) 20 ou (b) 1 s.

Les constantes de temps $T_1(^1\text{H})$ du cis et trans-platine sont égales à 12 et 17 s, respectivement [39]. Nous avons enregistré les spectres 2D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ avec $SW_1 = \nu_R$ et $\tau_{\text{RD}} = 20$ s correspondant à $1,2 \times T_1(^1\text{H})$ pour le cis-platine (Figure 3-18 (a)). Ce délai de recyclage est proche de celui qui donne la sensibilité maximale lorsque le bruit thermique est dominant [40]. Nous avons également enregistré le même spectre avec $\tau_{\text{RD}} = 1$ s car $\tau_{\text{RD}} < T_1(^1\text{H})$ limite le bruit en t_1 , qui est proportionnel à l'intensité du signal (Figure 3-18 b) [41]. Néanmoins, les spectre 2D de la figure 3-18 ne présentent pas de bruit en t_1 significatif en accord avec les spectres 2D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}\}$ précédemment publiés [23]. Ainsi, le rapport signal-bruit et la sensibilité les plus élevés ont été obtenus pour $\tau_{\text{RD}} = 20$ s.

Les pics détectés sur les spectres 2D de la figure 3-18 montrent que l'expérience T-HMQC peut être utilisée pour la détection indirecte des noyaux de spin-1/2 soumis à un CSA élevé, comme le ^{195}Pt . Trois pics sont résolus avec des déplacements chimiques isotropes de -1723 , -1795 et -1825 ppm. De plus, comme le montre la figure 3-19, des pics qui n'évoluent pas avec les

déplacements chimiques isotropes du ^{195}Pt , sont détectés sur les bords des spectres 2D T-HMQC. Ces pics axiaux, qui sont rejetés aux bords des spectres 2D par la procédure States-TPPI [42], proviennent de l'effet Bloch-Siegert. En effet, l'amplitude de ce terme est constant, et comme sa phase ne dépend pas de celle de l'impulsion rf, ces pics ne peuvent pas être éliminés par le cyclage de phase.

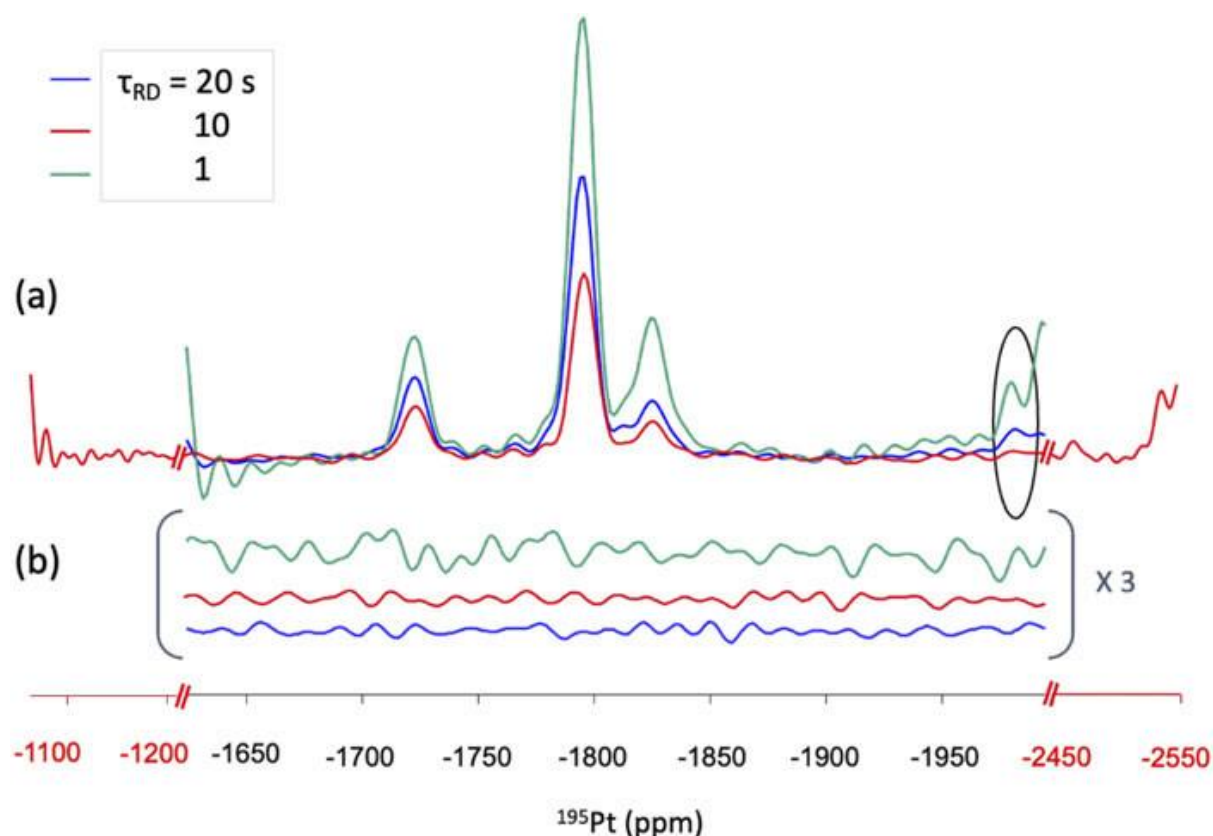


Figure 3-19. Colonnes 1D à $\delta_{1\text{H}} =$ (a) 4 ou (b) 32 ppm des spectres 2D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ présentés dans les figures 3-18 et 3-20 d'un mélange de cis- et trans-platine enregistrés à 18.8 T avec $\nu_R = 64$ kHz et $\delta_{\text{off}} = -1810$ ppm. (b) Le bruit thermique a été multiplié par trois. La colonne rouge dans la figure (a) est extraite du spectre 2D de la figure 3-18a avec $\text{SW}_1 = 4\nu_R$. Elle permet de montrer des régions supplémentaires ainsi que les pics axiaux décalés. L'ovale indique la région contenant le signal de l'impureté à -1990 ppm.

Les déplacements chimiques isotropes des différents signaux, δ_{iso} , ont été déterminés en enregistrant deux spectres T-HMQC à deux fréquences MAS légèrement différentes, $\nu_{R,1}$ et $\nu_{R,2}$,

$$\delta_{\text{iso}} = \delta_{(\nu_{R,i})} - \frac{10^6 n\nu_{R,i}}{\nu_0} \quad (4)$$

où $\delta(\nu_{R,i})$ est le décalage mesuré à $\nu_{R,i}$ et n est l'ordre de la bande de rotation, qui peut être déterminé comme suit:

$$n = \nu_0 \frac{\delta(\nu_{R,1}) - \delta(\nu_{R,2})}{10^6 (\nu_{R,1} - \nu_{R,2})} \quad \text{eq (d)}$$

Les valeurs δ_{iso} mesurées à partir des spectres T-HMQC 2D acquis à $\nu_R = 62$ et 64 kHz sont répertoriées dans le tableau 2. Les déplacements chimiques isotropes -1825 et -2167 ppm sont attribués respectivement aux complexes de cis- et trans-platine [39], [43]. Des résonances ^{195}Pt supplémentaires avec $\delta_{\text{iso}} = -1990$ et -2095 ppm sont également détectées. Elles sont attribuées à des impuretés formées pendant le vieillissement du mélange. La résonance à $\delta_{\text{iso}} = -1990$ ppm est plus visible dans le spectre acquis à $\nu_R = 62$ kHz car elle recouvre partiellement le pic axial à $\nu_R = 64$ kHz (voir les figures 3-19a et 3-20a). Comme le montre la figure 3-21, le signal avec $\delta_{\text{iso}} = -2095$ ppm est plus intense que celui avec $\delta_{\text{iso}} = -1990$ ppm. Par conséquent, ces impuretés à $\delta_{\text{iso}} = -1990$ et -2095 ppm peuvent être assignées aux complexes cis- et trans-platine mono-aquatés $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})]^+$ [44].

Tableau 2. Résonances de ^{195}Pt le long de la dimension F_1 des spectres $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ T-HMQC 2D d'un mélange vieilli de cis- et trans-platine acquis à $\nu_R = 62$ et 64 kHz ainsi que les valeurs δ_{iso} calculées avec l'équation 4.

Espèce	$\delta(64\text{kHz})$ (ppm)	$\delta(62\text{kHz})$ (ppm)	δ_{iso} (ppm)
Impureté-1	-1723	-1735	-2095
Trans-platine	-1795	-1807	-2167
Cis-platine	-1825	-1825	-1825
Impureté-2	-1990	-1990	-1990

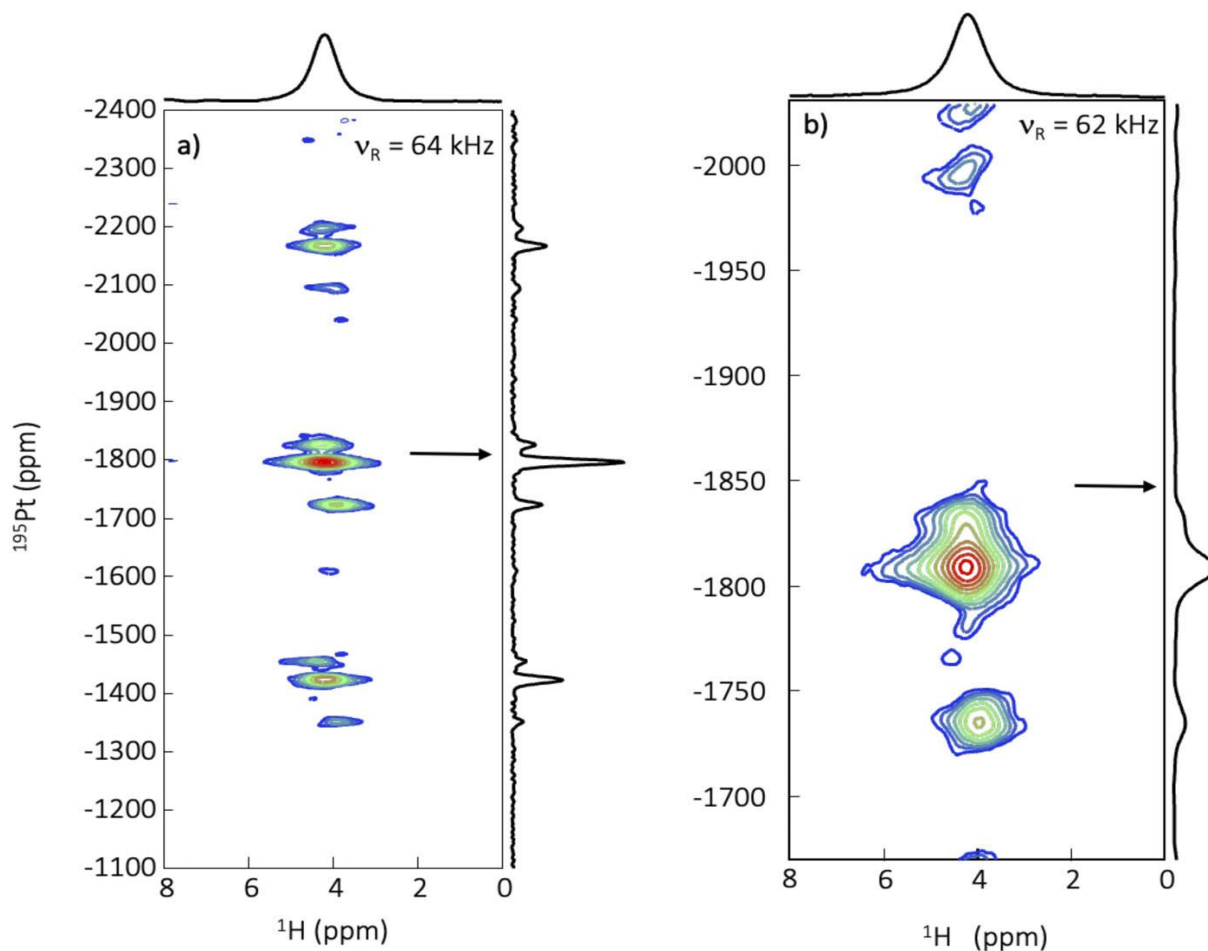


Figure 3-20. Spectres 2D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{195}\text{Pt}\}$ d'un mélange vieilli de trans- et cis-platine enregistrés à $B_0 = 18.8$ T avec (a) $\nu_R = 64$ kHz, $\delta_{\text{off}} = -1810$ ppm (indiqué par une flèche), $SW_1 = 4\nu_R$, et $\tau_{\text{RD}} = 10$ s et (b) $\nu_R = 62$ kHz, $\delta_{\text{off}} = -1850$ ppm (indiqué par une flèche), $SW_1 = \nu_R$, et $\tau_{\text{RD}} = 16$ s.

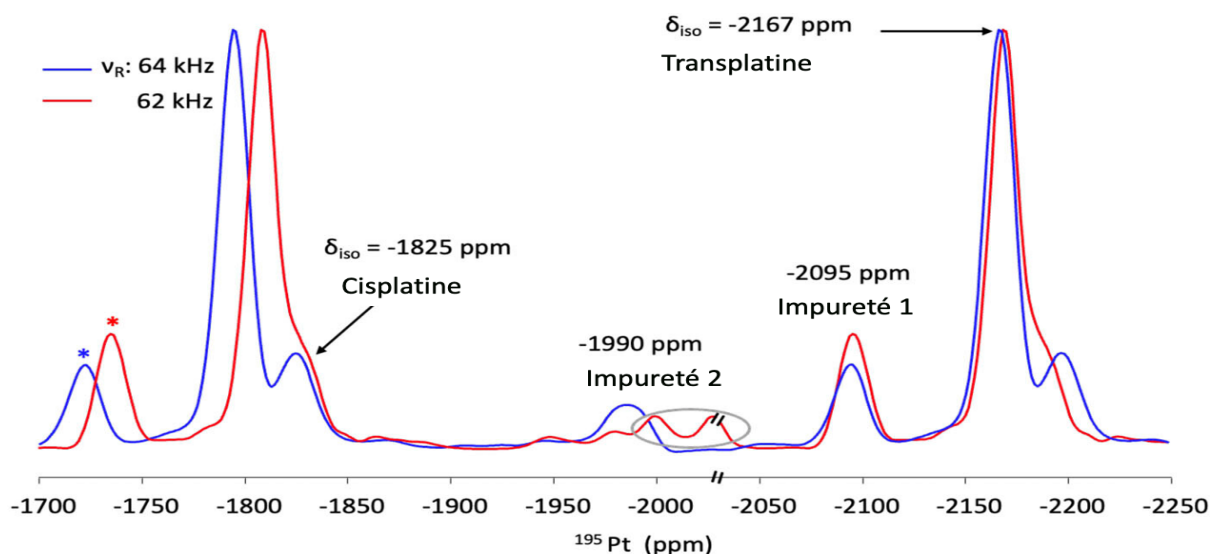


Figure 3-21. Colonnes 1D à $\delta_{1H} = 4$ ppm dupliquées sur $2\nu_R$ des spectres 2D T-HMQC $^1H\{-^{195}Pt\}$ présentés dans les figures 3-18a et 3-20b d'un mélange vieilli de cis- et trans-platine enregistré à $B_0 = 18,8$ T avec respectivement $\nu_R = 64$ et 62 kHz et $\delta_{off} = -1810$ ou -1850 ppm. Les bandes centrales sont identifiées par leur déplacement chimique isotrope, et le symbole * désigne les bandes de rotation.

b. ^{14}N

Nous présentons dans cette section les résultats obtenus pour l'histidine. Cet acide aminé comporte trois sites d'azote (voir Figure 3-16). Les figures 3-22a et b montrent les spectres 2D T-HMQC $^1H\{-^{14}N^{1Q}\}$ et $^1H\{-^{14}N^{2Q}\}$ de l'histidine. Les figures 3-22c et e comparent les tranches ^{14}N de ces spectres 2D pour les trois sites d'azote, NH_3^+ , N_t et N_π , qui sont soumis à des interactions quadripolaires similaires, $\{C_Q$ (MHz), $\eta_Q\} = \{1.25, 0.35\}$, $\{1.29, 0.94\}$ et $\{1.56, 0.26\}$ [45]. Il est à noter que dans le cas des spectres $^{14}N^{2Q}$ les fréquences ont été divisées par un facteur de deux suivant F1 et aucun élargissement de la raie n'a été appliqué pour faciliter la comparaison des résonances du spectre $^{14}N^{1Q}$. Malgré le réglage minutieux de l'angle magique et la grande stabilité de la fréquence MAS, les résonances $^{14}N^{2Q}$ sont légèrement plus étroites que celles $^{14}N^{1Q}$. Ce résultat indique que les spectres 2D T-HMQC $^1H\{-^{14}N^{2Q}\}$ bénéficient d'une résolution légèrement améliorée car les transitions $^{14}N^{2Q}$ ne sont pas soumises à l'interaction H_{Q1} .

L'efficacité des expériences T-HMQC $^1H\{-^{14}N^{1Q}\}$ et $^1H\{-^{14}N^{2Q}\}$ a été optimisée en ajustant les paramètres τ_{mix} et ν_1 , comme le montre la figure 3-23. L'expérience $^{14}N^{2Q}$ nécessite un champ rf plus élevé que celle $^{14}N^{1Q}$. Cette différence peut provenir de la contribution de l'Hamiltonien de troisième ordre à la création de cohérences 2Q. En pratique, nous avons utilisé le champ rf

maximum sur le canal ^{14}N compatible avec les spécifications de la sonde. Dans ces conditions, les intensités des signaux expérimentaux des expériences T-HMQC $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ et $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{2\text{Q}}\}$ sont comparables (Figures 3-22c-e), alors que les simulations prévoient des efficacités de transfert plus élevées pour la première technique. La réduction de l'intensité du signal $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ T-HMQC peut provenir de sa plus grande sensibilité aux instabilités de la fréquence MAS et de l'angle magique.

Les profils d'excitation des expériences $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ et $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{2\text{Q}}\}$ présentés respectivement sur les figures 3-22f et 3-22g, correspondent aux profils simulés sur les figures 3-6 et 3-10. Ils présentent un creux pour l'irradiation de la bande centrale. Pour la version $^{14}\text{N}^{1\text{Q}}$, l'intensité maximale est obtenue lors de l'irradiation près des bandes de rotation. Néanmoins, des minima locaux lors de l'irradiation près des bandes de rotation sont détectés car cette condition favorise la création de cohérences $^{14}\text{N}^{2\text{Q}}$ par l'Hamiltonien de troisième ordre. Dans le cas de l'expérience $^{14}\text{N}^{2\text{Q}}$, une intensité maximale est atteinte aux fréquences des bandes de rotation et aux points médians.

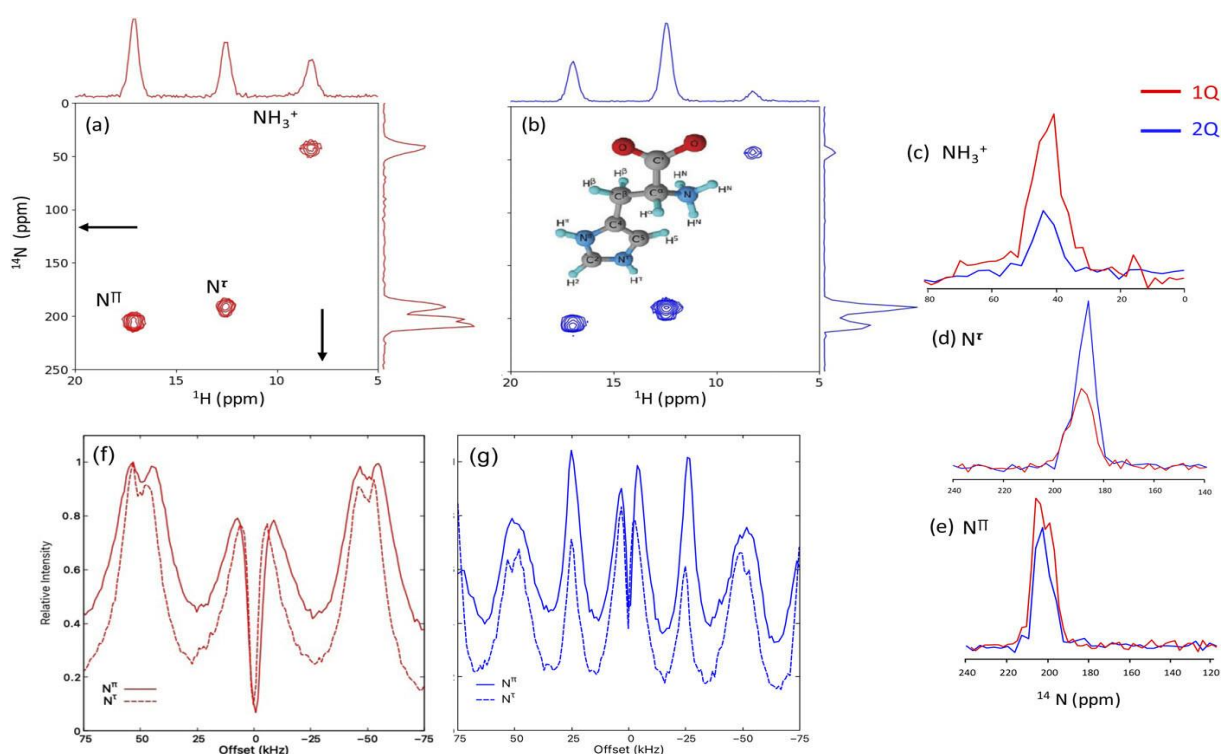


Figure 3-22. Spectres 2D T-HMQC (a) $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ et (b) $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{2\text{Q}}\}$ ainsi que leurs projections sommées ^1H et ^{14}N pour l'histidine à $B_0 = 18.8$ T avec $\nu_R = 50$ kHz et $\tau_{\text{mix}} = 540$ μs . Les fréquences porteuses sont indiquées dans (a) par des flèches. (c)-(e) Colonnes ^{14}N de ces spectres 2D pour les sites (c) NH_3^+ , (d) N_τ et (e) N_π sans apodisation. Pour comparaison, les

fréquences $^{14}\text{N}^{2\text{Q}}$ sont divisées par 2. Efficacité des spectres T-HMQC (f) $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ et (g) $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{2\text{Q}}\}$ en fonction de ν_{off} pour les sites N_π et N_τ .

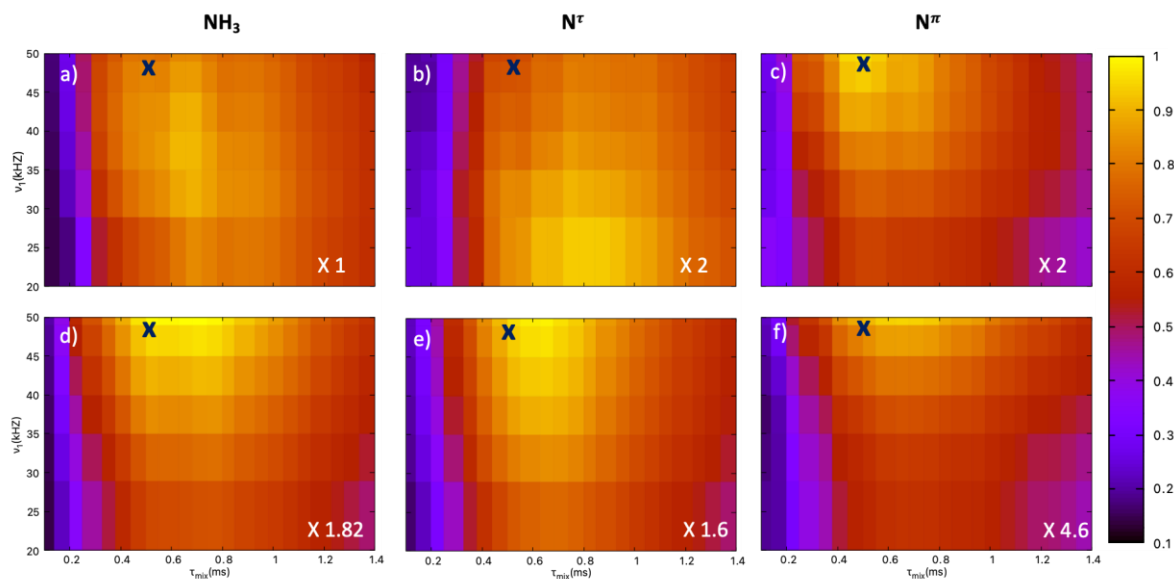


Figure 3-23. Intensités intégrés des signaux expérimentaux des spectres T-HMQC (a-c) $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{1\text{Q}}\}$ et (d-f) $^1\text{H}\{-^{14}\text{N}^{2\text{Q}}\}$ en fonction des paramètres τ_{mix} et ν_1 à $B_0 = 18.8$ T et $\nu_R = 50$ kHz pour les trois sites azotés de l'histidine, (a,d) NH_3^+ , (b,e) N^τ et (c,f) N^π . Les intensités intégrées sont normalisées par rapport à la plus grande dans (a) et les facteurs d'échelle sont indiqués sur les figures. Les fréquences de la porteuse correspondent à la position indiquée sur la figure 22a. Les expériences de la figure 22 ont été réalisées avec les valeurs indiquées par une croix « x » ($\nu_1 \approx 50$ kHz, $\tau_{\text{mix}} = 540$ μs).

c. ^{35}Cl

La figure 3-24 présente les spectres 2D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{35}\text{Cl}^{1\text{Q}+3\text{Q}}\}$ de l'histidine, qui contient une seule espèce ^{35}Cl avec $C_Q = 1,95$ MHz et $\eta_Q = 0,66$ [30]. Le cyclage à deux phases de l'impulsion TRAPDOR sélectionne les cohérences 1Q-CT, 1Q-ST et 3Q pendant la période t_1 [46]. Ces transitions peuvent être distinguées en changeant l'écart en fréquence puisque le changement des fréquences de résonance avec l'écart en fréquence, ν_{off} , est quatre fois plus grand que pour les cohérences 3Q que 1Q. Cet effet provient de la procédure States-TPPI utilisée pour la détection en quadrature dans la dimension F_1 , qui utilise un changement de phase de 90° correspondant à une rotation effective de $270^\circ = -90^\circ$ pour la cohérence 3Q dans le cadre tournant et donc à un décalage qui est négatif de $-\nu_{\text{off}}$. Par conséquent, les effets combinés font que la position de la cohérence 3Q est décalée de $4\nu_{\text{off}}$.

La figure 3-25 compare des spectres 1D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{35}\text{Cl}^{1\text{Q}+3\text{Q}}\}$ enregistrés avec le même temps d'expérience et $\tau_{\text{mix}} \approx 900 \mu\text{s}$. En accord avec les simulations, les résonances 1Q-CT et 3Q présentent des intensités similaires. Théoriquement, ces intensités devraient être deux fois plus faibles que celles de 1Q-ST (Figure 3-14(b)). Cependant, elles présentent toutes des intensités expérimentales similaires car l'intensité de la résonance 1Q-ST dépend fortement du réglage de l'angle magique.

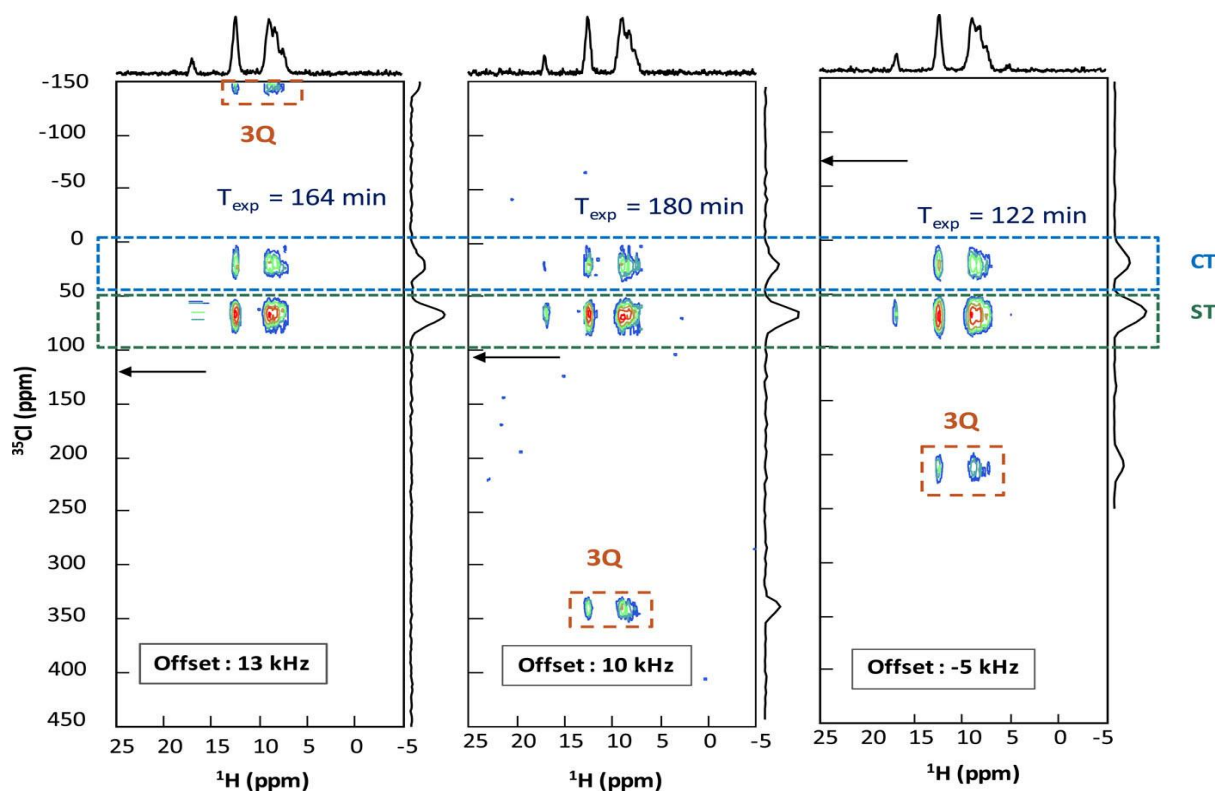


Figure 3-24. Spectres 2D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{35}\text{Cl}^{1\text{Q}+3\text{Q}}\}$ de l'histidine à $B_0 = 18.8 \text{ T}$ avec $\nu_R = 50 \text{ kHz}$. La position de la porteuse pour le canal ^{35}Cl est indiquées par des flèches ($\nu_{\text{off}} = 13, 10,$ et -5 kHz). Ces spectres ont été enregistrés respectivement avec $N_1 = 77, 84,$ et 57 .

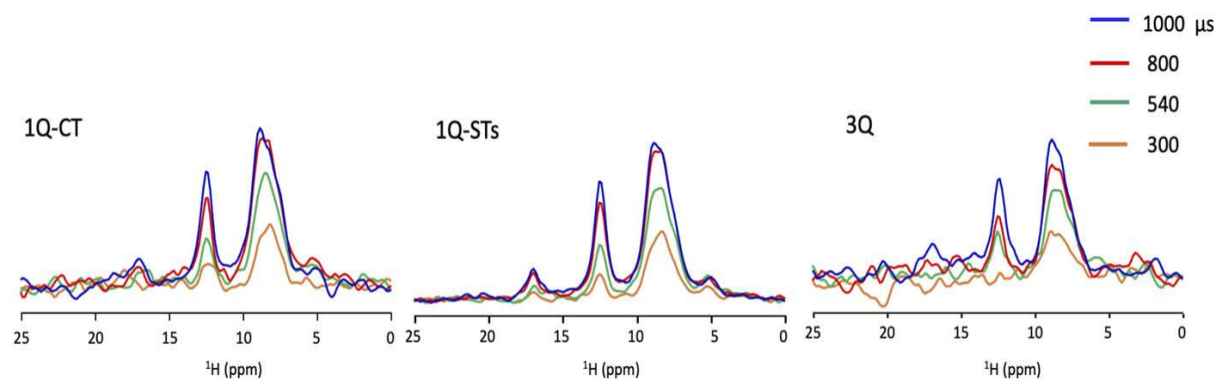


Figure 3-25. Spectres 1D T-HMQC $^1\text{H}\{-^{35}\text{Cl}^{1\text{Q}+3\text{Q}}\}$ de l'histidine à $B_0 = 18,8 \text{ T}$ avec $\nu_R = 50 \text{ kHz}$ et $\nu_{\text{off}} = -5 \text{ kHz}$ enregistrés avec $\tau_{\text{mix}} = 300, 500, 800$ et $1000 \mu\text{s}$ (voir la légende).

6. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons décrit la séquence $^1\text{H}\{-I\}$ T-HMQC, qui permet la détection dans les conditions MAS des noyaux qui sont soumis à de grandes interactions anisotropes. La séquence est très simple puisqu'elle n'utilise que quatre impulsions : deux sur chaque canal. Afin d'avoir une meilleure résolution ^1H et d'augmenter la valeur de T_2' , il est nécessaire d'utiliser des fréquences MAS très élevées. Nous avons démontré son efficacité dans trois cas : soit pour des noyaux de spin-1/2, tels que le platine-195, soumis à une très grande anisotropie de déplacement chimique, soit pour des noyaux quadripolaires de spin-1 (^{14}N) ou 3/2 (^{35}Cl). Comme le signal est lié à un écho de spin sur le canal du proton, nous recommandons fortement de mesurer initialement la valeur de T_2' de ce noyau. Une deuxième recommandation est de commencer l'optimisation expérimentale avec un champ rf élevé sur le canal I . En effet, le champ rf élevé diminue le temps de mélange, limitant ainsi les pertes dues aux interactions $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$.

Dans le cas des noyaux quadripolaires, nous avons montré que les différentes cohérences hétéro-nucléaires des noyaux quadripolaires se développent simultanément. Cette caractéristique permet l'acquisition indirecte de ces transitions en utilisant la même séquence d'impulsion. Par rapport aux méthodes D -HMQC plus conventionnelles, la résolution est améliorée avec T-HMQC en sélectionnant pendant la période t_1 le niveau 2Q pour ^{14}N ($I = 1$) ou 3Q pour les noyaux de spins 3/2 (par exemple ^{35}Cl). Dans ces deux cas, cette méthode est robuste d'un point de vue expérimental, car (i) elle ne nécessite pas de spécification STMAS, et (ii) elle n'introduit pas de bruit en t_1 , puisque les impulsions TRAPDOR qui créent le recouplage sont situées sur le canal indirect.

Dans le cas des noyaux de spin-1/2 soumis à une grande anisotropie de déplacement chimique, de nombreuses bandes de rotation existent. L'acquisition de deux spectres T-HMQC avec deux vitesses de rotation différentes permet de déterminer les déplacements chimiques réels. Pour cela, nous recommandons d'utiliser une expérience synchronisée avec la rotation de l'échantillon, ce qui simplifie le spectre. De plus, dans le cas du noyau de spin-1/2, nous avons montré également comment l'utilisation d'un échantillonnage non-uniforme adapté permet d'enregistrer des spectres 2D avec un rapport signal/bruit élevé en seulement quelques heures.

Nous avons ainsi introduit une méthode efficace pour la détection indirecte des noyaux ^{14}N via des noyaux de spin-1/2. Néanmoins, faute de temps, nous n'avons pas encore pu l'appliquer pour l'observation des noyaux ^{14}N dans les couches minces de LiPON. Ces matériaux ne

contiennent pas de proton mais cette technique pourrait être utilisée pour la détection des noyaux ^{14}N via les noyaux ^{31}P ou ^7Li . Dans le cas du phosphore-31, une difficulté est la lente relaxation longitudinale, tandis que pour le cas du ^7Li , la forte mobilité des ions Li^+ moyenne les couplages dipolaires. La détection des noyaux ^{14}N via l'isotope ^7Li pourra donc nécessiter des expériences T-HMQC à basse température.

Références

- [1] K. T. Mueller, B. Q. Sun, G. C. Chingas, J. W. Zwanziger, T. Terao, et A. Pines, « Dynamic-angle spinning of quadrupolar nuclei », *J. Magn. Reson.*, vol. 213, n° 2, p. 298-315, déc. 2011, doi: 10.1016/j.jmr.2011.08.034.
- [2] A. Medek, J. S. Harwood, et L. Frydman, « Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR: A New Method for the Study of Quadrupolar Nuclei in Solids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, n° 51, p. 12779-12787, déc. 1995, doi: 10.1021/ja00156a015.
- [3] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, et A. R. Grimmer, « Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, n° 15, p. 4889-4893, juill. 1980, doi: 10.1021/ja00535a008.
- [4] R. Dupree, « Double Rotation NMR », in *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, R. K. Harris, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011, p. emrstm1203. doi: 10.1002/9780470034590.emrstm1203.
- [5] Y. Wu, « Double Rotation », in *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, R. K. Harris, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007, p. emrstm0135. doi: 10.1002/9780470034590.emrstm0135.
- [6] B. F. Chmelka et J. W. Zwanziger, « Solid-State NMR Line Narrowing Methods for Quadrupolar Nuclei: Double Rotation and Dynamic-Angle Spinning », in *Solid-State NMR IV Methods and Applications of Solid-State NMR*, vol. 33, B. Blümich, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994, p. 79-124. doi: 10.1007/978-3-642-79127-7_2.
- [7] Z. Gan, « Satellite transition magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of half-integer quadrupolar nuclei », *J. Chem. Phys.*, vol. 114, n° 24, p. 10845-10853, juin 2001, doi: 10.1063/1.1374958.
- [8] J.-P. Amoureux, C. Huguenard, F. Engelke, et F. Taulelle, « Unified representation of MQMAS and STMAS NMR of half-integer quadrupolar nuclei », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 356, n° 5-6, p. 497-504, avr. 2002, doi: 10.1016/S0009-2614(02)00398-6.

- [9] S. E. Ashbrook et S. Seddon, « New Methods and Applications in Solid-State NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 44, p. 15440-15456, nov. 2014, doi: 10.1021/ja504734p.
- [10] S. E. Ashbrook, « Recent advances in solid-state NMR spectroscopy of quadrupolar nuclei », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 32, p. 6892, 2009, doi: 10.1039/b907183k.
- [11] J.-P. Amoureux, « High-resolution solid-state NMR for spin: the multi-quantum transitions method », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 2, n° 1-2, p. 83-88, avr. 1993, doi: 10.1016/0926-2040(93)90066-V.
- [12] L. Frydman et J. S. Harwood, « Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, n° 19, p. 5367-5368, mai 1995, doi: 10.1021/ja00124a023.
- [13] P. K. Madhu, A. Goldbourt, L. Frydman, et S. Vega, « Sensitivity enhancement of the MQMAS NMR experiment by fast amplitude modulation of the pulses », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 307, n° 1-2, p. 41-47, juin 1999, doi: 10.1016/S0009-2614(99)00446-7.
- [14] Z. Gan et H.-T. Kwak, « Enhancing MQMAS sensitivity using signals from multiple coherence transfer pathways », *J. Magn. Reson.*, vol. 168, n° 2, p. 346-351, juin 2004, doi: 10.1016/j.jmr.2004.03.021.
- [15] N. Malicki, L. Mafra, A.-A. Quoineaud, J. Rocha, F. Thibault-Starzyk, et C. Fernandez, « Multiplex MQMAS NMR of quadrupolar nuclei », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 28, n° 1, p. 13-21, juill. 2005, doi: 10.1016/j.ssnmr.2005.02.007.
- [16] A. P. M. Kentgens et R. Verhagen, « Advantages of double frequency sweeps in static, MAS and MQMAS NMR of spin $I=3/2$ nuclei », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 300, n° 3-4, p. 435-443, févr. 1999, doi: 10.1016/S0009-2614(98)01402-X.
- [17] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, et S. Steuernagel, « ZFiltering in MQMAS NMR », *J. Magn. Reson. A*, vol. 123, n° 1, p. 116-118, nov. 1996, doi: 10.1006/jmra.1996.0221.
- [18] Z. Gan, « Isotropic NMR Spectra of Half-Integer Quadrupolar Nuclei Using Satellite Transitions and Magic-Angle Spinning », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, n° 13, p. 3242-3243, avr. 2000, doi: 10.1021/ja9939791.

- [19] S. Ashbrook, « High-resolution NMR of quadrupolar nuclei in solids: the satellite-transition magic angle spinning (STMAS) experiment », *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 45, n° 1-2, p. 53-108, sept. 2004, doi: 10.1016/j.pnmrs.2004.04.002.
- [20] J. A. Jarvis, I. M. Haies, P. T. F. Williamson, et M. Carravetta, « An efficient NMR method for the characterisation of ^{14}N sites through indirect ^{13}C detection », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 20, p. 7613, 2013, doi: 10.1039/c3cp50787d.
- [21] J. A. Jarvis *et al.*, « Measurement of ^{14}N quadrupole couplings in biomolecular solids using indirect-detection ^{14}N solid-state NMR with DNP », *Chem. Commun.*, vol. 53, n° 89, p. 12116-12119, 2017, doi: 10.1039/C7CC03462H.
- [22] J. A. Jarvis *et al.*, « Quantitative analysis of ^{14}N quadrupolar coupling using ^1H detected ^{14}N solid-state NMR », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, n° 11, p. 5941-5949, 2019, doi: 10.1039/C8CP06276E.
- [23] I. Hung, P. Gor'kov, et Z. Gan, « Efficient and sideband-free ^1H -detected ^{14}N magic-angle spinning NMR », *J. Chem. Phys.*, vol. 151, n° 15, p. 154202, oct. 2019, doi: 10.1063/1.5126599.
- [24] S. E. Ashbrook et S. Wimperis, « Satellite-Transition MAS NMR of Spin $I=3/2$, $5/2$, $7/2$, and $9/2$ Nuclei: Sensitivity, Resolution, and Practical Implementation », *J. Magn. Reson.*, vol. 156, n° 2, p. 269-281, juin 2002, doi: 10.1006/jmre.2002.2557.
- [25] R. Bayzou, J. Trébosc, I. Hung, Z. Gan, O. Lafon, et J.-P. Amoureux, « Indirect NMR detection via proton of nuclei subject to large anisotropic interactions, such as ^{14}N , ^{195}Pt , and ^{35}Cl , using the T-HMQC sequence », *J. Chem. Phys.*, vol. 156, n° 6, p. 064202, févr. 2022, doi: 10.1063/5.0082700.
- [26] M. Bak, J. T. Rasmussen, et N. C. Nielsen, « SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy », *J. Magn. Reson.*, vol. 147, n° 2, p. 296-330, déc. 2000, doi: 10.1006/jmre.2000.2179.
- [27] M. Bak et N. C. Nielsen, « REPULSION, A Novel Approach to Efficient Powder Averaging in Solid-State NMR », *J. Magn. Reson.*, vol. 125, n° 1, p. 132-139, mars 1997, doi: 10.1006/jmre.1996.1087.
- [28] S. R. Rabbani, D. T. Edmonds, P. Gosling, et M. H. Palmer, « Measurement of the ^{14}N quadrupole coupling constants in glycine, diglycine, triglycine, and tetraglycine and a

comparison with calculation », *J. Magn. Reson.* 1969, vol. 72, n° 2, p. 230-237, avr. 1987, doi: 10.1016/0022-2364(87)90285-X.

[29] R. E. Stark, R. A. Haberkorn, et R. G. Griffin, « ^{14}N NMR determination of NH bond lengths in solids », *J. Chem. Phys.*, vol. 68, n° 4, p. 1996-1997, févr. 1978, doi: 10.1063/1.435879.

[30] A. Venkatesh, M. P. Hanrahan, et A. J. Rossini, « Proton detection of MAS solid-state NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 84, p. 171-181, juill. 2017, doi: 10.1016/j.ssnmr.2017.03.005.

[31] X. Lu *et al.*, « Observation of proximities between spin-1/2 and quadrupolar nuclei: Which heteronuclear dipolar recoupling method is preferable? », *J. Chem. Phys.*, vol. 137, n° 14, p. 144201, oct. 2012, doi: 10.1063/1.4753987.

[32] K. Mao, J. W. Wiench, V. S.-Y. Lin, et M. Pruski, « Indirectly detected through-bond chemical shift correlation NMR spectroscopy in solids under fast MAS: Studies of organic–inorganic hybrid materials », *J. Magn. Reson.*, vol. 196, n° 1, p. 92-95, janv. 2009, doi: 10.1016/j.jmr.2008.10.010.

[33] « M. Peyrone, *Ann. Chem. Pharm.*, 1845, 51, 1. »

[34] B. Rosenberg, L. Van Camp, et T. Krigas, « Inhibition of Cell Division in *Escherichia coli* by Electrolysis Products from a Platinum Electrode », *Nature*, vol. 205, n° 4972, p. 698-699, févr. 1965, doi: 10.1038/205698a0.

[35] B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Trosko, et V. H. Mansour, « Platinum Compounds: a New Class of Potent Antitumour Agents », *Nature*, vol. 222, n° 5191, p. 385-386, avr. 1969, doi: 10.1038/222385a0.

[36] G. Chu, « Cellular responses to cisplatin. The roles of DNA-binding proteins and DNA repair. », *J. Biol. Chem.*, vol. 269, n° 2, p. 787-790, janv. 1994, doi: 10.1016/S0021-9258(17)42175-2.

[37] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, et P. Granger, « NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts(IUPAC Recommendations 2001) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 73, n° 11, p. 1795-1818, janv. 2001, doi: 10.1351/pac200173111795.

- [38] A. Sasaki, J. Trébosc, et J.-P. Amoureux, « Accelerating the acquisition of high-resolution quadrupolar MQ/ST-HETCOR 2D spectra under fast MAS via ^1H detection and through-space population transfers », *J. Magn. Reson.*, vol. 333, p. 107093, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jmr.2021.107093.
- [39] A. J. Rossini, M. P. Hanrahan, et M. Thuo, « Rapid acquisition of wideline MAS solid-state NMR spectra with fast MAS, proton detection, and dipolar HMQC pulse sequences », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 36, p. 25284-25295, 2016, doi: 10.1039/C6CP04279A.
- [40] M. Pons, M. Feliz, et E. Giralt, « Steady-state dqf-cosy spectra using a variable relaxation delay », *J. Magn. Reson. 1969*, vol. 78, n° 2, p. 314-320, juin 1988, doi: 10.1016/0022-2364(88)90275-2.
- [41] F. A. Perras et M. Pruski, « Reducing t_1 noise through rapid scanning », *J. Magn. Reson.*, vol. 298, p. 31-34, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jmr.2018.11.008.
- [42] D. Marion, M. Ikura, R. Tschudin, et A. Bax, « Rapid recording of 2D NMR spectra without phase cycling. Application to the study of hydrogen exchange in proteins », *J. Magn. Reson. 1969*, vol. 85, n° 2, p. 393-399, nov. 1989, doi: 10.1016/0022-2364(89)90152-2.
- [43] A. G. M. Rankin, J. Trébosc, P. Paluch, O. Lafon, et J.-P. Amoureux, « Evaluation of excitation schemes for indirect detection of ^{14}N via solid-state HMQC NMR experiments », *J. Magn. Reson.*, vol. 303, p. 28-41, juin 2019, doi: 10.1016/j.jmr.2019.04.004.
- [44] D. Corinti *et al.*, « Hydrolysis of cis- and transplatin: structure and reactivity of the aqua complexes in a solvent free environment », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 26, p. 15877-15884, 2017, doi: 10.1039/C7RA01182B.
- [45] M. J. Hunt et A. L. Mackay, « Deuterium and nitrogen pure quadrupole resonance in amino acids. II », *J. Magn. Reson. 1969*, vol. 22, n° 2, p. 295-301, mai 1976, doi: 10.1016/0022-2364(76)90304-8.
- [46] I. Hung et Z. Gan, « High-Resolution NMR of $S = 3/2$ Quadrupole Nuclei by Detection of Double-Quantum Satellite Transitions via Protons », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, n° 12, p. 4734-4740, juin 2020, doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c01236.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion

Au cours de ma thèse, deux objectifs avaient été définis. Le premier était d'étudier l'influence du débit de dépôt sur la structure à l'échelle atomique des couches minces de LiPON. Le deuxième était de caractériser par RMN des solides les modifications structurales dues à l'ajout d'un second oxyde formateur (SiO_2) afin de comprendre pourquoi cette modification de la composition chimique permettait d'augmenter la conductivité ionique. Les données de RMN des solides obtenues sur les couches minces de LiPON et LiSiPON ont notamment permis de confirmer le modèle structural proposé récemment pour les couches minces de LiPON. Ce modèle postule l'existence de quatre environnements locaux principaux pour les atomes de phosphore :

- deux non-nitrurés, les ions phosphate Q_0^0 et pyrophosphate Q_0^1 ,
- deux nitrurés, dont des atomes de phosphore isolé, Q_1^0 , lié à un azote apical (N_a) et des paires d'atomes de phosphore, Q_1^1 , liés par un azote pontant (N_d).

La présence de ces quatre sites phosphore a été confirmée par l'acquisition de spectres RMN 1D ^{31}P pour différents débits d'azote mais également d'expériences avancées, tels que des spectres RMN 1D ^{31}P filtrés DQ permettant de sonder les proximités ^{31}P - ^{31}P et TRAPDOR $^{31}\text{P}\{^{14}\text{N}\}$ permettant d'identifier les sites ^{31}P proches des noyaux ^{14}N . La spectroscopie RMN n'indique pas la présence d'azote lié à trois atomes de phosphore.

Les mesures RMN montrent également que la proportion de sites P nitrurés et notamment la quantité de site Q_1^1 augmentent lorsque le débit d'azote augmente, tandis que la fraction molaire de sites pyrophosphate diminue. Le remplacement des oxygènes par des azotes et l'augmentation de la fraction d'azote pontant par rapport aux azotes apicaux conduit à une diminution de la coordinence des ions Li^+ et à une augmentation de leur mobilité, comme le montre la RMN des noyaux ^7Li . Cet accroissement de la mobilité des ions Li^+ est responsable de l'augmentation de la conduction ionique.

Pour les LiSiPON, l'ajout de silicates comme second oxyde formateur conduit à l'absence de sites Q_1^0 et donc d'azote apical. Seuls des azotes pontant sont présents dans ces couches minces. Comme ils interagissent moins fortement avec les ions Li^+ que les azotes apicaux, les ions Li^+ sont plus mobiles dans les couches minces de LiSiPON que dans celles de LiPON. Cette augmentation de mobilité des ions Li^+ explique l'accroissement de la conductivité ionique due à l'ajout d'ions silicate.

Au cours de cette thèse, nous avons également évalué les performances de la séquence T-HMQC pour la détection indirecte des noyaux soumis à des fortes interactions anisotropes via les noyaux soumis à des interactions anisotropes plus faibles. L'objectif initial était de développer une séquence permettant de la détection des noyaux ^{14}N des couches minces de LiPON via les isotopes ^{31}P ou ^7Li . Si nous n'avons pas pu réaliser ces expériences sur les LiPON, nous avons démontré que l'expérience T-HMQC permet la détection des noyaux de spin-1/2, tels que ^{195}Pt , soumis à des anisotropies de déplacement chimique

élevé. Nous avons démontré que cette séquence peut être appliquée pour la détection indirecte via les protons des cohérences double-quantum entre les niveaux d'énergie $m_I = +1$ et -1 des noyaux ^{14}N dans les molécules organiques, telles que la L-histidine·HCl·H₂O. Par rapport à la détection des cohérences simple-quantum ^{14}N élargies par l'interaction quadripolaire au premier ordre, celle des cohérences double-quantum offre une efficacité comparable mais offre une plus grande robustesse au réglage de l'angle magique et aux instabilités de la rotation de l'échantillon. Nous avons également montré que la séquence T-HMQC permet la détection indirecte via les protons des cohérences triple-quantum entre les niveaux d'énergie $m_I = +3/2$ et $-3/2$ des noyaux ^{35}Cl de la L-histidine·HCl·H₂O. La détection de ces cohérences triple-quantum permet un accroissement de la résolution spectrale par rapport à celle des cohérences simple-quantum, tout en offrant une plus grande robustesse au réglage de l'angle magique et aux instabilités de la rotation de l'échantillon que la détection des cohérences double-quantum des noyaux ^{35}Cl .

Perspectives

Quelques-unes des perspectives ouvertes par ce travail de thèse sont discutées dans cette section.

- Les informations sur les sites phosphore et azote obtenues par spectroscopie RMN des solides doivent être confrontées aux données XPS à différentes profondeurs sous la surface des couches minces de LiPON. Il s'agit notamment de confirmer l'absence d'atomes d'azote lié à trois atomes de phosphore dans le cœur des couches minces, même si ces sites azote ont été observés proche de la surface des couches minces par XPS.,
- Il serait intéressant d'étudier, notamment par RMN des solides, l'influence du rapport Li/P sur la structure à l'échelle atomique des LiPON et la mobilité des ions Li^+ ,
- Concernant l'étude des LiSiPON, la RMN du ^{29}Si pourrait fournir des informations précieuses, même si la détection de ce noyau dans les solides par RMN est difficile du fait de sa faible abondance naturelle (4,68 %). Dans les derniers mois de ma thèse, j'ai pu enregistrer des spectres RMN MAS 1D ^{29}Si de couches minces de LiSiPO(N) (Figure 1) en abondance naturelle. Ces spectres révèlent une modification de l'environnement local des atomes de Si entre les échantillons de LiSiPO et LiSiPON.
- Comme nous l'avons mentionné plus haut, il serait intéressant d'utiliser les séquences T-HMQC ou TONE-*D*-HMQC [1] pour détecter de façon indirecte les noyaux ^{14}N via les isotopes ^{31}P ou ^7Li dans les couches minces de LiPON et LiSiPON. Néanmoins, la détection via le phosphore-31 se heurte à la lente relaxation longitudinale de cet isotope, tandis que la mobilité des ions Li^+ à température ambiante réduit fortement les couplages dipolaires entre les noyaux ^7Li et ^{14}N . Ainsi, la détection des noyaux ^{14}N via l'isotope ^7Li pourrait nécessiter l'enregistrement d'expériences RMN à basse température dans les conditions MAS.
- L'utilisation de la polarisation dynamique nucléaire (*dynamic nuclear polarization*, DNP, en anglais) pourrait être utile pour détecter la surface des couches minces mais également les noyaux de faible abondance naturelle, tels que ^{15}N (0,37 %), qui du fait de son spin $I = 1/2$, présente des spectres souvent mieux résolus que ceux de l'azote-14, et l'oxygène-17 (0,038 %) qui a un spin $I = 5/2$ est le seul isotope magnétiquement actif de l'oxygène. Ces expériences pourraient dans un premier temps être réalisées sur des couches minces de LiPON imprégnées avec une solution de biradical nitroxyde, ce qui permettrait d'observer sélectivement la surface des couches minces et fournirait des informations complémentaires par rapport aux expériences RMN conventionnelles, qui sondent le cœur des couches minces. Dans un deuxième temps, il serait également intéressant de préparer des couches minces de LiPON dopées avec des ions Gd^{3+} afin d'augmenter par DNP les signaux des noyaux ^{15}N et ^{17}O situés le cœur de la

couche. Cependant, une difficulté est d'incorporer de façon homogène ces ions Gd^{3+} au sein de la couche mince de LiPON lors de la pulvérisation cathodique.

- Il serait également intéressant d'étudier des couches minces contenant d'autres oxydes formateurs que SiO_2 , tels que GeO . L'incorporation de soufre dans les couches minces de LiPON est également une autre voie prometteuse pour augmenter la conductivité ionique de ces électrolytes de microbatterie. Néanmoins, la structure à l'échelle atomique des couches minces de LiGePON et LiPSON reste mal connu. Comme pour les couches minces de LiPON et de LiSiPON, la RMN des solides pourrait apporter des informations structurales précieuses. Ces quelques exemples s'inscrivent dans une démarche de caractérisation des électrolytes solides dans les microbatteries par RMN des solides afin de comprendre les liens entre la composition chimique, la structure et la dynamique à l'échelle atomique et les propriétés, telles que la conductivité ionique. La compréhension de ces relations composition/structures-dynamique/propriétés permettra de faciliter la conception raisonnée d'électrolyte solide de microbatterie avec des performances améliorées par rapport à l'état de l'art.

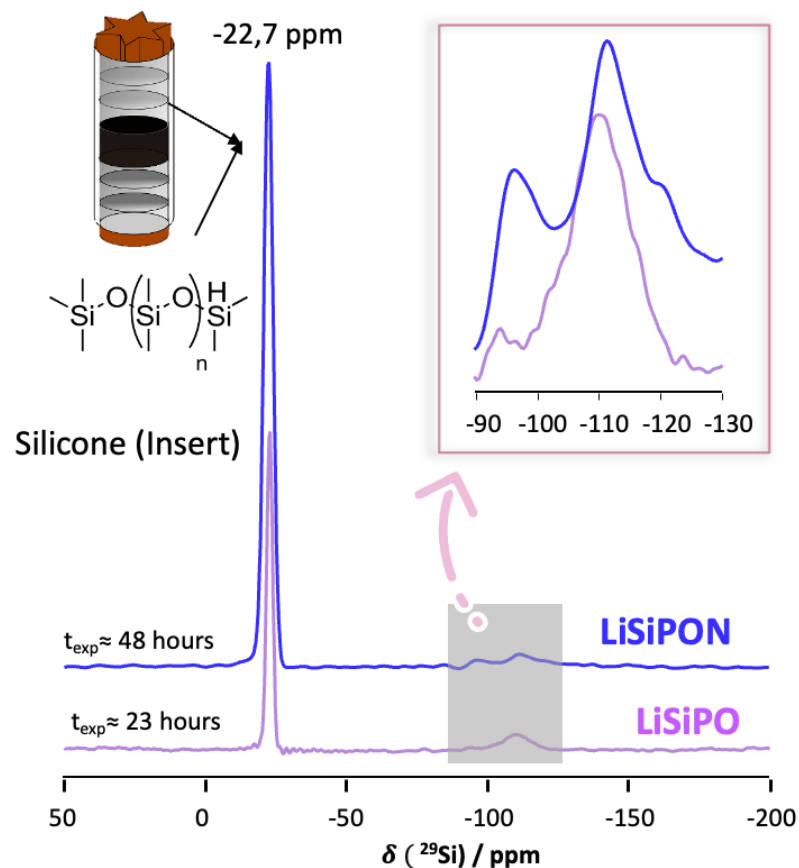


Figure 1. Spectre RMN MAS 1D ^{29}Si de couches minces de LiSiPO(N)2-50. Ces spectres ont été enregistré en utilisant la séquence UDEFT-CpAp [2] $B_0 = 9,4$ T, $\nu_R = 10$ kHz avec un nombre de scan, NS , un temps d'expérience, T_{exp} , (NS, T_{exp}) : LiSiPO 2-50 (4625, 23 h) et LiSiPON 2-50 (9250, 48 h).

- [1] A. Venkatesh, X. Luan, F. A. Perras, I. Hung, W. Huang, et A. J. Rossini, « t_1 -Noise eliminated dipolar heteronuclear multiple-quantum coherence solid-state NMR spectroscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, n° 36, p. 20815-20828, 2020, doi: 10.1039/D0CP03511D.
- [2] N. T. Duong, J. Trébosc, O. Lafon, et J.-P. Amoureux, « Improved sensitivity and quantification for ^{29}Si NMR experiments on solids using UDEFT (Uniform Driven Equilibrium Fourier Transform) », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 100, p. 52-62, août 2019, doi: 10.1016/j.ssnmr.2019.03.007.

ANNEXES

Annexes :

- Topspin PYTHON script to convert from 3Q to 1Q (Julien Trébosc)

This script requires the installation of JTutils module in Topspin (www.github.com/jtrebosc/JTutils)

This script requires the installation of JTutils module in Topspin (www.github.com/jtrebosc/JTutils)

Triple quantum T-HMQC scale can be converted to SQ where chemical shifts (but not QIS) are shown as single quantum by scaling the apparent processing spectral windows by 1/3. After using 1Q regular reference frequencies for processing in Topspin (xfb), one can launch the following script to change the F1 dimension axis to 1Q for chemical shift.

```
# Turns TQ detection into SQ
scale:
# same SFO1 an SF as for 1Q
experiment

# scales the apparent spectral
window by 3

from JTutils import brukerPARIO
as bkIO

curdat = CURDATA()

datst = bkIO.dataset(curdat)

sfo3 =
float(datst.readacqpar("SFO3",
status=True, dimension=1))*1e6

sf =
float(datst.readprocpar("SF",
status=False, dimension=2))*1e6

swh1=
float(datst.readprocpar("SW_p",
status=True, dimension=2))

Qlevel = 3.0

# calculates the new OFFSET
given a reduced spectral window

offset = 1e6*(sfo3 +
0.5*swh1/Qlevel - sf)/sf

# updates the new spectral
window and OFFSET

datst.writeprocpar("OFFSET",
str(offset), status=True,
dimension=2)

datst.writeprocpar("SW_p",
str(swh1/Qlevel), status=True,
dimension=2)

RE(curdat)
```

- **SIMPSON code for efficiency of T -HMQC versus v_{off}/v_R ratio with the selection of ^{35}Cl coherences 1Q (Julien Trébosc)**

```

spinsys {
  channels 1H 35Cl
  nuclei 1H 35Cl
  shift 1 0 0 0 0 0 0 set C360 [expr 1e6/$par(spin_rate)]
  shift 2 -1389 0 0 0 0 0 set nTr [expr int(round
dipole 1 2 -580 0 0 0 ($par(tau)/$C360))]
quadrupole 2 2 1.95e6 0.66 0 0 0 set RF $par(RF)
}

matrix set 1 coherence {{+1 +1}}

par {
  proton_frequency 800e6
  method direct
  crystal_file repl68
  gamma_angles 11
  start_operator I1x
  detect_operator I1p
  variable RF 100000
  variable RFal 100000
  variable tau 1700
  np 1
  spin_rate 62500
  sw spin_rate
  verbose 1000

  pulse $C360 0 0 $RF 0
  store 50
  # calculate incremented recoupling
  propagator
  reset
  store 100
  reset
  pulseid $p180 $RF 0 0 0
  store 11
  # actual pulse sequence
  for {set j 0} {$j < $par(np)} {incr
  j} {
    reset
    prop 100
    prop 50 $nTr
    store 100
  }
  reset
  prop 100
  filter 1
  prop 11
  prop 100
  acq
}

proc pulseseq {} {
  global par
  maxdt 1
  set RF $par(RF)
  set RFal $par(RFal)
  set p90al [expr 250000./$RFal]
  set p180al [expr 500000./$RFal]

  proc main {} {
    global par
  }
}

```



```

foreach X_pulse {" " } {
    set par(X_pulse_type) $X_pulse
    set FileRe_Im_Abs [open
"$par(name)-$par(X_pulse_type)-
Re_Im_Abs.res" w]
    for {set CS -285000} {$CS <= 285000}
{incr CS 2850} {
        set CS_correct [expr $CS -1389]
        set f [fsimpson [list [list
shift_2_iso $CS_correct]]]
        for {set i 1} {$i<=$par(np)}
{incr i} {
            set Sr [findindex $f $i -re]
            set Si [findindex $f $i -im]
            puts $FileRe_Im_Abs "[expr
$CS/1.0e3] [expr $Sr/(1.999998231)]
[expr $Si/(1.9999982)] [expr
sqrt($Sr**2+$Si**2)/(1.9999982)]"
        }
        funload $f
    }
    close $FileRe_Im_Abs
}
}

```

- **T-HMQC pulse sequence with the selection of two step phase cycling :**

```

; -----
; DESCRIPTION :
; hmqc experiment using TRAPDOR effect
to generate heteronuclear multiple
; quantum correlation spectra
;
;AUTHOR
; Julien TREBOSC
; MODIFICATIONS :
;$COMMENT=HMQC with TRAPDOR on indirect
channel
;$CLASS=Solids
;$DIM=2D
;$TYPE=
;$SUBTYPE=
;$OWNER=Trebosc
; -----
;PARAMETERS:
;ns : 4 * n
;dl : recycle delay
;p11 : RF power level p1/p2
;p13 : RF power level p3
;p1 90 degree pulse @ p11
;p2 180 degree pulse @ p11
;p16 : dipolar recoupling time and 1Q
excitation (actual value in p17)
;p17 : actual dipolar recoupling time
;cnst31 : =MAS spin rate
;cnst0 : factor for second pulse
;cnst25 offset (wrt BF1) for CW
presaturation during d1
;plw25 power for CW presaturation
;FnMODE : States or States-TPPI
;
;ZGOPTNS : 1 decF3 decF2t1 decF2aq TRIG
; 1 : send presaturation pulses on F1
can be replaced with DS=1 or 2
; decF3 : applies decoupling during aq
on F3
; decF2aq : applies decoupling during
aq on F2 (1H)
; decF2t1 : applies decoupling during
t1 on F2 (1H)
;TRIG : use MAS trigger for recoupling
pulse synchronization
# 42 "/root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"

```

```

;*****
*****
1
# 1 "/root/.topspin-BladeEpu/local_acqu/ppDirs/presat.incl" 1
;$COMMENT=presaturation loops
;$CLASS=Solids INCL
;$DIM=
;$TYPE=presaturation
;$SUBTYPE=
;$OWNER=Trebosc
# 8 "/root/.topspin-BladeEpu/local_acqu/ppDirs/presat.incl"
;Presat include file
*****
*
;d20 : delai between Presat pulses (p20)
;p120 : power of Presat pulses (p20)
;l20 : number of Presat pulses (p20)
;p20 : Presat pulses
;ph20 : phase of Presat pulses (p20)
; second presat parameters
;d19 : delay between Presat2 pulses (p21)
;p119 : power of Presat2 pulses (p19)
;l19 : number of Presat2 pulses (p19)
;p19 : Presat2 pulses
;ph19 : phase of Presat2 pulses (p19)
# 38 "/root/.topspin-BladeEpu/local_acqu/ppDirs/presat.incl"
;*****
*****
# 45 "/root/.topspin-BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt" 2
# 50 "/root/.topspin-BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"
;***** DECOUPLING *****
# 59 "/root/.topspin-BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"
# 85 "/root/.topspin-BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"
;"d0=0"
define pulse Tr
"Tr=1s/cnst31"
"cnst0=2.0"
"p2=p1*cnst0"
# 93 "/root/.topspin-BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"
"l17=p16/Tr"
"p17=117*Tr"
define delay Dmin
define loopcounter lmin
define delay delA
define delay delC
define delay delB
define delay dummy
# 105 "/root/.topspin-BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"
"in0=inf1"
# 1 "mc_line 107 file /root/.topspin-BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt exp. def. part of mc cmd. before ze"
; dimension 2D; AQ_mode (F1) States
define delay MCWRK
define delay MCREST
define delay d0orig
"d0orig=d0"

```

```

define loopcounter t1loop
"t1loop=0"
define loopcounter ph1loop
"ph1loop=0"
define loopcounter F1CNT
"F1CNT = min( 2 , td1)"
define loopcounter ST1CNT
"ST1CNT = max( 1 , trunc(td1 / 2))"
"MCREST = 10m - 10m"
"MCWRK = 0.200000*10m"
#          107          "/root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"
1 ze
# 1 "mc_line 107 file /root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt
exp. def. of mc cmd. after ze"
LBLAV, MCWRK
"d0=d0orig + t1loop * in0 "
"phval11 = (ph1loop % 2) * 90"
MCWRK ip11 + phval11
#          108          "/root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"

10u ; fq=cnst10:f3
# 1 "mc_line 110 file /root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt
exp. start label for mc cmd."
2 MCWRK * 2
LBLF1, MCWRK * 2
LBLST1, MCWRK
MCREST
#          111          "/root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"
#          112          "/root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"
983547 d20 p120:f1 \n (p20 ph20^):f1
\n lo to 983547 times l20

#          121          "/root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"

d1
10u p11:f1 p13:f3
(p1 ph1):f1
de
(center (p17 ph11 d0 p17 ph12 ):f3 (p2
ph2):f1 )
#          129          "/root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"
go=2 ph31

# 1 "mc_line 132 file /root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt
exp. mc cmd. in line"
MCWRK wr #0 if #0 zd

"ph1loop+=1 * (1 - kronecker_delta(1 ,
td1) )"
"d0=d0orig + t1loop * in0 "
"phval11 = (ph1loop % 2) * 90"
MCWRK ip11 + phval11
lo to LBLF1 times F1CNT
MCWRK

"t1loop+=1 * (1 - kronecker_delta(1 ,
td1) )"
"d0=d0orig + t1loop * in0 "
"phval11 = (ph1loop % 2) * 90"
MCWRK ip11 + phval11
lo to LBLST1 times ST1CNT
MCWRK

"t1loop=0"
"ph1loop=0"
MCWRK rf #0
lo to LBLAV times tdav
#          133          "/root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"
exit
#          135          "/root/.topspin-
BladeEpu/local_acqu/ppDirs/T-hmqc.jt"
ph2=0

```

```

ph11=0 2                                ph30=0
ph1={0 0}^2^1^3 ; first 90              ; set phases for presat : ph19 and ph20
ph12=0                                    ph19= 0 \n ph20= 0
ph31={0 2}^2^3^1

```

- **T-HMQC pulse sequence with the selection of two step phase cycling :**

The last lines of previous pulse sequence should be modified as follow to select Triple Quantum coherences in the indirect dimension.

```

10m mc #0 to 2 F1PH(caliph(ph11,+30),caldel(d0,+in0))
exit

ph2 = 0
ph11 = (12) 0 2 4 6 8 10
ph1 = {0 0 0 0 0 0}^2^1^3 ; first 90
ph12 = 0
ph31 = {0 2 0 2 0 2}^2^3^1
ph30=0
; set phases for presat : ph19 and ph20
presatPH

```

Racha BAYZOU

Docteur en chimie des matériaux

+33 (7) 67 89 20 51 · Lille - France

Date de naissance : 2 Janvier 1996

Racha.bayzou@gmail.com

 <https://www.linkedin.com/in/rachabayzou/>

EXPÉRIENCES PROFESIONNELLES

2019 - 2022

Doctorant en chimie des matériaux



Unité de catalyse et chimie du solide (UCCS), UMR 8181, France

Projet financé par l'Agence National de Recherche (ANR) (ThinGlass)

Directeurs: Professeur Olivier Lafon et Dr. Frédérique Pourpoint

- J'ai étudié de la structure atomique des films minces amorphes d'oxy-nitride de phosphore de lithium (LiPON) en utilisant la RMN solide afin d'optimiser la conductivité ionique de ces matériaux utilisés comme électrolytes dans les microbatteries. Ces matériaux sont difficiles à caractériser par RMN solide en raison de leur structure amorphe et de faible volume. J'ai acquis des spectres RMN 1D ^7Li et ^{31}P et j'ai également sondé les proximités ^{31}P - ^{31}P et ^{31}P - ^{14}N en utilisant des expériences RMN avancées. Ces expériences de RMN indiquent que l'augmentation de la conductivité ionique pour une teneur en azote élevée est due à l'augmentation du taux d'azote divalent (N_d) dans la structure.
- Détection RMN indirecte de noyaux soumis à des interactions anisotropes élevées par les protons en utilisant la séquence *T*-HMQC :
J'ai analysé, à l'aide de simulations de dynamique de spin et d'expériences RMN sur des composés modèles, l'efficacité et la robustesse de la séquence *T*-HMQC pour la détection indirecte via les protons isotopes ^{195}Pt , ^{14}N , ^{35}Cl et ^{23}Na à hauts champs et hautes fréquences de rotation. Dans le cas de l'isotope ^{35}Cl , j'ai démontré que la sélection des cohérences double- ou triple-quantum pendant la période t_1 améliore la résolution d'un facteur 4 par rapport à la séquence *D*-HMQC.

Stagiaire

2019

Unité de catalyse et chimie du solide (UCCS), UMR 8181, France

(6 mois)

Directrice : Dr. Frédérique Pourpoint

- Étude de la stabilité à la vapeur d'eau des *Metal-organic frameworks* (MOF):
J'ai synthétisé et caractérisé (DRX sur poudre, ATG, MEB, IR, RMN du solide) les MOF UiO-66, UiO-67(NH_2) et MIL-53.



Stagiaire

2018

Unité de catalyse et chimie du solide (UCCS) UMR8181, France

(2 mois)

Directeur : Dr Sylvie Daviero-Minau

- Optimisation de la synthèse hydrothermale de nouvelles phases d'oxydes comme BaFeP_2O_8 et BaFeP_2O_7 pour la première fois par micro-ondes focalisées (Discover) et caractérisation des matériaux par DRX sur poudre.

Stagiaire

2017

Laboratoire de la chimie solide appliquée Rabat

(6 mois)

Directeur : Dr. Ali Boukhari

- Ce projet de fin d'études porte sur la perovskite, qui appartient à la classe des matériaux minéraux ou inorganiques, dont la formule chimique est CaTiO_3 (titanate de calcium).

EDUCATION

Doctorat en chimie des matériaux (2019 - 2022) – Université de Lille

Développement de méthodes RMN à l'état solide pour la caractérisation des électrolytes solides des microbatteries.

Master en chimie des matériaux et de l'énergie pour l'environnement (2017 - 2019) – Université de Lille

La conception et l'étude des matériaux de demain, développés pour les activités de production et de stockage de l'énergie. Étude des concepts de cycle de vie et de recyclage.

Licence en chimie (2014 – 2017)

Spécialisation en chimie pour développer de nouveaux concepts, tels que la synthèse en chimie organique/inorganique et les techniques d'analyse.

LANGUE

Arabe | Maternelle

Français | Bilingue

Anglais | Avancée

Domaines d'expertise

- | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| • RMN du solide | • Couches minces | • Batteries |
| • Relations structure/propriétés | • Caractérisation des matériaux | • Matériaux inorganiques |

Compétences

- | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| • Logiciel Topspin /DMfit | • Analyse de données | • Synthèse des verres |
| • Simulation RMN avec SIMPSPON | • Caractérisation des matériaux | • Synthèse inorganique |
| • DIFFRAC.EVA | • Diamond | • Gnuplot |

Encadrement et enseignement

- 2021: Encadrement d'un étudiant de Master 1 : Proposition du sujet de recherche, entretiens de recrutement, encadrement du stagiaire (formation à la synthèse des verres, correction rapport, présentation orale, évaluation).
- Vulgarisation scientifique (2019-2020) : Animation du stand Xpérium à Lilliad "Verre et RMN" devant un public non expert (étudiants de niveau collège, lycée, licence, grand public,...) en français ou

- Enseignant assistant – Travaux pratique de chimie: 1^{er} année Licence (2020 – 2022)

22 étudiants : Ces enseignements ont nécessité une préparation, une pédagogie lors des séances et des corrections d'exercices, de rapports et de copies d'examen.

PUBLICATIONS

- **R. Bayzou**, J. Trébosc, I.Hung, Z. Gan, O. Lafon, J.-P. Amoureux, Indirect NMR detection via proton of nuclei subject to large anisotropic interactions, such as ¹⁴N, ¹⁹⁵Pt and ³⁵Cl, using the *T*-HMQC sequence, *J. Chem. Phys.* 156 **2022** 064202. <https://doi.org/10.1063/5.0082700>.
- **R. Bayzou**, J. Trébosc, I.Hung, Z. Gan, A.Rankin, O. Lafon, J.-P. Amoureux, Improved resolution for spin - 3/2 isotopes in solids via the indirect NMR detection of triple-quantum coherences using *T*-HMQC sequence. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 122 **2022** 101835 <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2022.101835>.
- A.-K. Landry, **R. Bayzou**, J. Trébosc, F. Pourpoint, O. Lafon, A. Benayad, F. Le cras, B. Pecquenard, R.-B Nuernberg, Unveiling the origin of ionic conductivity on lithium phosphorous oxynitride amorphous electrolytes, (en préparation)
- **R. Bayzou**, R.-B Nuernberg, J. Trébosc, F. Pourpoint, O. Lafon, F. Le cras, B. Pecquenard, On the relationship between atomic-level structure and ionic transport of LiSiPO(N) Thin-film electrolytes for solid bat (en préparation)

POSTERS ET PRÉSENTATIONS

- 2022 - Octobre** Conférence internationale Matériaux 2022 – Lille, France (Présentation et participation à l'organisation du congrès)
Lithium Phosphorus oxynitride glasses for micro-batteries : Structural aspect studied by SSNMR
R. Bayzou, A.-K. Landry, J. Trébosc, F. Pourpoint, O. Lafon, A. Benayad, F. Le Cras, B. Pecquenard, R.-B Nuernberg
- 2022 - Juillet** European Magnetic Resonance Meeting (EUROMAR) – Utrecht, Pays-Bas (Poster)
Lithium Phosphorus oxynitride glasses for micro-batteries : Structural aspect studied by SSNMR
R. Bayzou, A.-K. Landry, J. Trébosc, F. Pourpoint, O. Lafon, A. Benayad, F. Le Cras, B. Pecquenard, R.-B Nuernberg
- 2022 - Juin** Réunion du réseau RMN structurale dans le Bassin parisien – Rennes, France (Présentation)
Lithium Phosphorus oxynitride glasses for micro-batteries : Structural aspect studied by SSNMR
R. Bayzou, A.-K. Landry, J. Trébosc, F. Pourpoint, O. Lafon, A. Benayad, F. Le cras, B. Pecquenard, R.-B Nuernberg
- 2021 - Novembre** Réunion du réseau RMN structurale dans le Bassin parisien – Orsay, France (Présentation)
Indirect NMR detection of nuclei subject to large anisotropic interactions via protons using T-HMQC sequences
R. Bayzou, J. Trébosc, I.Hung, Z. Gan, O. Lafon, J.-P. Amoureux
- European Magnetic Resonance Meeting (EUROMAR) – Virtual meeting (Poster)
Indirect ^1H detection of quadrupolar nuclei using the T-HMQC sequence.
R. Bayzou, J. Trébosc, I.Hung, Z. Gan, O. Lafon, J.-P. Amoureux
- 2021 - Juillet** European Soft Matter Infrastructure (EUSMI) – Virtual meeting (Poster)
Lithium Phosphorus oxynitride glasses for micro-batteries : Structural aspect studied by SSNMR
R. Bayzou, A.-K. Landry, J. Trébosc, F. Pourpoint, O. Lafon, A. Benayad, F. Le cras, B. Pecquenard, R.-B Nuernberg
- 2022 - Juin** Groupement d'Études de Résonance Magnétique (GERM) – Virtuel meeting (Poster)
Indirect ^1H detection of quadrupolar nuclei using the T-HMQC sequence.
R. Bayzou, J. Trébosc, I.Hung, Z. Gan, O. Lafon, J.-P. Amoureux

