



# Etude de couches minces de type $\text{LiNiVO}_4$ utilisables en tant qu'électrode négative dans des microbatteries au lithium

V. Venkatasamy Reddy

## ► To cite this version:

V. Venkatasamy Reddy. Etude de couches minces de type  $\text{LiNiVO}_4$  utilisables en tant qu'électrode négative dans des microbatteries au lithium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2003. Français. NNT: . tel-00003918

**HAL Id: tel-00003918**

**<https://theses.hal.science/tel-00003918>**

Submitted on 5 Dec 2003

**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 BORDEAUX I**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

**Par M. V. Venkatesh REDDY**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

\*\*\*\*\*

**Titre : Étude de couches minces de type  $\text{LiNiVO}_4$  utilisables en tant qu'électrode négative dans des microbatteries au lithium**

\*\*\*\*\*

Soutenue le 31 mars 2003

Après avis de :

<b>MM.</b>	<b>N. BAFFIER</b>	Professeur	<b>Rapporteurs</b>
	<b>J. SARRADIN</b>	Ingénieur de Recherche	

Devant la commission d'examen formée de :

<b>MM.</b>	<b>J. ETOURNEAU</b>	Professeur
	<b>N. BAFFIER</b>	Professeur
	<b>J. SARRADIN</b>	Ingénieur de Recherche
<b>Mme</b>	<b>D. GONBEAU</b>	Directeur de Recherche
<b>M.</b>	<b>A. LEVASSEUR</b>	Professeur
<b>Mme</b>	<b>B. PECQUENARD</b>	Maître de Conférences







## SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	1
Bibliographie de l'introduction	5
 <b>Chapitre I : Généralités sur les batteries et les microbatteries au lithium</b>	6
A) Principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique au lithium	7
B) Les électrodes négatives pour les batteries au lithium	8
1- Intérêts et inconvénients du lithium comme électrode négative	8
2- Critères pour avoir une bonne électrode négative	9
3- Les composés d'insertion du carbone	9
4- Les alliages avec le lithium	10
5- Les oxydes mixtes à base d'étain	10
6- Les oxydes mixtes à base de titane	10
7- Les oxydes de métaux de transition de type MO (M = Ni, Co, Fe, Cu)	11
8- Les oxydes de vanadium amorphes	11
a) $\text{MnV}_2\text{O}_{6.96}$	11
b) $\text{RVO}_4$ (R = In, Fe)	12
c) $\text{LiNiVO}_4$	13
C) Les électrodes positives pour les batteries au lithium	14
1- Critères caractérisant une bonne électrode positive	14
2- Quelques matériaux utilisés comme électrode positive dans des batteries au lithium	14
a) Les matériaux d'électrodes positives des batteries au lithium métal	15
b) Les matériaux d'électrodes positives des batteries lithium-ion	16
c) Les nouveaux matériaux	16
D) Les spécificités des microbatteries au lithium	17
1- Nature de l'électrolyte	18
2- Les matériaux de cathodes pour microbatteries	18
3- Les trois principaux types de microbatteries tout solide	18
Bibliographie du chapitre I	21
 <b>Chapitre II : Elaboration des couches minces</b>	24
Introduction	25
A) Les techniques de dépôts	25
1- Les méthodes PVD	25
a) L'évaporation	25

b) La pulvérisation cathodique	26
1- La pulvérisation DC	27
2- La pulvérisation RF	27
3- La pulvérisation RF à cathode magnétron	28
4- La pulvérisation réactive	29
2- Les méthodes CVD	30
3- Les procédés sol-gel	30
4- Les procédés électrochimiques	30
B) Elaboration des couches minces	31
1- Préparation de la cible	31
a) Voie de synthèse choisie pour l'élaboration de $\text{LiNiVO}_4$ massif	31
b) Influence de la texture de $\text{NiO}$	31
c) Influence de la température du traitement thermique sur la formation de $\text{LiNiVO}_4$	32
d) Caractérisation de $\text{LiNiVO}_4$ élaboré à $730^\circ\text{C}$	32
e) Pressage de la cible	35
2- Les substrats	36
3- Conditions de synthèse	37
a) Appareillage	37
b) Réglage de l'atmosphère	38
c) Pulvérisation préalable	38
d) Durées des dépôts en fonction du substrat	38
e) Autopolarisation de la cible	39
4- Etude de la vitesse de dépôt en fonction des paramètres de pulvérisation	40
a) Puissance	41
b) Distance cible-substrat	42
c) Pression totale	44
d) Pression partielle d'oxygène	45
5- Evolution de la composition de la cible	47
a) Observation des cibles	47
b) Analyse par diffraction X	48
c) Discussion	50
Conclusion	51
Bibliographie du chapitre II	52

<b>Chapitre III : Caractérisation chimique et structurale des couches minces</b>	<b>54</b>
Introduction	55
A) Caractérisation chimique des couches brutes	56
1- La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	56
a) Principe de la spectroscopie RBS	56
1- Le facteur cinématique K	57
2- La perte d'énergie $\Delta E$	58
3- L'aire du pic	59
b) Conditions opératoires	60
2- L'analyse par réaction nucléaire (NRA) : dosage du lithium	61
a) Principe de la mesure	61
b) Conditions opératoires	61
3- Estimation des marges d'erreur pour les analyses par RBS et NRA	63
4- Etude de l'influence des paramètres de dépôt sur la composition des couches	64
a) Puissance radiofréquence	64
b) Pression totale	65
c) Distance cible-substrat	66
d) Pression partielle d'oxygène	66
5- La spectroscopie Auger	74
a) Principe de la spectroscopie Auger	74
b) Homogénéité de la composition avec l'épaisseur	75
6- Bilan de l'influence des paramètres de dépôts sur la composition	77
B) Caractérisation structurale des couches brutes	79
1- Microscopie électronique à balayage (MEB)	79
a) Préparation des échantillons et appareillage	79
b) Influence des paramètres de dépôt ( $p_{\text{totale}}$ et $p_{\text{O}_2}$ ) sur la morphologie des couches minces	79
2- Diffraction des rayons X (DRX)	82
a) Appareillage en géométrie $\theta$ - $2\theta$	82
b) Diffraction des rayons X en incidence rasante	84
3- Microscopie électronique à transmission (MET)	86
C) Caractérisation des couches recuites	90
1- Spectroscopie RBS	90
2- Microscopie électronique à balayage	90
a) Influence de la composition	91
b) Influence de la durée de recuit	93
c) Influence de la température de recuit	94



3- Microscopie à force atomique (AFM)	95
4- Diffraction de rayons X	98
a) Couches brutes de $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$	98
b) Couches brutes de $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$	98
1- Dépôts sur silicium	98
2- Dépôts sur acier inoxydable	100
Conclusion	103
Bibliographie du chapitre III	104
 <b>Chapitre IV : Caractérisation électrochimique des couches minces</b>	 107
Introduction	108
A) Généralités concernant l'étude électrochimique	108
1- Le cyclage galvanostatique	108
2- Les caractéristiques d'un générateur électrochimique	110
a) La capacité massique	110
b) L'énergie massique	111
c) La puissance massique	111
3- Les conditions opératoires	111
B) Rappels des principaux résultats concernant l'intercalation électrochimique du lithium dans $\text{LiNiVO}_4$ utilisé en tant qu'anode	113
1- Cas des matériaux massifs	113
2- Cas des couches minces	115
C) Résultats du cyclage galvanostatique effectué sur nos couches minces	115
1- Influence de la fenêtre de potentiel	115
2- Influence de la densité de courant	117
3- Influence de la pression partielle d'oxygène	119
4- Influence de la pression totale	123
5- Influence de la température de recuit	124
D) Compréhension des mécanismes d'oxydo-réduction	128
1- Rappels des résultats des études EXAFS réalisées sur le matériau massif	128
2- Comment un matériau amorphe peut-il intercaler autant de lithium ?	129
E) Pourquoi $\text{LiNiVO}_4$ présente peu d'intérêt en tant que matériau cathodique	132
Conclusion	132
Bibliographie du chapitre IV	134
 <b>Conclusion générale</b>	 136





*Introduction*  
*générale*

A l'heure actuelle, la production et le stockage de l'énergie constituent un sujet majeur auquel s'intéressent les acteurs politiques et socio-économiques de notre société. Suite à une prise de conscience de la nécessité de préserver l'environnement, de nouveaux modes de production de l'énergie sont recherchés sachant que les ressources fossiles ne sont pas inépuisables et que les procédés de retraitement des déchets nucléaires sont soumis à questionnement.

En plus du développement de l'énergie solaire et éolienne, les piles à combustibles et les batteries au lithium constituent de nouvelles alternatives notamment en ce qui concerne le véhicule tout électrique ou hybride afin de limiter l'émission grandissante de gaz à effet de serre issue de la croissance du trafic automobile (traité de Kyoto).

A une tout autre échelle, une forte demande en systèmes électrochimiques rechargeables s'est développée durant la dernière décennie afin d'alimenter en énergie des systèmes miniaturisés dont l'utilisation ne cesse de progresser. Parmi ces nouveaux systèmes figurent notamment les microbatteries dont les premiers développements eurent lieu dans les années 80. Les microbatteries sont élaborées par dépôts successifs du collecteur de courant, de l'électrode positive, de l'électrolyte et de l'électrode négative (très souvent le lithium métallique) [1]. L'épaisseur de ces différentes couches est de l'ordre de quelques microns. Ensuite, intervient la phase d'encapsulation afin de protéger la microbatterie de l'humidité.

De nombreuses études portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces de matériau cathodique ou d'électrolyte solide ont été réalisées au sein de notre groupe de recherche depuis une vingtaine d'années. Ces études ont permis le dépôt d'un brevet en 1988 sur les microbatteries de type  $\text{TiO}_x\text{S}_z$  / verre à base de borates de lithium / lithium [2]. Grâce à un transfert de technologie financé par l'ANVAR, ce brevet est actuellement exploité par notre partenaire industriel, la société HEF qui est capable de produire 300 microbatteries par jour dans sa machine pilote [3]. A l'heure actuelle, aucune microbatterie n'a encore été commercialisée, mais les avancées technologiques récentes laissent entrevoir un champ d'applications étendu quant à l'utilisation prochaine de ces dernières. La principale application envisagée concerne l'intégration de ces microbatteries dans des cartes à puce afin de sécuriser les transactions. Le couplage de ces dernières avec une cellule solaire permettrait d'avoir une source d'énergie autonome capable d'alimenter des microsystèmes nécessitant peu d'énergie. Dans le domaine des biotechnologies, une des applications à l'étude actuellement consisterait à associer ces microbatteries à des microélectrodes afin d'assurer un monitoring du nerf cochléaire en

conditions opératoire lors de chirurgie ORL à la base du crâne de manière à conserver l'intégrité de ce nerf.

Afin de mettre au point les microbatteries de seconde génération, de nombreuses études sont actuellement menées sur des matériaux d'électrode positive à base d'oxydes de métaux de transition [4]. Ces derniers sont potentiellement plus prometteurs que les sulfures en ce sens qu'ils sont plus stables chimiquement, présentent une plus grande facilité de synthèse et ont un potentiel (par rapport au lithium) plus élevé que les sulfures (jusqu'à 5 V au lieu de 2.5 V pour les sulfures).

En ce qui concerne l'électrode négative, l'anode de lithium très utilisée dans les microbatteries pose deux problèmes majeurs : le lithium possède un point de fusion relativement bas (181°C) et surtout une forte réactivité vis à vis de l'air. L'idée consiste donc à remplacer l'anode de lithium par un matériau d'intercalation et ainsi de pouvoir fabriquer une microbatterie lithium-ion. De nombreux vanadates présentant des compositions et des structures différentes ont fait l'objet d'études récentes sous forme massive [5-9]. Les vanadates présentent une forte capacité d'insertion / d'extraction du lithium. Parmi ces matériaux, nous avons choisi en particulier de nous intéresser au composé  $\text{LiNiVO}_4$ . Ce matériau présente la particularité de pouvoir être utilisé soit comme une anode, soit comme une cathode. Lorsqu'il est bien cristallisé, ce matériau est un matériau d'électrode positive présentant un haut potentiel. Lorsqu'il est amorphe (ou après amorphisation lors de cycles charge / décharge), ce composé présente à l'état massif un comportement électrochimique très prometteur en tant qu'anode. En effet, ce matériau présente une capacité très élevée de l'ordre de 800-900 mAh/g à la cinquième décharge quand il est cyclé entre 3 V et 0.02 V. Ce matériau peut intercaler réversiblement jusqu'à 7 ions lithium lorsqu'il est déchargé à un potentiel de 0.2 V. Cependant, bien qu'il puisse intercaler une forte teneur en lithium, son intérêt en tant que matériau massif est limité par une forte chute de capacité au cours des premiers cycles.

La technique de dépôt utilisée au Laboratoire pour préparer les couches minces est la pulvérisation cathodique. Cette technique est particulièrement bien adaptée si l'on envisage l'intégration de nos microbatteries dans des microsystèmes, en ce sens qu'elle satisfait aux exigences de l'industrie microélectronique qui utilise essentiellement des techniques de dépôt PVD (Physical Vapor Deposition). De plus, cette méthode de dépôt conduit souvent à l'obtention de couches minces amorphes qui sont susceptibles de présenter des compositions ou des propriétés différentes de celles habituellement obtenues sous forme massive [10]. Cependant, cette méthode complexe nécessite l'optimisation d'un

nombre important de paramètres tels que la pression totale dans l'enceinte de pulvérisation, la pression partielle d'oxygène, la distance entre la cible et le substrat, la puissance appliquée à la cible ...

L'objectif de cette thèse consiste donc à élaborer par pulvérisation cathodique des couches minces de type  $\text{LiNiVO}_4$  et à effectuer une caractérisation chimique, structurale et électrochimique de ces dernières afin d'établir des corrélations entre la microstructure des couches et leurs propriétés électrochimiques. Ce mémoire se décompose donc en quatre grandes parties :

- la première sera consacrée à quelques rappels concernant le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique au lithium, les principaux types d'anodes étudiés actuellement pour une utilisation dans des batteries lithium-ion en se focalisant en particulier sur les matériaux à base de vanadium, les matériaux d'électrode positive habituellement utilisés sous la forme massive ainsi que les spécificités propres aux microbatteries et les principaux types de microbatteries développées à l'heure actuelle.

- dans une seconde partie, nous nous intéresserons aux différentes techniques CVD ou PVD habituellement utilisées pour préparer les couches minces. Nous détaillerons en particulier les conditions opératoires utilisées pour élaborer nos couches minces par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. Nous étudierons l'influence des différents paramètres de dépôt notamment sur la vitesse de dépôt.

- l'analyse chimique effectuée par spectroscopies RBS et Auger couplée à des analyses par réaction nucléaire ainsi que la caractérisation structurale par diffraction des rayons X, MEB, TEM et AFM des diverses couches minces brutes ou bien traitées thermiquement à différentes températures feront l'objet de la troisième partie.

- Finalement, nous nous intéresserons dans la quatrième partie aux propriétés électrochimiques de ces couches minces en tant qu'électrode négative. Nous rappellerons dans une première étape les principaux résultats concernant l'intercalation électrochimique du lithium dans  $\text{LiNiVO}_4$  massif que nous comparerons à ceux obtenus avec nos couches minces. Puis, nous étudierons l'influence d'un certain nombre de paramètres tels que la pression partielle d'oxygène, la pression totale ou la température de recuit des couches sur les propriétés électrochimiques.

## **Bibliographie de l'introduction**

- [1] J. P. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, G. Meunier, P. Vinatier, *Technique de l'Ingénieur D3*, 342 (1998) 1.
- [2] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, CNRS Patent. WO 9005387, 1988.
- [3] M. Martin, F. Faverjon, *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 572.
- [4] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, B. Wang, *Energy Storage Systems for Electronics* 1 (2000) 453.
- [5] S. Denis, E. Baudrin, F. Orsini, G. Ouvrard, M. Touboul, J. M. Tarascon, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 79.
- [6] Y. Piffard, F. Leroux, D. Guyomard, J. L. Mansot, M. Tournoux, *J. Power Sources* 68 (1997) 698.
- [7] E. Andrukaitis, G. L. Torlone, I. R. Hill, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 651.
- [8] D. Guyomard, C. Sigala, A. L. G. L. Salle, Y. Piffard, *J. Power Sources* 68 (1997) 692.
- [9] S. Denis, E. Baudrin, M. Touboul, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 4099.
- [10] J. C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, *Appl. Surf. Sci.* 173 (2001) 140.





# CHAPITRE I

*Généralités sur les batteries et  
les microbatteries au lithium*

Au cours de la dernière décennie, il s'est produit un fort développement des équipements électroniques portables (téléphones, micro-ordinateurs, caméscopes ...) suscitant une forte demande en nouveaux systèmes rechargeables à haute densité d'énergie. Parmi toute la gamme des batteries existantes, les batteries au lithium sont celles qui offrent les plus fortes énergies massiques et volumiques. Au cours de ces dernières années, les batteries et microbatteries au lithium ont fait l'objet d'intenses recherches tant au niveau académique qu'industriel [1]. La première batterie au lithium a été commercialisée par Sony en 1991 pour équiper des téléphones portables.

### **A) Principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique au lithium**

Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique au lithium est basé sur la conversion d'une énergie chimique en une énergie électrique. Cette conversion a lieu au travers de deux réactions électrochimiques simultanées qui ont lieu respectivement à l'anode et à la cathode et qui mettent en jeu des transferts d'électrons et des modifications chimiques des composés en présence.

Le générateur est donc constitué de 2 électrodes séparées par un électrolyte (figure I.1a). A l'anode, qui est constituée de lithium métallique, se produit à la décharge une libération d'électrons (réaction d'oxydation). Ces électrons sont acheminés par l'intermédiaire d'un collecteur vers le circuit extérieur. Après traversée du circuit, qui en utilise l'énergie, les électrons sont capturés par la cathode (réaction de réduction). Parallèlement, l'anode produit un ion  $\text{Li}^+$  à chaque libération d'électron. Cet ion passe de l'anode vers la cathode par l'électrolyte qui assure la conductivité ionique, et s'intercale dans le réseau hôte (matériau cathodique) pour compenser l'excès de charge négative créée par le transfert électronique. Les phénomènes inverses ont lieu lors de la charge. La réversibilité du système nécessite la réversibilité de la réaction d'intercalation.

Cependant, les batteries au lithium posent quelques problèmes de sécurité liés à la forte réactivité du lithium métallique et à des phénomènes de croissances dendritiques. Une solution récente consiste à remplacer le lithium métallique par un composé intercalant réversiblement des ions  $\text{Li}^+$ , ce qui conduit aux batteries lithium-ion aussi appelées batteries « rocking-chair » (figure I.1b).

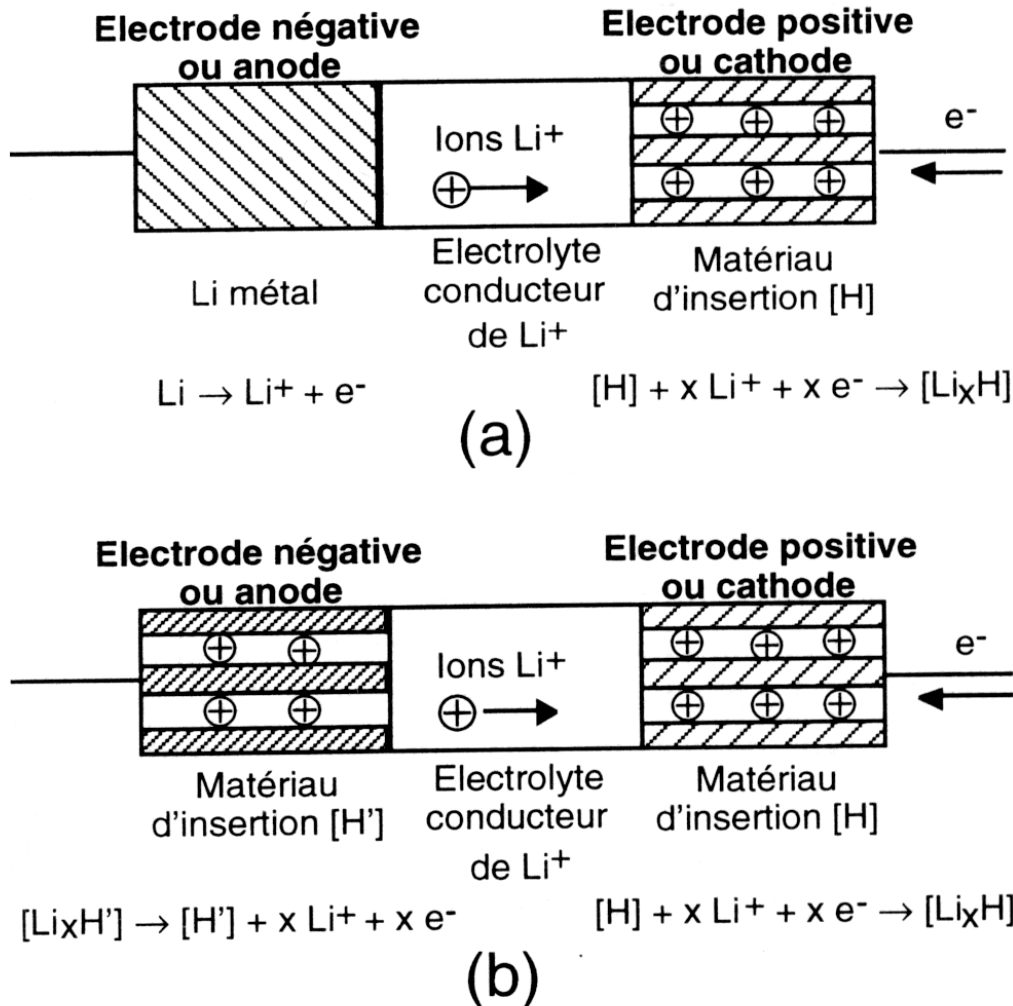


Figure I.1 : Principe de fonctionnement des deux types de batteries au lithium d'après [2]: (a) au lithium métal et (b) aux ions lithium. Cas d'une décharge.

## B) Les électrodes négatives pour les batteries au lithium

### 1- Intérêts et inconvénients du lithium comme électrode négative

Les générateurs électrochimiques utilisant des anodes de métaux alcalins tels que le lithium ont pour principal intérêt d'une part d'accroître les densités d'énergie volumique et massique et d'augmenter la tension du système et la puissance délivrée. Le lithium est le plus simple des métaux alcalins. De par sa configuration électronique et compte tenu de la propension naturelle de tous les atomes à évoluer vers une configuration dont la couche externe est saturée, le lithium a tendance à perdre son électron « célibataire », pour se transformer en ion chargé positivement, ce qui en fait un bon candidat comme matériau d'anode. De plus, il se caractérise par une très forte capacité massique théorique du fait de sa faible masse atomique, c'est-à-dire une forte capacité de stockage d'énergie par unité de masse : un peu plus de 3800 mAh/g. D'autre part, le potentiel standard du lithium, qui est lié

à l'aptitude du métal à perdre un électron est de  $-3.05\text{ V}$  (à  $25^\circ\text{C}$ ) par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Ceci permet de l'associer à de nombreux matériaux d'électrode positive et ainsi d'avoir un générateur qui présente une différence de potentiel de  $2.5$  à  $5\text{ V}$  selon le matériau cathodique utilisé. Cependant, le lithium réagit instantanément avec l'eau, libérant de l'hydrogène et produisant de l'hydroxyde de lithium. Son utilisation ne peut être envisagée qu'en présence d'un électrolyte stable, c'est-à-dire non aqueux. De plus, lorsque le lithium est associé à un électrolyte dans une batterie, il a tendance au fur et à mesure des cycles charge/décharge à former des dendrites qui finissent par induire un court-circuit. Dans les années 90, une solution a consisté à remplacer le lithium métallique par un composé intercalant réversiblement des ions  $\text{Li}^+$  (généralement du carbone plus ou moins bien organisé), ce qui conduit aux batteries dites « rocking-chair » ou batteries lithium-ion dont le principe de fonctionnement est illustré sur la figure I.1b. Ce matériau doit avoir un potentiel le plus bas possible (proche de celui du lithium).

Les recherches actuelles sur les électrodes négatives pour les batteries lithium-ion suivent deux orientations :

- améliorer les caractéristiques électrochimiques des électrodes de carbone en utilisant des moyens chimiques (procédés pyrolytiques) ou physiques (broyage mécanique)
- trouver d'autres matériaux pour se substituer aux électrodes composites à base de carbone.

## **2- Critères pour avoir une bonne électrode négative**

Une bonne électrode négative se définit par les quatre critères suivants:

- une grande capacité réversible à bas potentiel
- une faible chute de capacité après recharge
- une bonne cyclabilité
- une bonne conductivité ionique et électronique

## **3- Les composés d'insertion du carbone**

Les composés d'insertion du carbone ont été les plus étudiés ces dernières années. Les plus performants sont le graphite, les carbones hydrogénés et les carbones durs non graphitisables [3,4]. Les carbones hydrogénés et durs insèrent réversiblement beaucoup plus de lithium que la composition maximale  $\text{LiC}_6$  du graphite, mais présentent une capacité irréversible très importante lors du premier cycle insertion-désinsertion. Le phénomène de stockage de l'énergie varie selon le type de carbone considéré : dans le cas

du graphite, il se produit une insertion réversible de lithium, dans les carbones hydrogénés a lieu une adsorption de lithium au voisinage des atomes d'hydrogène alors que dans les carbones durs, l'adsorption a lieu dans les nanopores. Les capacités de ces matériaux carbonés sont de l'ordre de 340 à 380 mAh/g.

#### **4- Les alliages avec le lithium**

De nombreux éléments donnant un alliage avec le lithium par réaction électrochimique ont été étudiés. Il s'agit en particulier du silicium, de l'arsenic, de l'aluminium, de l'étain, de l'antimoine, du plomb...[5-8]. Les capacités massiques et volumiques qu'il est possible d'obtenir avec ces matériaux sont élevées : de 300 à 2000 mAh/g et 1500 à 2200 mAh/ml. De plus, les potentiels de fonctionnement sont relativement bas, de l'ordre de 0.15 à 0.9 V. Cependant à l'heure actuelle, leur utilisation pour une application particulière n'est pas envisagée du fait d'une très mauvaise tenue en cyclage lors de décharges effectuées à des profondeurs importantes. L'insertion-désinsertion s'accompagne en effet d'une forte variation de volume pouvant aller jusqu'à 250 % dans le cas de  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  [9].

#### **5- Les oxydes mixtes à base d'étain**

En 1996, la société Fuji annonçait la commercialisation d'une batterie aux ions lithium plus performante et moins dangereuse utilisant un oxyde d'étain comme électrode négative. Cette annonce a suscité un vif intérêt pour divers oxydes d'étain tels que  $\text{SnO}$  [10],  $\text{SnO}_2$  [11,12],  $\text{SnSiO}_3$  [13] ou des oxydes composites à base d'étain (TCO) [14,15]... Ces matériaux délivrent des capacités réversibles de l'ordre de 500-600 mAh/g à un potentiel moyen de 0.5 V. La réaction de stockage de l'énergie dans ces matériaux fait schématiquement intervenir deux processus : tout d'abord la réduction de l'étain à l'état métallique  $\text{Sn}^0$  et la formation de  $\text{Li}_2\text{O}$ , puis la formation d'un alliage entre le lithium et l'étain  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  (composition limite). Seul le second processus est réversible et la stabilité en cyclage est améliorée si les nanoparticules d'étain sont réparties dans la matrice de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

#### **6- Les oxydes mixtes à base de titane**

De nombreux oxydes mixtes tels que  $\text{TiO}_2$  [16],  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [17],  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  insèrent réversiblement le lithium à des potentiels de l'ordre de 1.5 V/Li. Ces matériaux présentent une capacité réversible de l'ordre de 100-300 mAh/g relativement faible par rapport aux autres matériaux étudiés.

## 7- Les oxydes de métaux de transition de type MO (M = Ni, Co, Fe, Cu)

Divers oxydes de métaux de transition de type MO avec M = Ni, Co, Fe, Cu ont fait l'objet d'études par le Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides dirigé par J. M. Tarascon [18,19] pour une utilisation en tant qu'anode dans des batteries aux ions lithium. Ces matériaux présentent des capacités massiques élevées de l'ordre de 600-700 mAh/g. Le stockage de l'énergie dans ces matériaux ne se fait pas selon le mécanisme classique d'insertion du lithium. Comme pour les oxydes d'étain  $\text{SnO}_x$ , il se produit une réduction du cation jusqu'à l'état métallique et la formation de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Cependant, la similitude avec les oxydes d'étain s'arrête là puisqu'il n'y a pas de formation d'alliage avec le lithium. Pour que la réaction soit réversible, il faut que les nanoparticules métalliques soient finement dispersées dans la matrice de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Il faut noter que ce nouveau mécanisme de stockage du lithium ne se limite pas aux oxydes divalents. En effet,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$  présentent également une forte capacité.

## 8- Les oxydes de vanadium amorphes

De nombreux oxydes mixtes de vanadium amorphes ont été étudiés pour une utilisation en tant qu'anode :  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{V}_{1-y}\text{O}_z$  (M = Ti, V, Mn, Co, Fe...),  $\text{MnV}_2\text{O}_{6+\delta}$  (M = Fe, Mn, Co) [20,21],  $\text{RVO}_4$  (R = In, Cr, Fe, Al, Y) [22],  $\text{MV}_x\text{O}_y$  (M = Ni, Co, Mn) [23] et  $\text{LiMVO}_4$  (M = Zn, Cd, Co, Ni) [24]. Parmi tous ces matériaux, certains semblent particulièrement intéressants avec des capacités réversibles initiales voisines ou supérieures à 800 mAh/g à des potentiels moyens de l'ordre de 1V. Il s'agit des matériaux suivants :  $\text{MnV}_2\text{O}_{6.96}$ ,  $\text{InVO}_4$ ,  $\text{FeVO}_4$  et  $\text{LiNiVO}_4$ .

### a) $\text{MnV}_2\text{O}_{6.96}$

La capacité réversible décroît au cours des premières dizaines de cycles, puis augmente pour se stabiliser après environ 100 cycles, à des valeurs comprises entre 400 et 800 mAh/g. L'étude par spectroscopies d'absorption X et de perte d'énergie des électrons transmis (EELS) des composés  $\text{Li}_x\text{MnV}_2\text{O}_{6.96}$  a montré que le degré d'oxydation du vanadium passe réversiblement de +5 à +3 alors que l'environnement pyramidal à base carrée du vanadium dans le composé initial  $\text{MnV}_2\text{O}_{6.96}$  devient octaédrique au cours de la décharge puis tétraédrique après la première charge. En ce qui concerne le manganèse, la réduction n'est que partiellement réversible passant de +4 à +2 à la première décharge puis seulement de +2.6 à +2 au cours des cycles suivants. Le polyèdre de coordination du manganèse reste octaédrique.

**b)  $\text{RVO}_4$  ( $\text{R} = \text{In, Fe}$ )**

Parmi les composés de type  $\text{RVO}_4$ , de nombreux matériaux ont été étudiés mais seuls  $\text{FeVO}_4$  et  $\text{InVO}_4$  présentent un comportement électrochimique intéressant. En effet,  $\text{YVO}_4$  et  $\text{AlVO}_4$  qu'ils soient amorphes ou cristallisés sont inertes électrochimiquement dans la gamme de potentiel 0.02-3.5 V (par rapport au lithium). En ce qui concerne  $\text{CrVO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  amorphe, ce dernier intercale 12 ions lithium par unité formulaire au cours de la première décharge conduisant à une capacité de 1300 mAh/g. Cependant, au cours des cycles suivants, une forte quantité de lithium reste piégée dans le matériau ce qui provoque une chute brutale de la capacité qui ne vaut plus que 100 mAh/g après 3 cycles.

Le composé amorphe  $\text{InVO}_4 \cdot 2.3 \text{ H}_2\text{O}$  (préparé à basse température par une méthode de dissolution/précipitation) réagit réversiblement avec 8 ions lithium par unité formulaire, ce qui correspond à une capacité de l'ordre de 900 mAh/g alors que les formes monoclinique et orthorhombique de  $\text{InVO}_4$  ne peuvent réagir respectivement qu'avec 5 et 7 ions lithium par unité formulaire. Bien que la capacité irréversible soit plus élevée pour le composé amorphe, la tenue en cyclage de ce dernier est bien meilleure que celle des phases cristallisées. Ainsi, après une quinzaine de cycles, la capacité de la phase amorphe est d'environ 700 mAh/g alors qu'elle n'atteint que 300 et 400 mAh/g respectivement pour le composé monoclinique et orthorhombique.

En ce qui concerne  $\text{FeVO}_4$ , deux types de matériaux ont été caractérisés électrochimiquement. Le premier, amorphe, de composition  $\text{FeVO}_4 \cdot 2.7 \text{ H}_2\text{O}$  est obtenu à basse température selon une méthode de dissolution/précipitation. Le second composé cristallisé est préparé par traitement thermique du composé précédent à 700°C pendant 15 h. Le composé amorphe peut intercaler réversiblement 8 ions lithium par unité formulaire alors que le composé cristallisé n'en intercale que 7, ce qui conduit à des capacités respectivement égales à 1300 et 1100 mAh/g. La capacité irréversible du composé cristallisé est 5 à 6 fois inférieure ( $\Delta x_{\text{irr}} = 1$ ) à celle du matériau amorphe ( $\Delta x_{\text{irr}} = 5.5$ ). En dépit d'une forte irréversibilité au cours des premiers cycles, le composé amorphe présente une tenue en cyclage légèrement meilleure que son homologue cristallisé (phase triclinique). Ainsi, après 10 cycles, le composé amorphe a une capacité de 800 mAh/g supérieure à celle du composé triclinique qui est de 550 mAh/g.

Une étude par XANES [25] aux seuils K du vanadium et du fer réalisée pendant la première décharge électrochimique de  $\text{FeVO}_4$  a montré que ni le fer, ni le vanadium ne sont complètement réduits jusqu'à l'état métallique. Au cours de la décharge, l'environnement des atomes de vanadium qui est initialement tétraédrique se modifie pour devenir pyramidal



prismatique puis octaédrique (légèrement déformé), le degré d'oxydation du vanadium variant ainsi de 5 à 3.5. L'environnement des atomes de fer est quant à lui inchangé. Ces derniers restent dans des sites octaédriques distordus et leur degré d'oxydation reste proche de 2.5. Afin d'interpréter « l'intercalation » de 8 ions lithium par unité formulaire dans ces matériaux de type  $\text{RVO}_4$ , les auteurs [22] ont évoqué un mécanisme de décomposition qui se produit au cours de la première décharge et qui conduit à la coexistence d'une matrice inerte Li-M-O et d'une phase active électrochimiquement de type Li-V-O. De plus, ils évoquent le rôle que pourrait jouer l'oxygène en tant que centre rédox.

### c) $\text{LiNiVO}_4$

Parmi les divers matériaux cristallisés de type  $\text{LiMVO}_4$  où  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cd}, \text{Zn}$  [24],  $\text{LiNiVO}_4$  possède le comportement électrochimique le plus prometteur notamment en terme de capacité spécifique. Deux types de matériaux ont été étudiés d'un point de vue électrochimique :

- $\text{LiNiVO}_4 \cdot 2.6 \text{ H}_2\text{O}$  amorphe obtenu par une méthode de dissolution/précipitation
- $\text{LiNiVO}_4$  cristallisé obtenu soit par traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$  du composé hydraté précédent ou bien par réaction à l'état solide [26].

Le composé hydraté amorphe est obtenu en mélangeant une solution de métavanadate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  à une solution de nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ) et de nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (le lithium étant en très large excès). Le pH de la solution résultante est alors ajusté à 8.5 par une solution ammoniacale, ce qui provoque la formation d'un précipité jaune-vert.

A la première décharge,  $\text{LiNiVO}_4 \cdot 2.6 \text{ H}_2\text{O}$  intercale 10.5 ions lithium par unité formulaire alors que seuls 7.5 ions lithium sont extraits au cours de la charge. La phase cristallisée préparée par traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$  de cette phase amorphe réagit réversiblement avec 7 lithium par unité formulaire ce qui équivaut à une capacité de 920 mAh/g. Ce composé présente un léger avantage en terme de capacité en décharge par rapport au matériau cristallisé obtenu par réaction à l'état solide en faisant réagir  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{NiO}$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  à  $750^\circ\text{C}$  sous oxygène pendant 12 h. En effet, le composé cristallisé obtenu à partir de la phase basse température a une capacité de 1100 mAh/g au lieu de 1025 mAh/g pour le composé obtenu par voie solide. Cependant, il est pénalisé par une plus grande capacité irréversible au premier cycle (444 au lieu de 260 mAh/g). Cette augmentation de capacité irréversible est associée à une plus grande surface spécifique de  $\text{LiNiVO}_4$  (les auteurs ont montré que plus la surface spécifique est grande et plus la perte de capacité est grande) et à une quantité d'eau adsorbée plus importante (l'eau adsorbée

pouvant être réduite). Finalement, les matériaux massifs sont caractérisés par une mauvaise tenue en cyclage dans la gamme de potentiel 0.02-3 V. La diminution de la capacité semble être corrélée à une polarisation plus grande. L'augmentation de la polarisation pourrait s'expliquer par la formation d'une couche de passivation due à la décomposition de l'électrolyte ou du matériau actif en une phase faiblement conductrice.

## **C) Les électrodes positives pour les batteries au lithium**

### **1- Critères caractérisant une bonne électrode positive**

Au cours de la réaction d'insertion dans l'électrode positive, les ions lithium diffusent de la surface vers l'intérieur du matériau hôte et simultanément un taux équivalent d'électrons occupent la bande de conduction du solide. Le matériau d'électrode positive idéal est donc un conducteur mixte avec une bonne conductivité ionique et électronique, capable d'intercaler réversiblement un ou plusieurs ions lithium par élément de transition, ce qui nécessite une bonne stabilité du réseau hôte. Le matériau d'électrode positive doit aussi être stable chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte à tous les stades de la réaction d'intercalation. Ainsi, d'après Whittingham [27] une bonne électrode positive se définit par :

- une bonne capacité massique
- un potentiel standard élevé
- une conductivité ionique (due à l'ion  $\text{Li}^+$  intercalé) et électronique élevées
- une réversibilité de la réaction d'intercalation, ce qui nécessite la stabilité du réseau hôte (augmentation de la durée de vie du cycle charge/décharge).

### **2- Quelques matériaux utilisés comme électrode positive dans les batteries au lithium**

Dans les années 70, les premiers matériaux étudiés comme électrode positive ont été des matériaux lamellaires de type dichalcogénures de métaux des groupes IV, V et VI B. Depuis une quinzaine d'années, les recherches se sont plutôt focalisées sur des oxydes de métaux de transition (V, Mn, Co, Ni...), ces derniers étant plus stables chimiquement et présentant des potentiels plus élevés par rapport au lithium (fig. I.2).

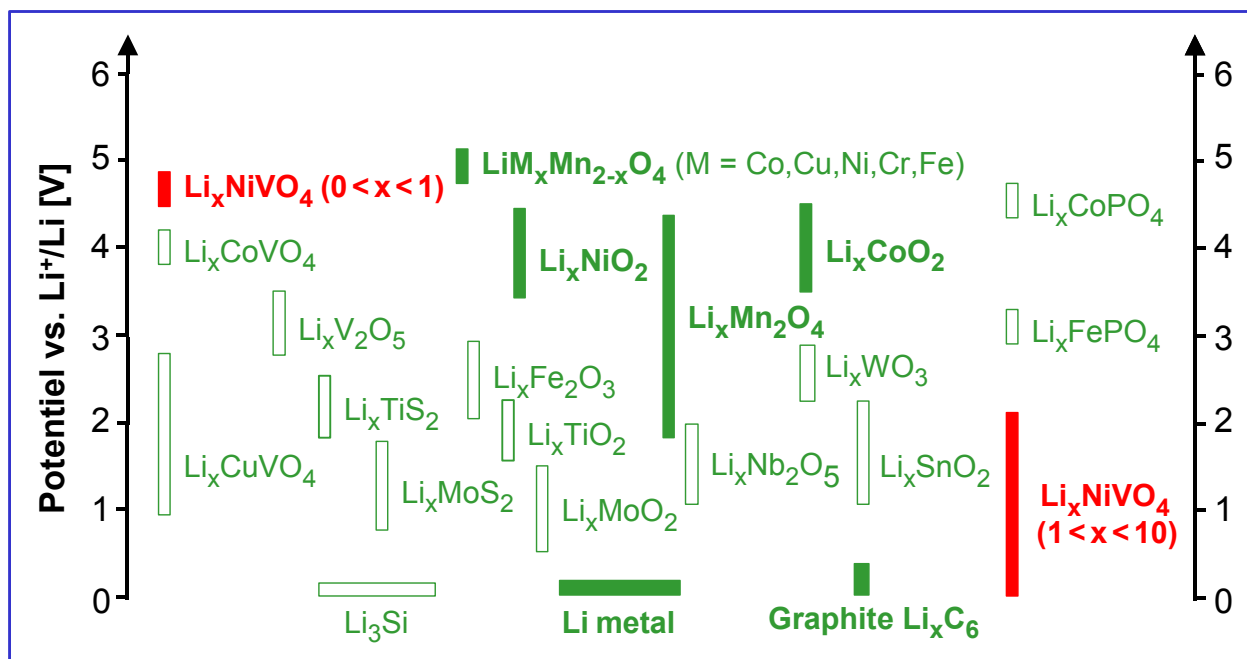


Figure I.2 : Potentiel de travail moyen d'oxydes et de sulfures de métaux de transition d'après G.T-K. Fey [28].

#### a) Les matériaux d'électrodes positives des batteries au lithium métal [29]

Les matériaux d'électrode positive des batteries au lithium métal sont principalement des oxydes de vanadium ou de manganèse fonctionnant autour de 3V. Les oxydes de vanadium qui sont en général faciles à préparer possèdent des capacités réversibles élevées, de l'ordre de 180 à 360 mAh/g (ce qui correspond à l'intercalation de 1.5 ions  $\text{Li}/\text{V}$ ) à un potentiel moyen de 2.3 à 2.7 V selon le matériau. Parmi les oxydes de vanadium, les matériaux les plus performants sont  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  [30],  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  [31],  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\omega$ ) [32] et  $\text{M}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_{5.16}$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  ou  $\text{Cr}$ ) [33]. Les oxydes de manganèse possèdent un potentiel moyen légèrement plus élevé que les oxydes de vanadium et sont moins toxiques. Cependant, ils sont moins performants en cyclage et délivrent des capacités réversibles plus faibles de l'ordre de 150-180 mAh/g (ce qui correspond à l'insertion de 0.5/0.6  $\text{Li}/\text{Mn}$ ). Les plus intéressants sont le  $\gamma\text{-Li}_{0.3}\text{MnO}_2$  et  $\alpha\text{-Li}_y\text{MnO}_2$ . Divers polymères conducteurs tels que la polyaniline ou le polythiophène ont également été étudiés. Leurs potentiels moyens sont de l'ordre de 3.2 à 3.5 V. Cependant, ils sont caractérisés par de faibles capacités et une tenue en cyclage très médiocre.

**b) Les matériaux d'électrodes positives des batteries lithium-ion [29]**

Les matériaux les plus étudiés à l'heure actuelle sont  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou  $\text{LiMnO}_2$ . Ces matériaux fonctionnent à des potentiels élevés de l'ordre de 4V. Le matériau le plus utilisé pour ce type d'application est  $\text{LiCoO}_2$ . Il constitue d'ailleurs l'électrode positive des batteries lithium-ion qui alimentent la plupart des téléphones portables ou des micro-ordinateurs. Il est caractérisé par une capacité de 140 mAh/g (ce qui correspond à 0.5 Li/Co) à un potentiel moyen de 3.9 V. Il présente une très bonne tenue en cyclage (plus de 1200 cycles), mais son coût est élevé.  $\text{LiNiO}_2$  qui est moins cher et tout aussi performant subit une décomposition exothermique à 200°C qui peut poser des problèmes de sécurité pour la batterie. C'est pourquoi de nombreuses études sont actuellement menées sur des composés substitués  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ . Le spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est quant à lui peu cher et non toxique. Il a un potentiel moyen de 4.1 V, plus élevé que les composés lamellaires de type  $\text{LiMO}_2$  mais une capacité plus faible, de l'ordre de 120 mAh/g. Il se caractérise également par une moins bonne tenue en cyclage.  $\text{LiMnO}_2$  orthorhombique se transforme quant à lui lors des premiers cycles charge/décharge en la phase spinelle. La capacité réversible initiale est élevée, de l'ordre de 200 mAh/g et sa tenue en cyclage est meilleure que dans le cas du spinelle. Cependant, l'existence de deux plateaux de potentiels sur la courbe de décharge à 4 V et 3 V n'est pas favorable en terme d'application.

**c) Les nouveaux matériaux**

Grâce au développement ces dernières années d'électrolytes qui résistent mieux à l'oxydation, il est maintenant possible d'utiliser des électrodes positives avec un potentiel de l'ordre de 5 V par rapport au lithium. Ces matériaux sont des oxydes à structure spinelle de type  $\text{LiNiVO}_4$  [34],  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  (M = Ni, Co, Cr)[35]. Ils présentent des capacités réversibles de l'ordre de 100 mAh/g. Plus récemment, sous l'impulsion de J. B. Goodenough, des oxydes de métaux de transition à polyanions construits à partir de polyèdres ( $\text{MO}_n$ ), où M est l'élément de transition, et de polyanions  $(\text{XO}_4)^{m-}$  avec X = P, S, V, As, Mo ou W ont été étudiés. Parmi tous ces matériaux,  $\text{LiFePO}_4$  semble particulièrement prometteur [36].

#### D) Les spécificités des microbatteries au lithium

Les dimensions des batteries conventionnelles telles que les piles bouton de taille millimétrique sont imposées par les méthodes de préparation des matériaux massifs et surtout par la taille du boîtier de batterie. Elles ne peuvent donc pas être réduites au-delà d'une certaine limite. Cependant, l'utilisation croissante ces dernières années de systèmes miniaturisés a suscité une très forte demande en microsystèmes électrochimiques rechargeables. De nouveaux systèmes appelés microbatteries faisant appel à des technologies de types couches minces ont donc fait l'objet de recherches depuis les années 80 afin de répondre à cette demande. Cependant, à l'heure actuelle aucune microbatterie au lithium n'a été commercialisée. De nombreuses applications sont envisagées pour intégrer cette source d'énergie à des cartes à puce afin de sécuriser les transactions, à des cellules solaires afin d'avoir une source d'énergie autonome, à des dispositifs médicaux implantables permettant d'assurer un monitoring lors d'interventions chirurgicales, à des étiquettes électroniques pour des linéaires de magasin ou bien à des systèmes de micro-mécanique (MEMS). Les microbatteries sont élaborées par dépôts successifs du collecteur de courant, de l'électrode positive, de l'électrolyte puis de l'anode (figure I.3). L'épaisseur de chacune des couches varie de 1 à quelques microns. En dernier lieu intervient la phase d'encapsulation afin de protéger la microbatterie vis-à-vis de l'humidité. De telles couches sont préparées par des techniques de CVD (dépôt chimique en phase vapeur) ou PVD (dépôt physique en phase vapeur). La plupart des microbatteries sont préparées en utilisant les techniques de pulvérisation cathodique ou sputtering et d'évaporation thermique (notamment pour le lithium). Le principe de ces techniques sera détaillé au chapitre suivant. Il faut noter d'ores et déjà que ces techniques particulières permettent la synthèse de nouveaux matériaux, parfois impossible à obtenir sous forme massive ; c'est le cas en particulier des oxysulfures amorphes de titane, de tungstène ou de molybdène [37].

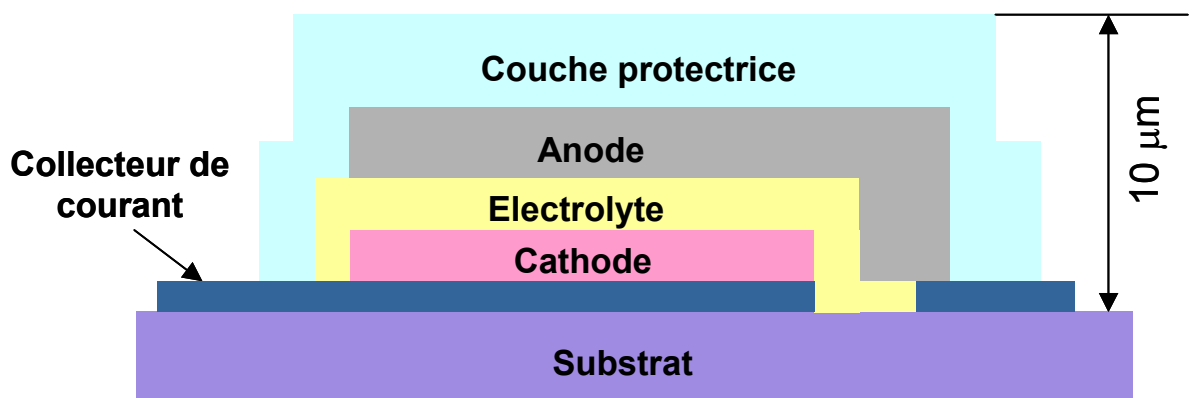


Figure I.3 : Schéma d'une microbatterie présentant l'empilement des différentes couches

## 1- Nature de l'électrolyte

L'électrolyte est le composant le plus critique des microbatteries au lithium. L'électrolyte idéal doit avoir une conductivité ionique supérieure à  $10^{-8}$  S/cm à température ambiante, un nombre de transport proche de 1 pour la conduction des ions lithium et être stable chimiquement vis à vis du lithium métallique et du matériau cathodique à des potentiels au moins égaux à 5 V. Les principaux électrolytes sont des matériaux inorganiques en général des verres à base d'oxydes préparés sous forme de couche mince par pulvérisation cathodique [38]. Les meilleures conductivités ioniques ont été obtenues avec des couches minces de verres sulfures, c'est le cas par exemple du système  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$  dont la conductivité ionique est de  $10^{-4}$  S/cm ou du système  $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$  sous forme massive [39,40] qui présente une conductivité de  $10^{-3}$  S/cm à température ambiante. Cependant, ces matériaux sont plus hygroscopiques que le lithium et sont donc très difficiles à manipuler. L'électrolyte le plus prometteur à l'heure actuelle est un phosphate de lithium communément appelé LiPON [41]. De bons résultats ont également été obtenus récemment avec des borates [42].

Dans un tel système bidimensionnel, la qualité des interfaces électrode/électrolyte est primordiale pour le bon fonctionnement de la microbatterie.

## 2- Les matériaux de cathodes pour microbatteries

La plupart des matériaux utilisés comme électrode positive dans les batteries au lithium massives sont potentiellement utilisables dans des microbatteries. Le disulfure de titane  $\text{TiS}_2$  fut d'ailleurs le premier matériau utilisé comme électrode positive dans une microbatterie au lithium [43]. D'autres matériaux tels que  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou  $\text{LiCoO}_2$  ont également été étudiés [44,45].

## 3- Les trois principaux types de microbatteries tout solide

Les premières microbatteries au lithium tout solide ont été développées dans les années 80. Le Groupe Ionique du Solide a déposé un brevet en 1988 [46]. Ce dernier est actuellement exploité par la société HEF [47]. L'électrode positive est un oxysulfure de titane déposé par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de  $\text{TiS}_2$  [48]. La présence d'oxygène dans les couches minces, provenant de l'existence de traces résiduelles d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation, améliore le comportement électrochimique de ces dernières. L'électrolyte est un verre à base de borate  $(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.38}(\text{Li}_2\text{O})_{0.31}(\text{Li}_2\text{SO}_4)_{0.31}$  qui a une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-7}$  S/cm à température ambiante. L'électrode négative est

constituée par du lithium métallique. Un film hydrophobe assure la protection de la batterie contre l'humidité. L'épaisseur de la microbatterie ne dépasse pas 10  $\mu\text{m}$  et atteint moins de 0.2 mm après encapsulation. La capacité de ces microbatteries avoisine 150 – 200  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$  lorsqu'elles sont cyclées entre 2.8 et 1.6 V.

Un projet assez similaire basé sur le système Li/TiS<sub>2</sub> a été développé ensuite aux USA par la Société Eveready Battery [49]. L'électrolyte qui est un oxysulfure est déposé par sputtering à partir d'une cible de composition 6 LiI – 4 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Ces couches minces vitreuses présentent une conductivité élevée de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5}$  S/cm mais il s'est avéré que cet électrolyte n'est pas stable vis à vis du lithium, ce qui conduit à la formation d'une couche de passivation. Pour éviter cela, une couche intermédiaire de LiI a été déposée entre l'électrolyte et le lithium, ce qui a réduit la conductivité du système (électrolyte + LiI) à  $2 \cdot 10^{-6}$  S/cm. La capacité est comprise entre 5 et 100  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$  dans une gamme de potentiel allant de 1.4 V à 2.8 V, sur plus de 1000 cycles.

Oak Ridge Laboratory aux USA également constitue le troisième groupe de recherche travaillant activement sur ces microbatteries au lithium rechargeables. Elles sont fabriquées à partir d'une cathode amorphe ou cristalline de LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et d'une anode de lithium, les deux électrodes étant séparées par un électrolyte vitreux. Ce nouvel électrolyte, communément appelé LiPON, de composition Li<sub>3+x</sub>PO<sub>4-x</sub>N<sub>x</sub> (x~0.2) est obtenu par pulvérisation cathodique sous azote à partir d'une cible de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La conductivité de cet électrolyte est de l'ordre de  $10^{-6}$  S/cm. Il est parfaitement stable vis à vis du lithium mais aussi du matériau cathodique. Les microbatteries à base de LiCoO<sub>2</sub> présentent des capacités de 100  $\mu\text{Ah}$  entre 4.2 et 3 V sous une densité de courant de 1 mA/cm<sup>2</sup>. La tenue en cyclage est très bonne. J. B. Bates et ses collaborateurs ont proposé récemment une amélioration technologique en formant l'anode de lithium in-situ sur un substrat en cuivre, le lithium provenant de l'électrode positive LiCoO<sub>2</sub> [50]. En 1999, ils ont également développé une des premières microbatteries Li-ion constituée par une anode à base d'oxynitride de silicium et d'étain (« SiTON »), du LiPON et LiCoO<sub>2</sub> comme cathode [51]. Il est indiqué que la batterie est capable de supporter des densités de courant allant jusqu'à 5 mA/cm<sup>2</sup> et que dans le domaine de potentiel 4.2 – 2.7 V, la capacité réversible en décharge fournie par l'anode est d'environ 340 mAh/g.

Plus récemment un nouveau type de microbatterie lithium-ion tout solide à base d'oxydes de métaux de transition a été développé. Il s'agit du système LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [52]. Cette microbatterie rocking-chair cyclée entre 3.5 et 0.3 V présente cependant de

faibles capacités en charge et en décharge de l'ordre de  $18 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ , mais les épaisseurs des différentes couches sont faibles. Le principal avantage de ces systèmes est que toutes les couches sont déposées à l'aide d'une technique unique, en l'occurrence la pulvérisation cathodique radio-fréquence. De plus, la moindre sensibilité à l'air ne peut que faciliter l'encapsulation.

De nombreux laboratoires mènent des études sur des couches minces d'électrode ou d'électrolyte sans réaliser les microbatteries complètes.



### **Bibliographie du chapitre I**

- [1] D. Linden, T. B. Reddy, Handbook of Batteries, Third Edition, McGraw-Hill Handbooks (2001).
- [2] D. Guyomard, L'actualité Chimique 7 (1999) 10.
- [3] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue, Science 270 (1995) 590.
- [4] R. Yazami, P. Touzain, J. Power Sources 9 (1983) 365.
- [5] R. A. Huggins, J. Power Sources 26 (1989) 109.
- [6] J. O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, J. Power Sources 68 (1997) 87.
- [7] R. A. Huggins, in J.O. Besenhard (Ed.), Handbook of Battery Materials, Wiley-VCH, Weinheim part III.1 (1999) 359.
- [8] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, Science 276 (1997) 1395.
- [9] J. O. Besenhard, M. Winter, ChemPhysChem 3 (2002) 155.
- [10] J. Chouvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, B. Simon, P. Biensan, J. Power Sources 81-82 (1999) 277.
- [11] I. A. Courtney, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2045.
- [12] Y.-I. Kim, C. S. Yoon, J. W. Park, J. Solid State Chem. 160 (2001) 388.
- [13] I. A. Courtney, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2943.
- [14] J. Sarradin, N. Benjelloun, G. Taillades, M. Ribes, J. Power Sources 97-98 (2001) 208.
- [15] G. Taillades, N. Benjelloun, J. Sarradin, M. Ribes, Solid State Ionics 152-153 (2002) 119.
- [16] S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, M. Gratzel, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) L142.
- [17] P. P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, Solid State Ionics 144 (2001) 185.
- [18] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, Nature 407 (2000) 496.

- [19] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, J. Power Sources 97-98 (2001) 235.
- [20] Y. Piffard, F. Leroux, D. Guyomard, J. L. Mansot, M. Tournoux, J. Power Sources 68 (1997) 698.
- [21] F. Leroux, Y. Piffard, G. Ouvrard, J. L. Mansot, D. Guyomard, Chem. Mater. 11 (1999) 2948.
- [22] S. Denis, E. Baudrin, M. Touboul, J. M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 144(12) (1997) 4099.
- [23] E. Andrukaitis, G. L. Torlone, I. R. Hill, J. Power Sources 81-82 (1999) 651.
- [24] D. Guyomard, C. Sigala, A. L. G. L. Salle, Y. Piffard, J. Power Sources 68 (1997) 692.
- [25] S. Denis, E. Baudrin, F. Orsini, G. Ouvrard, M. Touboul, J. M. Tarascon, J. Power Sources 81-82 (1999) 79.
- [26] Z. Y. Yuan, Master Thesis, National Central University, Taiwan, 1999.
- [27] M. S. Whittingham, Mat. Res. Bull. 10 (1975) 363.
- [28] G. T.-K. Fey, D. L. Huang, Electrochim. Acta 45 (1999) 295.
- [29] D. Guyomard, Energy Storage Systems for Electronics 1 (2000) 253.
- [30] R. Koksang, J. Barker, M. Y. Saidi, Prog. Batt. & Batt. Mater. 147 (1995) 125.
- [31] G. Pistoia, G. Wang, D. Zane, Solid State Ionics 76 (1995) 285.
- [32] C. Delmas, S. Brethes, M. Ménétrier, J. Power Sources 34 (1991) 113.
- [33] P. Soudan, J. P. Pereira-Ramos, G. Grégoire, N. Baffier, Ionics 3 (1997) 541.
- [34] G. T. K. Fey, W. Li, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2279.
- [35] M. Mohamedi, M. Makino, K. Dokko, T. Itoh, I. Uchida, Electrochim. Acta 48 (2002) 79.
- [36] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188.
- [37] J. C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, Appl. Surf. Sci. 173 (2001) 140.
- [38] M. Duclot, J. L. Souquet, J. Power Sources 97-98 (2001) 610.

- [39] H. Wada, M. Ménétrier, A. Levasseur, *Mat. Res. Bull.* 18 (1983) 189.
- [40] M. Ménétrier, A. Levasseur, P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.* 131(9) (1984) 1971.
- [41] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Coudhury, C. F. Luck, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 647.
- [42] K. H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, 4th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts, Cedar Rapids, USA, 2002.
- [43] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, *Mater. Sci. Eng. B3* (1989) 19.
- [44] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, B. Wang, *Energy Storage Systems for Electronics* 1 (2000) 453.
- [45] J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. Yu, R. A. Zuhr, *J. Power Sources* 54 (1995) 58.
- [46] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, CNRS Patent. WO 9005387, 1988.
- [47] M. Martin, F. Faverjon, *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 572.
- [48] J. P. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, G. Meunier, P. Vinatier, *Technique de l'Ingénieur D3*, 342 (1998) 1.
- [49] S. D. Jones, J. R. Akridge, F. K. Shokoohi, *Solid State Ionics* 69 (1994) 357.
- [50] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, J. B. Bates, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 517.
- [51] B. J. Neudecker, R. A. Zuhr, J. B. Bates, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 27.
- [52] M. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K. Ohta, K. Nishidate, S. Komata, H. Groult, D. Devilliers, B. Kaplan, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 798.

## CHAPITRE II

*Elaboration des couches minces*

## **Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord nous intéresser aux différentes techniques d'élaboration des couches minces qui peuvent être regroupées en trois catégories différentes:

- les méthodes PVD (dépôt physique en phase vapeur): l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique ou sputtering, l'ion-plating, l'ablation laser...
- les méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur)
- les méthodes sol-gel (spin-coating, dip-coating, spray...) ou électrochimiques (électrodéposition, anodisation, dépôt par électrophorèse).

Puis, nous détaillerons les conditions opératoires mises en œuvre pour préparer nos couches minces par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à partir d'une cible de  $\text{LiNiVO}_4$  et sous différentes atmosphères (argon pur ou mélange gazeux argon / oxygène).

Ensuite, nous analyserons l'influence de différents paramètres de dépôt tels que la puissance, la distance cible-substrat, la pression totale et la pression partielle d'oxygène sur la vitesse de dépôt.

Finalement, nous étudierons la surface de la cible après utilisation afin de voir si cette dernière évolue au cours des pulvérisations successives.

### **A) Les techniques de dépôts**

#### **1- Les méthodes PVD**

##### **a) L'évaporation**

Cette technique permet de produire des vapeurs par évaporation ou par sublimation du matériau de départ qui se condensent alors sur le substrat refroidi ou non et forment une couche mince. La méthode la plus utilisée est l'évaporation par canon à électrons.

### b) La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60-70°C). La pulvérisation cathodique permet par bombardement d'ions issus du gaz de décharge, d'éjecter des particules (atomes, ions ou molécules) de la surface d'un matériau appelé cible. Ces particules qui sont éjectées dans toutes les directions de l'espace vont pour une partie d'entre elles aller se déposer sur le substrat placé en vis-à-vis. En réalité, il existe deux procédés différents: il s'agit de la pulvérisation cathodique à diode continue (DC) et la pulvérisation radiofréquence (RF).

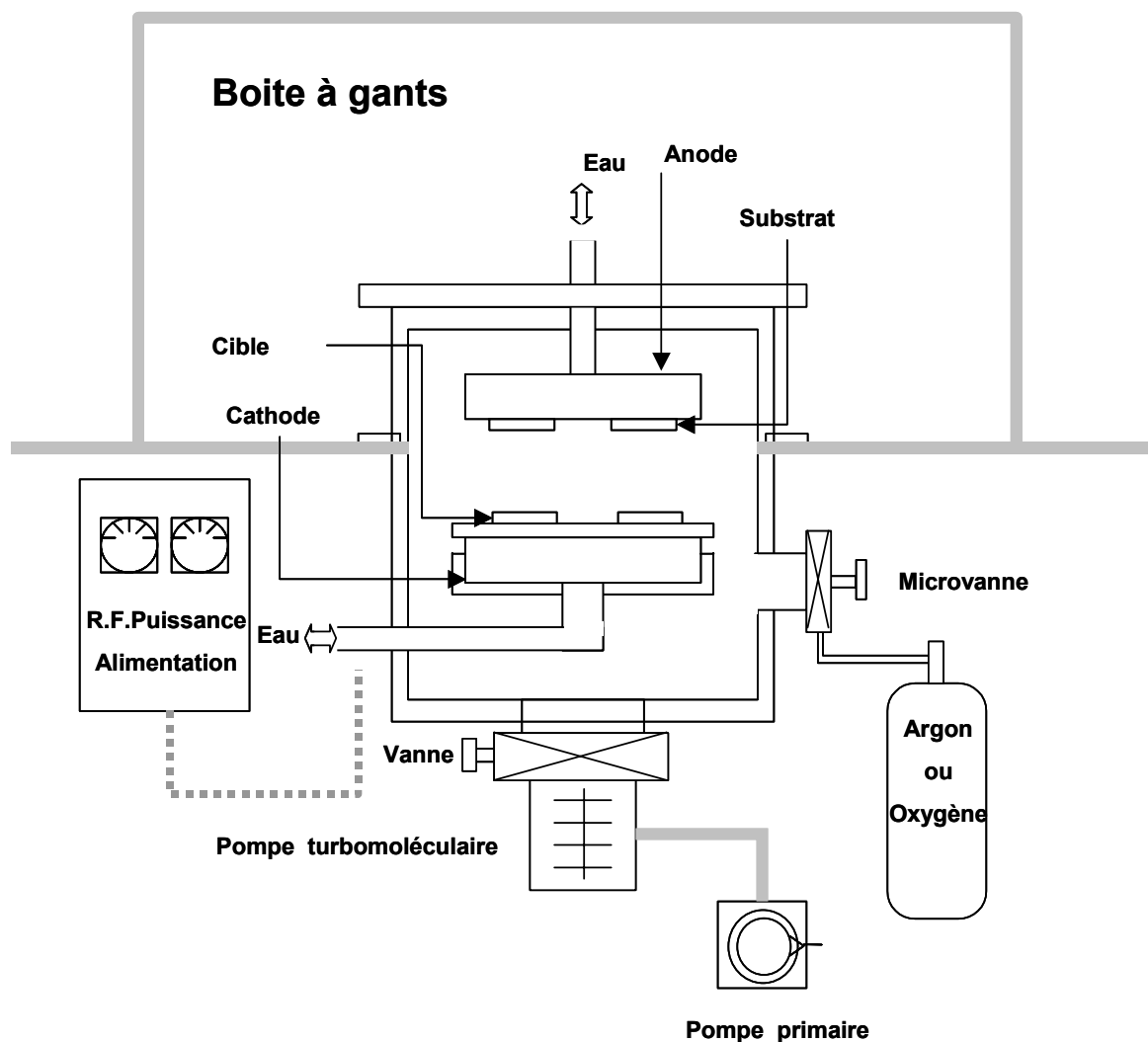


Figure II.1: Représentation schématique d'un appareil de pulvérisation cathodique.

### *1- La pulvérisation DC (figure II.1)*

La pulvérisation DC permet le dépôt de matériaux conducteurs. L'enceinte est équipée de deux électrodes: une cathode reliée au pôle négatif d'une alimentation et une anode placée en vis-à-vis à quelques centimètres (l'anode est généralement maintenue au potentiel flottant). Le matériau à déposer est fixé sur la cathode et le substrat est fixé sur l'anode. Une différence de potentiel est appliquée entre la cible et le substrat, ce qui provoque l'ionisation du gaz de décharge dans des conditions de pression favorables. Quelques électrons toujours présents (action du rayonnement cosmique sur la matière) vont être accélérés et vont rentrer en collision avec les atomes d'argon. Des ions  $\text{Ar}^+$  et des électrons secondaires sont alors créés. Ces électrons secondaires vont de nouveau entrer en collision avec d'autres atomes d'argon, créant de nouveaux ions argon et des électrons. Le nombre de collisions ne cessant d'augmenter, on crée ainsi un plasma. Le gaz le plus souvent utilisé est l'argon. Il a un faible potentiel d'ionisation, une masse atomique élevée et il est inerte chimiquement et relativement bon marché. Le dépôt est obtenu par condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz ionisé (souvent  $\text{Ar}^+$ ) et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique dû au choc des ions sur le matériau que l'on veut déposer. L'énergie cinétique des ions argon permet d'éjecter des ions, atomes ou molécules du matériau cible; il se produit une sorte de sablage à l'échelle atomique. Cependant, seuls les ions argon qui ont une énergie cinétique suffisante vont pouvoir arracher des particules de la cible. Ces particules vont alors subir des chocs avec les atomes et ions argon présents dans l'enceinte. Leur libre parcours moyen est inversement proportionnel à la pression dans l'enceinte. Si la pression est trop élevée, le libre parcours moyen et l'énergie des particules arrivant sur le substrat sont faibles, ce qui réduit la densité des couches et surtout leur adhérence. Cependant, pour maintenir le plasma il ne faut pas que la pression soit trop faible. Un bon compromis consiste à travailler à des pressions comprises entre 0.05 Pa et 10 Pa.

### *2- La pulvérisation RF (figure II.2)*

La pulvérisation DC de matériaux isolants provoque rapidement la polarisation de la cible. En effet, les ions  $\text{Ar}^+$  vont s'accumuler sur la surface de la cible, ils ne vont pas pouvoir être neutralisés par les électrons provenant du système extérieur et le plasma va disparaître. L'utilisation d'un courant alternatif permet d'alterner la polarité de la cible. Une

fréquence de 13.56 MHz est utilisée. La polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent. La pulvérisation radiofréquence permet le dépôt de matériaux isolants ou faiblement conducteurs.

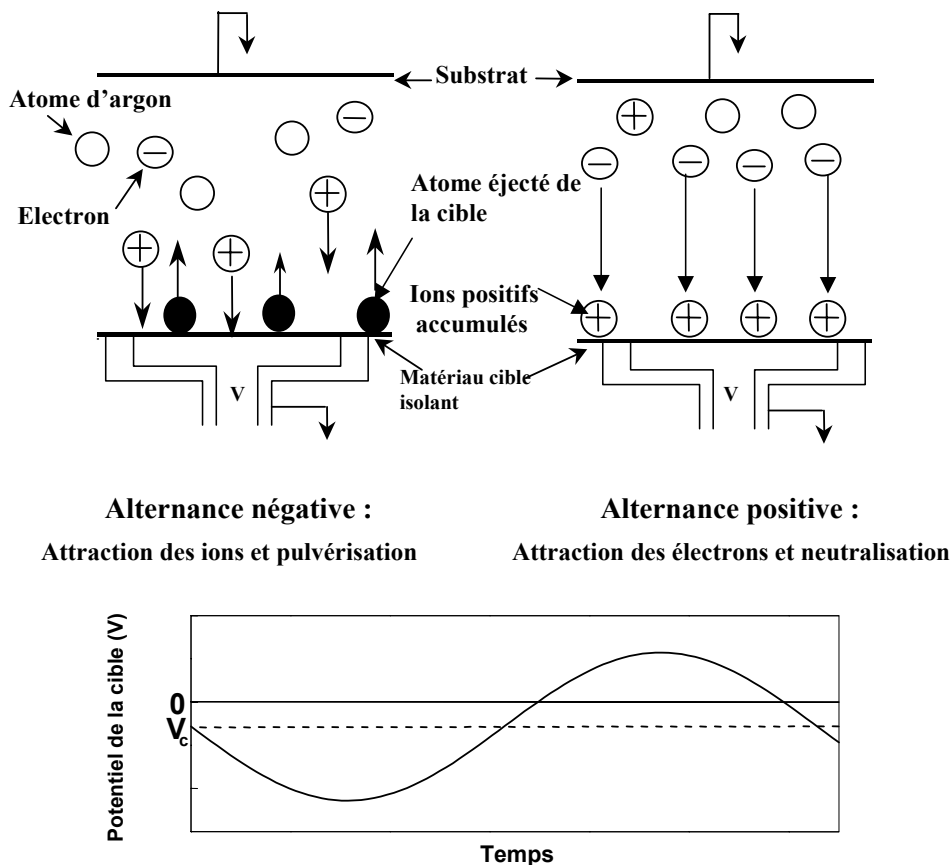


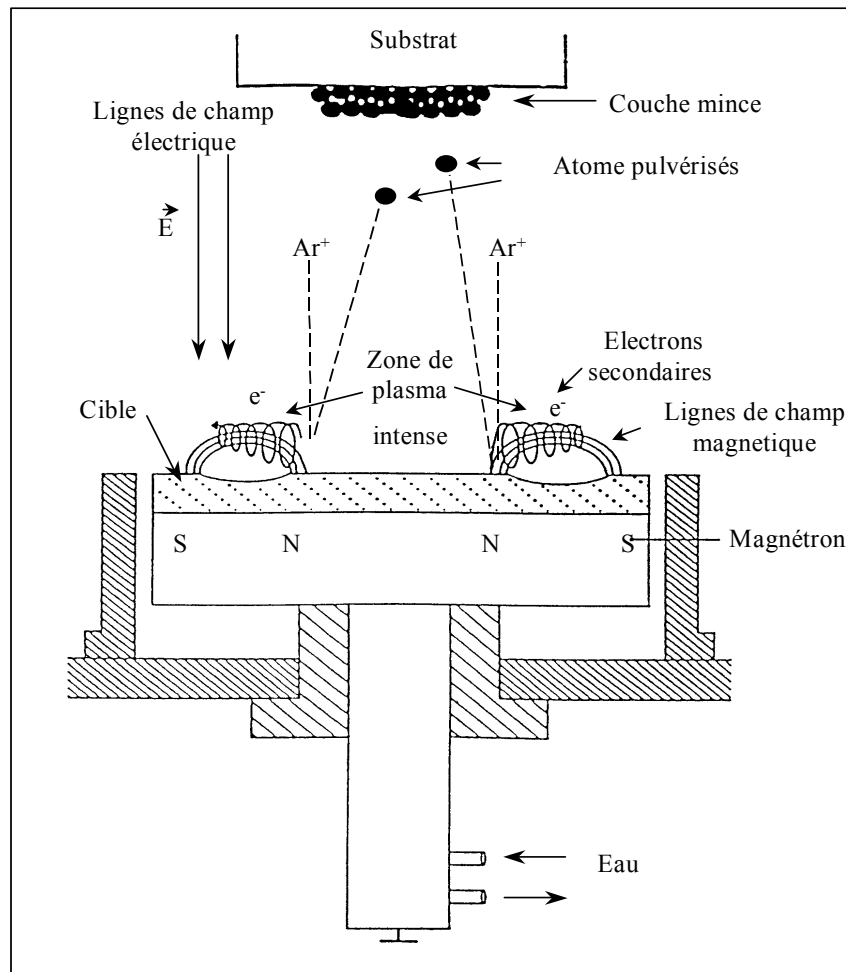
Figure II.2: Principe de la pulvérisation radio-fréquence.

### 3- La pulvérisation RF à cathode magnétron (figure II.3)

La cathode magnétron constitue un perfectionnement de la cathode qui permet d'accroître la vitesse de dépôt en combinant un champ magnétique intense perpendiculairement au champ électrique. Le nombre de particules éjectées de la cible dépend du nombre d'ions  $\text{Ar}^+$  présents dans le plasma et surtout à proximité de la cible. Si on superpose au champ électrique un champ magnétique parallèle à la cathode (en plaçant des aimants sous celle-ci), les trajectoires électroniques vont s'enrouler autour des lignes de champ magnétique, ce qui augmente considérablement les chances d'ioniser une molécule



de gaz au voisinage de la cathode. Une zone de plasma intense est ainsi créée au voisinage de la cible.



**Figure II.3: Principe de la pulvérisation radio-fréquence à cathode magnétron.**

#### 4- La pulvérisation réactive

Le procédé par pulvérisation réactive consiste à introduire délibérément dans l'enceinte un gaz chimiquement actif: de l'oxygène pour déposer des oxydes, de l'hydrogène pour déposer des hydrures... Cette technique peut être utilisée soit pour pulvériser le métal en présence du gaz actif pour synthétiser un matériau, soit pour pulvériser un composé en présence du gaz actif pour maintenir sa composition. Il arrive que la pulvérisation soit opérée dans le gaz actif à l'état pur, mais il arrive aussi que l'on introduise seulement un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon. Les conditions de la réaction dépendent très fortement de la pression partielle du gaz actif; par conséquent l'utilisation de ce procédé impose un contrôle très sévère de l'alimentation en gaz.

## **2- Les méthodes CVD**

Dans le dépôt par CVD, les différents constituants de la phase gazeuse sont transportés par un courant gazeux et réagissent chimiquement entre eux au voisinage de la surface ou sur le substrat sous l'effet de la chaleur, d'un rayonnement ... Cette méthode est largement utilisée pour le dépôt des couches minces isolantes, diélectriques ou semi-conductrices.

## **3- Les procédés sol-gel**

Les procédés de synthèse par voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel, tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou un gel dans l'étape intermédiaire. C'est principalement dans le domaine des couches minces que les procédés sol-gel trouvent leurs principales applications: revêtements anti-réfléchissants sur vitres, couches successives d'indice de réflexion variable pour l'optique...

Les couches minces sont obtenues:

- soit par trempage d'un support dans une solution moléculaire; le film est ensuite relevé plus ou moins vite selon l'épaisseur souhaitée: c'est la technique de dip-coating.
- soit par centrifugation d'un filet de solution s'écoulant au centre d'un support en rotation rapide: c'est la technique de spin-coating.

## **4- Les procédés électrochimiques**

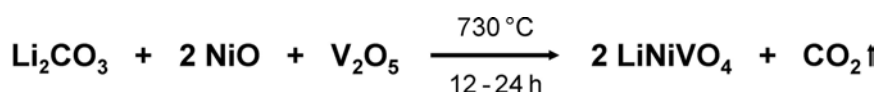
En plus de ces méthodes, il existe quelques méthodes de dépôt électrochimiques qui permettent l'obtention de couches minces inorganiques à partir d'une phase liquide. Par exemple, si on considère l'anodisation, il se produit une réaction entre l'anode et les ions négatifs d'un électrolyte qui conduit à la formation d'un oxyde.

## B) Elaboration des couches minces

### 1- Préparation de la cible

#### a) Voie de synthèse choisie pour l'élaboration de $\text{LiNiVO}_4$ massif

Il existe plusieurs méthodes pour la préparation de  $\text{LiNiVO}_4$  massif cristallisé [1-5]. Parmi ces procédés figurent la voie haute température classique ainsi que plusieurs voies sol-gel ou une voie de synthèse par précipitation. Nous avons choisi de préparer notre matériaux par réaction à l'état solide en suivant les conditions décrites par [5].



Des quantités stœchiométriques de carbonate de lithium (poudre, -40 mesh, 99%, Aldrich), d'oxyde de nickel (voir paragraphe ci-dessous) et de pentoxyde de vanadium (poudre, 99.6 %, Aldrich) ont été intimement mélangées dans un mortier (masse totale ~ 20g) et ont été chauffées dans un creuset en or sous un balayage d'oxygène (vitesse de montée en température:  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Après un premier palier à  $550^\circ\text{C}$  (2 h) qui sert à la décarbonatation, la température a été ensuite augmentée et maintenue à  $730^\circ\text{C}$  pendant 12-24 h. Au cours de ce traitement, les poudres ont été de nouveau homogénéisées par broyage (au moins une fois pendant ces 24 h) pour parfaire la réaction solide-solide.

#### b) Influence de la texture de NiO

Lorsque le procédé décrit précédemment est effectué avec de l'oxyde de nickel commercial (Aldrich, 99%, poudre -325 mesh), le diffractogramme de rayons X du matériau obtenu par réaction à l'état solide indique systématiquement la présence de traces de NiO (entre 2 et 6 % en masse totale) en plus des raies caractéristiques de  $\text{LiNiVO}_4$ .

Cependant, si nous utilisons l'oxyde de nickel qui est obtenu par chauffage de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  (cristaux, Aldrich) à  $400^\circ\text{C}$  pendant 24 h suivi d'un traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  pendant 3 jours, les études par diffraction X indiquent que le produit résultant correspond à  $\text{LiNiVO}_4$  pur (fichier JCPDS 38-1395).

La différence de comportement entre les deux types de NiO au cours de la réaction à l'état solide peut s'expliquer par leurs textures très différentes. En effet, si nous observons les clichés de MEB (Figure II.4), il apparaît clairement que la taille des grains est beaucoup plus petite pour le NiO synthétisé par décomposition du nitrate (b) que pour le produit commercial (a). Ainsi, le matériau présentant la plus grande surface spécifique (b) réagit plus intimement avec les autres poudres de départ, conduisant à un produit final pur.

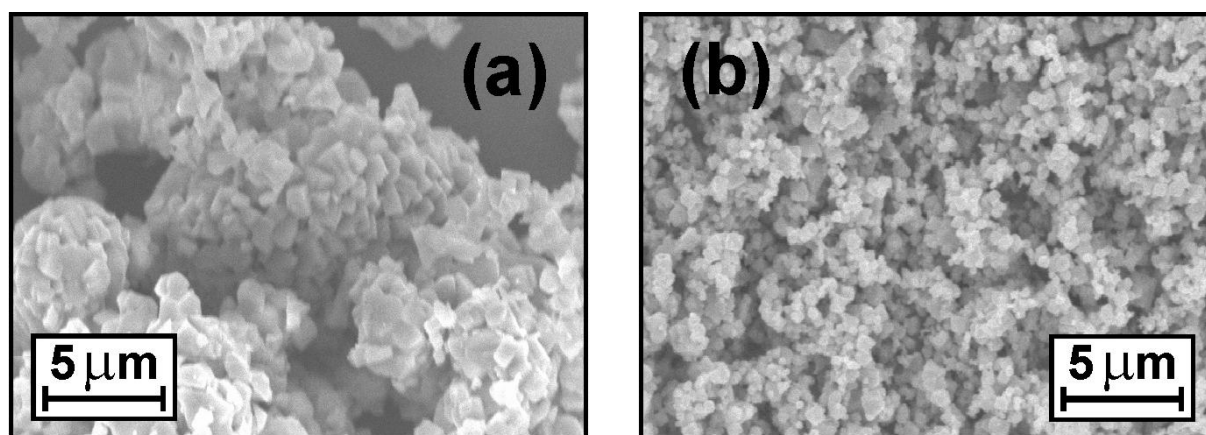


Figure II.4: Images de MEB des deux types de NiO. (a): NiO commercial (Aldrich); (b): NiO obtenu par décomposition du nitrate.

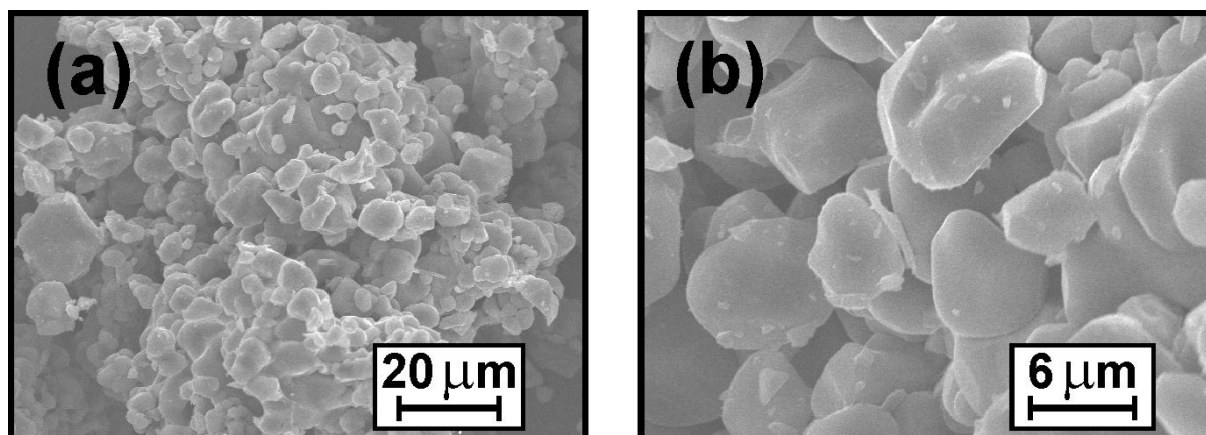
#### c) Influence de la température du traitement thermique sur la formation de $\text{LiNiVO}_4$

Notre expérience a montré qu'il est possible d'obtenir  $\text{LiNiVO}_4$  pur par chauffage à 730 et 800 °C pendant 24 h. Cependant, si le traitement thermique est effectué à une température de 700 °C ou de 900 °C, des traces de NiO sont trouvées. La présence de NiO dans le premier cas s'explique par une réaction incomplète. L'existence de traces de NiO après le traitement thermique à 900 °C n'est pas facilement compréhensible car la stabilité thermique de  $\text{LiNiVO}_4$  s'étend jusqu'à 1150 °C [1].

#### d) Caractérisation de $\text{LiNiVO}_4$ élaboré à 730 °C

Toutes les poudres qui ont été utilisées pour la préparation des cibles ont été synthétisées à 730 °C. Ces poudres de couleur ocre sont stables à l'air, insolubles dans l'eau mais solubles dans l'acide chlorhydrique dilué.

Les images MEB représentées dans la figure II.5 montrent que le procédé choisi pour l'élaboration du matériau de la cible conduit à une distribution de taille des particules relativement homogène, de l'ordre de 5 à 6  $\mu\text{m}$ .



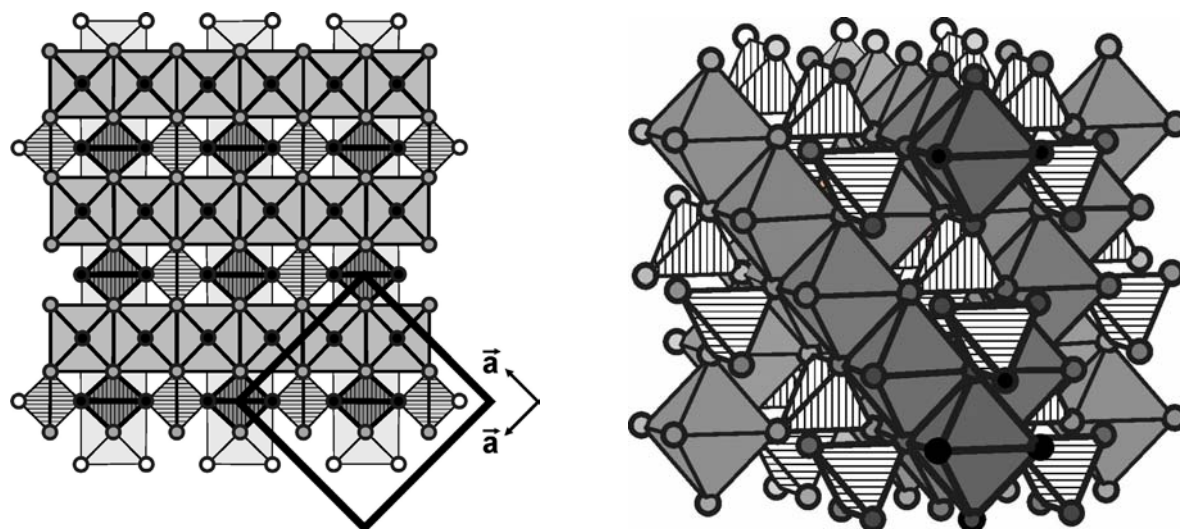
**Figure II.5:** Images de MEB de  $\text{LiNiVO}_4$  élaboré à 730 °C. (a): Vue globale d'un agglomérat de particules; (b): Grossissement montrant la morphologie des grains.

Bien qu'il n'y ait aucune incertitude sur le fait que  $\text{LiNiVO}_4$  adopte une structure de type spinelle inverse (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (227-S) [1,2,6-9]), des études structurales approfondies ont laissé supposer que l'ordre des espèces cationiques peut être différent de la structure idéale - surtout pour des matériaux synthétisés à relativement basse température [6,10,11]. Dans la structure idéale, les ions lithium et nickel occupent de façon désordonnée la moitié des sites octaédriques dans l'empilement cubique compact d'ions oxygène (les sites de Wyckoff 16d). Les ions vanadium sont situés dans un huitième des sites tétraédriques (sites 8a). Une représentation de la structure est illustrée sur la figure II.6.

Bien que la diffraction de rayons X tienne compte de la densité électronique des atomes et qu'il soit donc difficile de faire la différence entre deux atomes voisins dans la classification périodique des éléments, cette technique a néanmoins été utilisée afin d'étudier la distribution des cations sur les différents sites de la structure de type spinelle inverse [10,11]. Il a été démontré que jusqu'à 15 % des ions vanadium peuvent occuper des sites octaédriques, une proportion équivalente de nickel occupant parallèlement des sites tétraédriques. Quant aux ions lithium, ces derniers occupent toujours des sites octaédriques [10,11].

Des affinements de structure par la méthode de Rietveld ont été réalisés pour les poudres préparées selon la réaction décrite précédemment. Les résultats obtenus en supposant une structure de type spinelle inverse idéale sont résumés dans les tableaux II.1

et II.2, la différence entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés est représentée sur la figure II.7.



**Figure II.6:** Représentations de la structure de  $\text{LiNiVO}_4$  selon les polyèdres de coordination autour des cations. Les atomes de lithium et de nickel sont situés au centre des sites octaédriques, les atomes de vanadium occupent des sites tétraédriques.

La maille cubique avec pour origine un atome de V est matérialisée par un carré noir sur la figure de gauche.

**Tableau II.1:** Données pour  $\text{LiNiVO}_4$ <sup>\*)</sup>:  $Fd\bar{3}m$  (227),  $a=8.21844(5) \text{ \AA}$ ,  $wR_p=0.1118$ <sup>\*\*) ,  $R_B=0.0340$ <sup>\*\*) )</sup></sup>

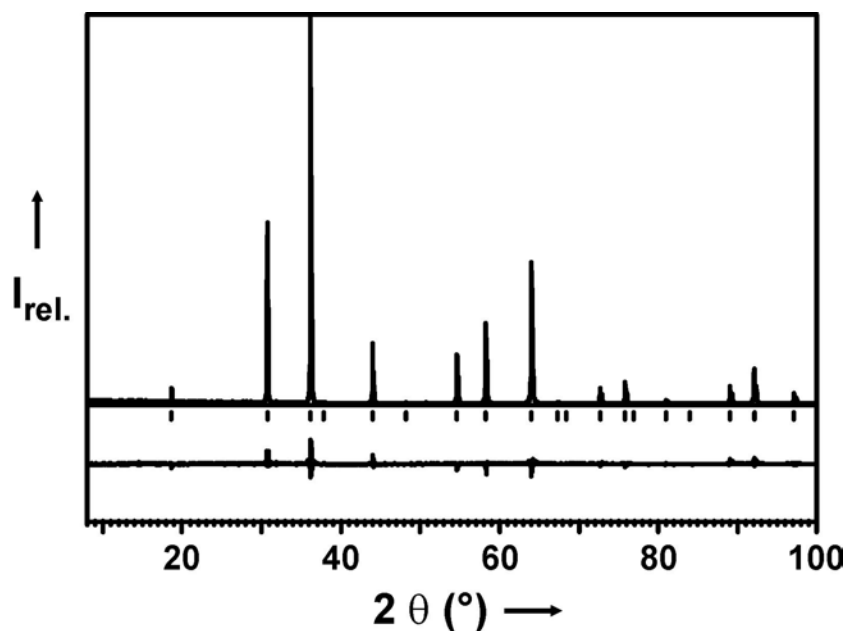
Atome	Position	Occupation	X	Y	z	$B_{\text{eq.}} (\text{\AA}^2)$
Li	16 d	0.5	5/8	5/8	5/8	1.97(3)
Ni	16 d	0.5	5/8	5/8	5/8	2.02(5)
V	8 a	1.0	0	0	0	1.78(3)
O	32 e	1.0	0.3700(2)	X	x	2.24(6)

<sup>\*)</sup> Conditions d'acquisition:  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ), géométrie:  $\theta-2\theta$ ,  $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , 10 s/pas. Conditions d'affinement: fonction Pseudo-Voigt, sans orientation préférentielle.

<sup>\*\*)  $wR_p = [\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum w_i y_{io}^2]^{1/2}$  et  $R_B = \sum |I_{ko} - I_{kc}| / \sum I_{ko}$ . Ici  $y_{io}$  et  $y_{ic}$  représentent les nombres de coups observés et calculés au  $i^{\text{ème}}$  pas,  $w_i$  est un facteur qui dépend la statistique du comptage,  $I_o$  et  $I_c$  sont les intensités intégrales observées et calculées de toutes les réflexions permises.</sup>

**Tableau II.2:** Valeurs du paramètre  $a$  et de la position des atomes d'oxygène comparées aux données de la littérature.

	$a (\text{\AA})$	$x (\text{O})$
Cette étude	8.218	0.370
Bernier et al. 1963 [6]	8.215	3/8
Liu et al. 2001 [11]	8.223	0.377



**Figure II.7: Affinement de type Rietveld pour  $\text{LiNiVO}_4$ , synthétisé à  $730^\circ\text{C}$ . Les diagrammes mesurés et calculés sont superposés en haut, leur différence est montrée en bas; les angles de réflexion permis par la loi de Bragg sont matérialisés par des petits tirets au milieu.**

Bien que la concordance entre les diffractogrammes mesurés et simulés soit déjà excellente, des calculs supplémentaires ont été réalisés en introduisant comme variables dans les calculs les occupations des sites atomiques.

Ces affinements ont démontré que d'une part les atomes de lithium occupent exclusivement la moitié des sites 16d. D'autre part, si nous supposons que 15 % des atomes de Ni et de V sont échangés (comme trouvé pour  $\text{LiNiVO}_4$  préparé par précipitation et recuit à  $300\text{--}600^\circ\text{C}$ ), cela conduit à une valeur du facteur de cohérence moins bonne ( $R_B = 3.60\%$  au lieu de  $3.40\%$ ).

#### **e) Pressage de la cible**

Lors de la pulvérisation de la cible, l'énergie des particules incidentes est majoritairement dissipée sous forme de chaleur ce qui peut entraîner des fissures dans la cible. Les cibles doivent donc posséder une grande rigidité mécanique associée à une grande compacité. La présence de fissures peut conduire à la pulvérisation d'une partie de la feuille d'étain, utilisée pour assurer un contact entre la cible et la porte-cible, et peut donc

provoquer une pollution de la couche mince. En tenant compte de l'ensemble de ces considérations, des cibles de 50 mm de diamètre ont été réalisées dans les conditions suivantes:

- Mélange de 20 g de poudre de  $\text{LiNiVO}_4$  avec 1 % en masse d'acide stéarique ( $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ ; 98%, poudre, Aldrich) dilué dans l'acétone.
- Pressage du mélange à 280 MPa sous air pendant 20 minutes.
- Recuit de la cible ainsi obtenue à 600 °C pendant 8 h pour accroître sa compacité et éliminer toute trace de liant.

L'épaisseur de la cible obtenue est d'environ 2.5 mm. Ceci correspond à une compacité de plus de 90 % par rapport à la valeur théorique. Il faut noter qu'il n'a pas été possible de réaliser des cibles compactes sans ajout de liant et sans recuit.

## **2- Les substrats**

L'étude des matériaux sous forme de couches minces nécessite des substrats ayant le meilleur état de surface possible et donc le plus proche possible d'un poli optique. Les substrats ont été choisis en fonction de la caractérisation envisagée:

- disques de carbone vitreux pour l'analyse de la composition par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et pour l'analyse par réaction nucléaire (NRA),
- plaques de silicium monocristallin (100) et (111) pour des études par RBS, par diffraction des rayons X et pour la caractérisation par spectroscopie Auger,
- disques d'acier inoxydable pour l'étude électrochimique ainsi que pour la diffraction des rayons X et les études par AFM,
- feuilles d'aluminium pour la microscopie électronique à balayage (MEB),
- grilles de cuivre pour la microscopie électronique à transmission (TEM).

Les disques d'inox et les morceaux de carbone vitreux ont été polis sur une polisseuse utilisant des feuilles de carbure de silicium (Soc. Escail, Chassieu) de différentes granulométries allant de 500 à 4000. Tous ces substrats ont été nettoyés préalablement dans une cuve à ultrasons, puis rincés à l'eau permutée, à l'éthanol et à l'acétone avant d'être séchés et conservés dans une étuve à 70 °C.



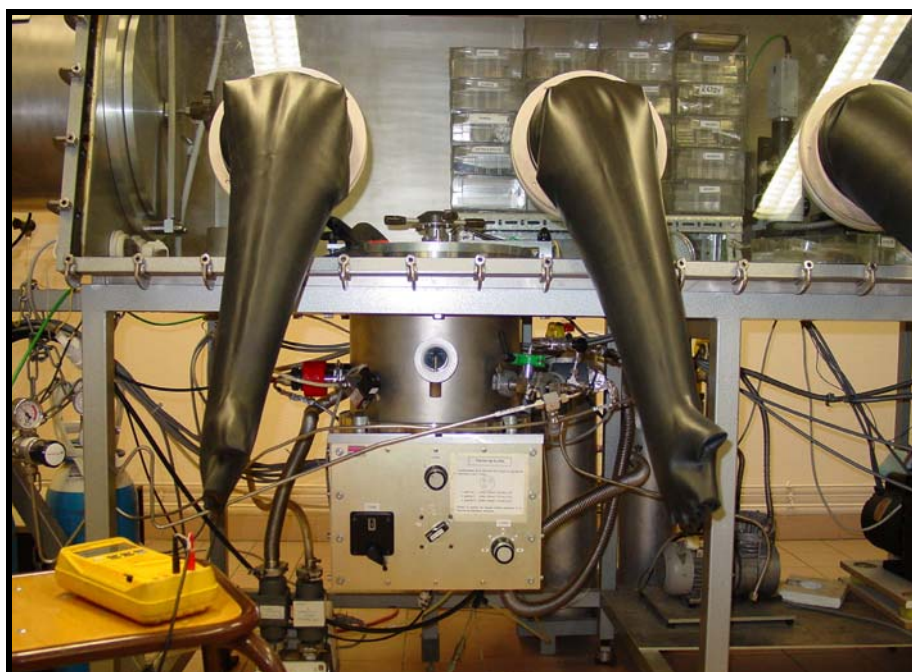
### 3- Conditions de synthèse

#### a) Appareillage

Même si les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail sont des oxydes, beaucoup de soin a été pris pour que les échantillons ne soient à aucun moment, pendant leur élaboration ou leur manipulation, en contact avec l'air, afin d'éviter une éventuelle modification ou altération du matériau sous l'influence de l'atmosphère ambiante.

Ainsi, le système de pulvérisation cathodique R.F. qui a été utilisé (Plassys) est intégré à une boîte à gants sous atmosphère d'argon contrôlée. La vue extérieure de cette installation est représentée sur la figure II.8. Cette boîte à gants est liée à une seconde par un sas, c'est dans cette dernière qu'ont été effectués les pesées, l'assemblage des batteries ainsi que toute autre préparation nécessaire à la caractérisation des couches minces. Les échantillons n'ont été en contact avec l'air qu'au moment du transfert de l'échantillon dans un appareillage de caractérisation (RBS, NRA, MEB...).

Toutes les pesées ont été effectuées avec une balance de précision (0.01 mg) et la masse de chaque couche correspond à la moyenne de cinq pesées successives.



**Figure II.8: Photographie de l'appareil de pulvérisation cathodique radio-fréquence à effet magnétron intégré dans une boîte à gants.**

**b) Réglage de l'atmosphère**

Après avoir installé la cible et fixé les substrats sur le plateau en vis-à-vis, l'enceinte a été évacuée pendant 8 à 12 heures, conduisant à une pression résiduelle de  $\sim 4 \times 10^{-5}$  Pa. Ensuite, la vanne entre l'enceinte et la pompe a été presque fermée et le ou les gaz ont été introduit(s) dans la chambre (puretés: argon: 99.995 %, oxygène: 99.5 %). Dans le cas d'une pulvérisation sous une atmosphère réactive, ceci a été fait de la manière suivante: un afflux d'oxygène a d'abord été initié menant à une pression donnée, puis de l'argon a été ajouté jusqu'à ce que le rapport entre les pressions partielles des deux gaz ait atteint la valeur désirée. Afin d'initier la plasma, une pression totale de 10 Pa a été imposée, puis sans toucher aux vannes d'entrée, cette dernière a été ajustée à la valeur choisie (0.5–4 Pa).

**c) Pulvérisation préalable**

Avant toute pulvérisation d'un matériau cible de composition complexe (comme dans notre cas, un oxyde contenant plusieurs cations), il est nécessaire d'effectuer une pré-pulvérisation afin d'assurer d'une part, un décapage de la cible (c'est à dire nettoyer la surface de la cible et éliminer les éventuels polluants présents) et d'autre part, d'atteindre un régime de pulvérisation constant et homogène. Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre peut varier de quelques minutes à plusieurs heures selon le matériau étudié et les conditions d'expérience [12,13]. En ce qui concerne  $\text{LiNiVO}_4$ , diverses expériences nous ont montré qu'une durée de 2 h pour la pré-pulvérisation était suffisante.

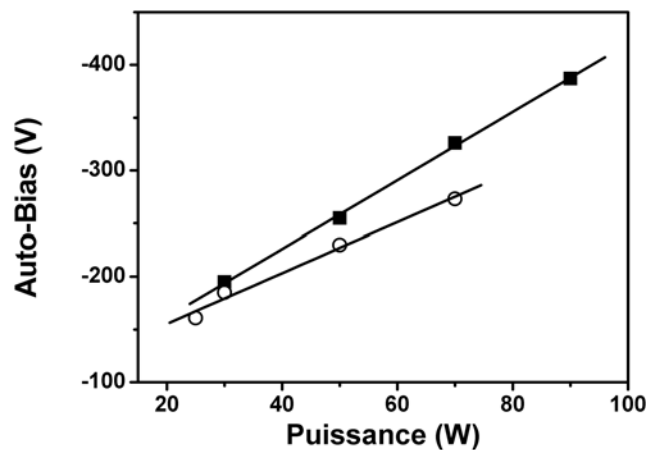
**d) Durées des dépôts en fonction du substrat**

Les matériaux ont été déposés sur plusieurs substrats à la fois, ces derniers étant fixés par un adhésif double face en cuivre sur un disque d'aluminium situé en vis-à-vis de la cible. Grâce à l'utilisation d'un cache, trois zones différentes ont été successivement exposées au flux de particules. Dans la première zone, des dépôts ont été effectués pendant 10 à 30 minutes sur un substrat en carbone ou en silicium en vue d'une analyse chimique par spectroscopies RBS et NRA (l'épaisseur de ces dépôts devant être de l'ordre de

200 à 400 Å). Selon les caractérisations envisagées, la durée de pulvérisation sur les deux autres zones était bien plus grande, pouvant aller jusqu'à 12 heures.

#### e) Autopolarisation de la cible

Toutes les cibles ont présenté une tension d'autopolarisation négative, aussi appelée auto-bias, qui a toujours été surveillée pendant l'élaboration des couches minces. Au cours d'un dépôt, le potentiel était relativement stable avec une très légère tendance à diminuer (variation ~ 5 % sur plusieurs heures).



**Figure II.9: Variation de la tension d'autopolarisation de la cible en fonction de la puissance appliquée. Les cercles vides représentent les résultats obtenus dans une atmosphère d'argon pur (0.5 Pa), les carrés pleins ceux dans un plasma réactif (10 mPa O<sub>2</sub> + 490 mPa Ar).**

L'auto-bias est une sonde sensible pour détecter des changements qui peuvent intervenir au cours du processus de pulvérisation [14,15]. Dans notre cas, le fait que le potentiel varie linéairement avec la puissance indique que les dépôts ont été effectués dans un régime de pulvérisation stable et homogène (figure II.9). Le potentiel est légèrement plus faible lorsque le plasma contient de l'oxygène. Une telle observation a également été faite pour des cibles de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et Li<sub>2</sub>O [14].

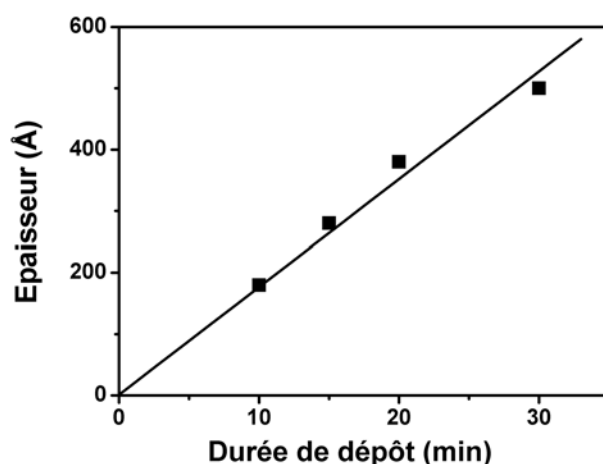
#### 4- Etude de la vitesse de dépôt en fonction des paramètres de pulvérisation

Afin de contrôler le processus d'élaboration des couches et d'optimiser leurs propriétés, nous avons étudié l'influence des paramètres de pulvérisation sur la vitesse de dépôt des couches minces d'oxydes dans le système Li-Ni-V-O. Pour cela nous avons fait varier un seul paramètre à la fois pour bien étudier son influence. Sauf mention contraire, les conditions standard ont été fixées comme suit:

- Puissance:  $P = 25 / 30 \text{ W}$
- Pression totale:  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$
- Pression partielle d'oxygène  $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ ou } 10 \text{ mPa}$
- Distance cible-substrat:  $d = 8 \text{ cm}$

##### *Principe de détermination de la vitesse de dépôt*

La vitesse de dépôt est définie par le rapport de l'épaisseur du dépôt sur la durée de pulvérisation. L'épaisseur des couches minces a été déterminée par une simulation des spectres de rétrodiffusion de Rutherford (RBS, cf. chapitre IIIA.1). Dans les conditions standard, l'épaisseur des couches varie linéairement avec la durée de pulvérisation (fig. II.10). Cette observation confirme bien que la pulvérisation est effectuée en régime stationnaire. De plus, il existe également une relation linéaire entre la masse de matériau déposé et la durée du dépôt, ce qui signifie que la densité des couches varie peu au cours du temps (avec l'épaisseur).

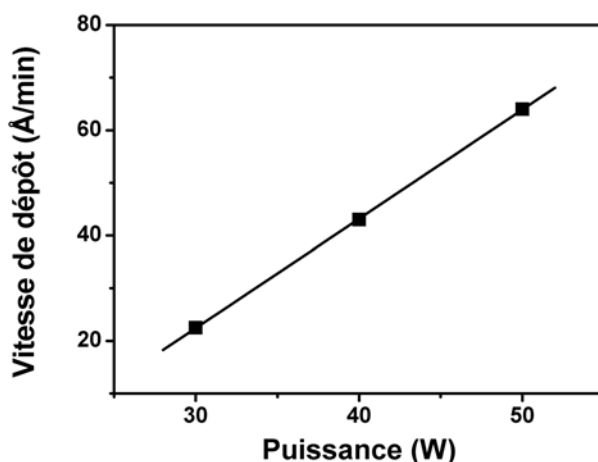


**Figure II.10:** Variation de l'épaisseur d'une couche mince de  $\text{Li}_x\text{NiV}_y\text{O}_z$  en fonction du temps de pulvérisation ( $P = 25 \text{ W}$ ,  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ mPa}$ ,  $d = 10 \text{ cm}$ ).

### a) Puissance

La pulvérisation d'un matériau donné n'est possible qu'au-delà d'un certain seuil de puissance. En général, la vitesse de dépôt augmente ensuite linéairement avec la puissance appliquée dans un large domaine. Quand les énergies des ions incidents ont atteint des valeurs si élevées qu'ils pénètrent à l'intérieur de la cible, les rendements de pulvérisation diminuent [16].

Nous avons fait varier la puissance r.f. appliquée à une cible de  $\text{LiNiVO}_4$  ( $\varnothing = 5 \text{ cm}$ ) entre 30 et 50 W pour différentes conditions expérimentales (pression totale, pression partielle d'oxygène...). Dans tous les cas étudiés, la vitesse de dépôt varie linéairement avec la puissance nominale de pulvérisation. La figure II.11 illustre cette relation affine dans le cas d'une atmosphère d'argon pur. Lorsque la puissance passe de 30 à 50 W, la vitesse de dépôt est quasiment multipliée par 3. Une telle corrélation a également été observée dans le cas d'un plasma réactif (les vitesses de dépôt étant considérablement plus faibles; cf. paragraphe d).



**Figure II.11: Relation entre la puissance et la vitesse de dépôt lors de pulvérisations effectuées sous une atmosphère d'argon pur ( $p = 1 \text{ Pa}$ ,  $d = 8 \text{ cm}$ ).**

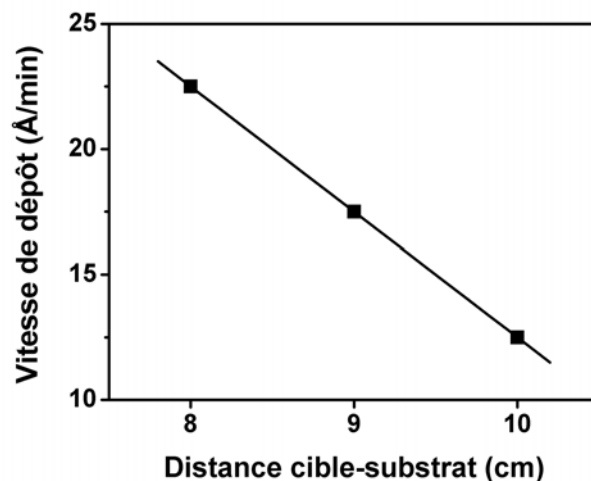
Une augmentation de la puissance conduit à une densité du plasma plus élevée et ainsi à une quantité plus grande d'ions  $\text{Ar}^+$  arrivant sur la cible. Le fait qu'il existe une relation linéaire entre la puissance et la vitesse de dépôt dans les conditions appliquées signifie que l'énergie des ions  $\text{Ar}^+$  est telle que ces derniers n'arrachent que des particules à la surface de la cible. Dans le cas où la puissance appliquée est plus élevée, les ions incidents pénètrent dans la cible ce qui entraîne une diminution de rendement de pulvérisation et un échauffement de la cible.

En prenant en compte la corrélation qui existe entre la puissance appliquée et la tension d'autopolarisation (cf. paragraphe IIB.3e), une relation proportionnelle entre le potentiel d'autopolarisation de la cible et la vitesse de dépôt peut aussi être établie.

Dans le but d'augmenter la vitesse de dépôt, il est tentant d'augmenter la puissance appliquée. Cependant, si celle-ci est trop forte, cela risque de provoquer des fissures dans la cible (bien que cette dernière soit refroidie par une circulation d'eau) qui la rendraient inutilisable.

### b) Distance cible-substrat

Nous avons étudié l'influence de la distance entre la cible et le substrat en se plaçant dans les conditions standard. Lorsque cette dernière diminue et passe de 10 à 8 cm, la vitesse de dépôt est quasiment doublée (figure II.12). Les mêmes observations ont également été faites pendant la pulvérisation cathodique à effet magnétron (R.F. ou D.C.) de matériaux appartenant aux systèmes suivants: In-Sn-O [17], Li-Ge-O [18] ou Si-C [19].



**Figure II.12: Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la distance de pulvérisation ( $P = 30 \text{ W}$ ,  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ mPa}$ ).**

Ce phénomène peut s'expliquer de deux manières différentes:

- D'une part, si la distance que doivent parcourir les particules pulvérisées est plus grande, cela induit une augmentation de la probabilité de collision avec les constituants

du plasma, d'où une diminution de la probabilité d'atteindre le substrat [19,20]. *Nyaiesh* a ainsi proposé le concept d'une *source virtuelle* [21]. Dans ce modèle, l'espace entre la cible et les substrats peut être divisé en deux régions dans lesquelles l'énergie des particules pulvérisées est fondamentalement différente. Dans la première, entre la cible et la *source virtuelle*, les particules éjectées ont une énergie cinétique plus grande que celle dissipée lors d'une collision avec un atome du plasma (« thermalization region »); dans ce cas, la vitesse de dépôt est donc pratiquement constante. Au-delà de cette limite, la vitesse de dépôt est inversement proportionnelle à la distance entre la source virtuelle et le substrat car le transport des particules est dominé par la diffusion (« diffusion region »).

Une représentation schématique du modèle de la *source virtuelle* est donnée sur la figure II.13, la relation entre la distance de pulvérisation et la vitesse de dépôt correspondante est représentée sur la figure II.14. Dans notre cas, il faut noter que bien que les substrats se trouvent au-delà de la *source virtuelle* dans la région de diffusion, la relation montrée dans la figure II.12 est plutôt linéaire qu'inversement proportionnelle.

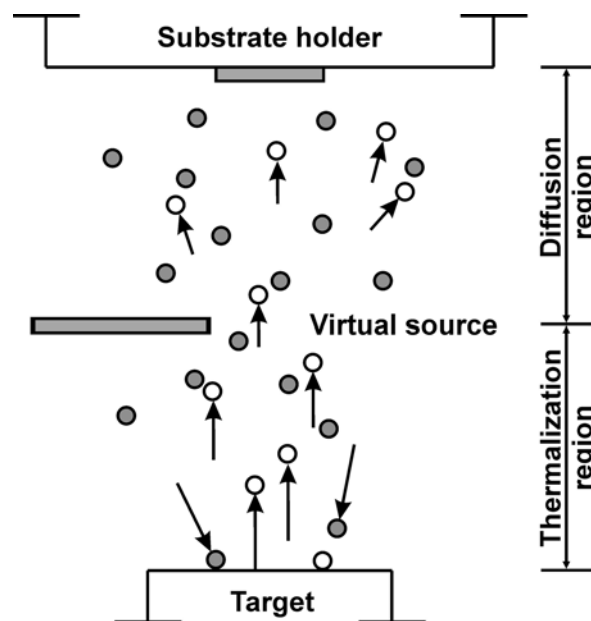


Figure II.13: Modèle de la *source virtuelle* d'après *Nyaiesh* [21].

- D'autre part, les particules qui sont éjectées de la cible ne suivent pas des trajectoires perpendiculaires à sa surface. En effet, la pulvérisation s'effectue dans un cône à partir de la cible. A une distance plus petite, une plus grande part du matériau pulvérisé est donc interceptée par un substrat donné.

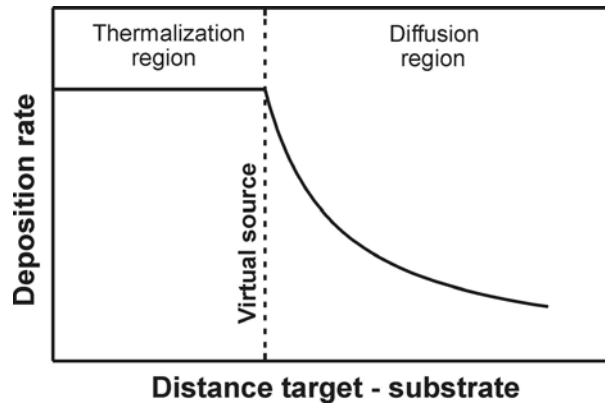


Figure II.14: Vitesse de dépôt en fonction de la distance d'après le modèle de la *source virtuelle* [21].

### c) pression totale

La manière dont la vitesse de dépôt évolue en fonction de la pression totale lors d'une pulvérisation cathodique dépend beaucoup du matériau à déposer et des conditions expérimentales. Tandis que la vitesse de dépôt augmente avec la pression totale entre 0.5 et 2 Pa pour des cibles de Li-Co-O [20] et de Li-Ge-O [18], elle diminue d'une façon continue pour  $\text{NaAl}_7\text{O}_{11}$  (0.1 – 1 Pa, [22]), In-Sn-O (0.050/0.075 Pa, [17]),  $\text{LiNiO}_2$  (4/8 Pa, [23]) et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (0.2 – 6 Pa, [24]). Dans le cas de SiC, la vitesse de dépôt passe par un maximum à une pression de 0.15 Pa [19].

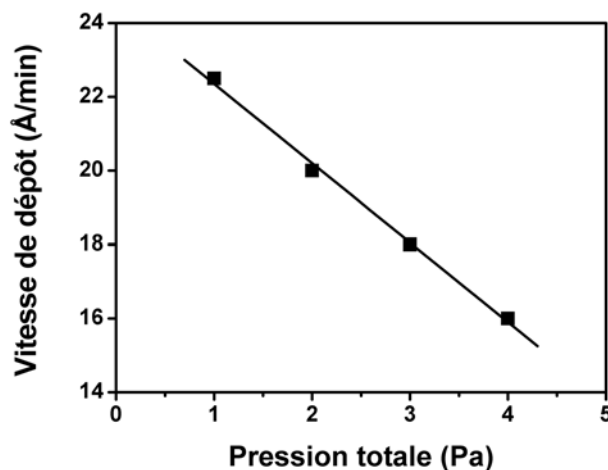


Figure II.15: Relation entre la pression totale dans l'enceinte et la vitesse de dépôt ( $P = 30 \text{ W}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ mPa}$ ,  $d = 8 \text{ cm}$ ).



En ce qui concerne nos dépôts effectués en conditions standard, la vitesse de dépôt diminue linéairement quand la pression augmente entre 1 et 4 Pa (figure II.15).

Les diverses évolutions observées dans la littérature peuvent s'expliquer aisément si nous prenons en compte deux phénomènes opposés qui ont lieu quand la pression totale est augmentée:

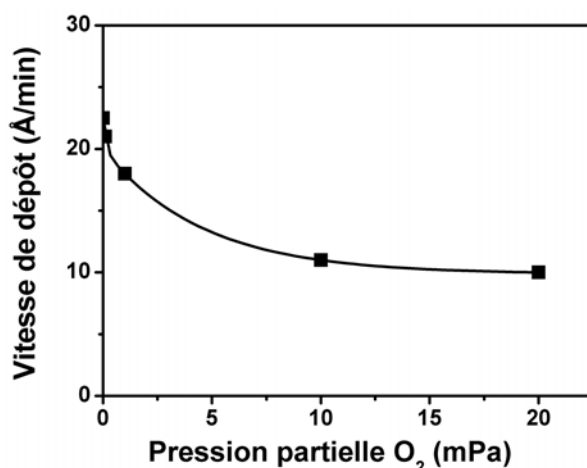
- D'une part, le nombre d'ions  $\text{Ar}^+$  qui vont bombarder la cible est plus grand. Par conséquent, le nombre de particules éjectées par unité de temps est plus grand.
- D'autre part, le libre parcours moyen  $\lambda$  des particules pulvérisées devient plus petit ( $\lambda$  étant inversement proportionnel à la pression totale). Ainsi, la probabilité que ces particules subissent des collisions va être plus grande, ce qui diminue le nombre de particules qui vont atteindre les substrats.

Dans nos conditions opératoires, le second phénomène, c'est-à-dire la réduction du libre parcours moyen, semble être manifestement prépondérant.

#### **d) pression partielle d'oxygène**

Pour une pression totale de 1 Pa, la vitesse de dépôt des couches minces dans notre système Li-Ni-V-O diminue globalement lorsque la teneur en oxygène augmente de 0 à 2 % (soit entre 0 et 20 mPa; figure II.16). Cette diminution est plus marquée pour les faibles pressions partielles d'oxygène. Ainsi, nous observons une chute de 20 % (par rapport à une atmosphère d'argon pur) lorsque l'atmosphère est seulement constituée de 0.1 % d'oxygène. La diminution est plus faible ensuite, elle ne vaut que 10 % (en proportions relatives) lorsque la pression partielle d'oxygène passe de 1 à 2 %.

Des évolutions similaires ont été observées lors de la pulvérisation cathodique d'oxydes de métaux de transition comme  $\text{V}_2\text{O}_5$  [25] ainsi que de matériaux contenant du lithium tels que  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [14] ou  $\text{Li-Ge-O}$  [18,20]. Néanmoins, il faut noter que ce comportement n'est pas unique. En effet, dans le cas de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , la vitesse de dépôt passe par un minimum à  $p_{\text{O}_2} = 1\%$  (pour  $P = 30\text{ W}$ ,  $p_{\text{totale}} = 2.7\text{ Pa}$ ,  $d = 5-6\text{ cm}$  [14]) alors que pour d'autres matériaux préparés dans des conditions comparables, la vitesse de dépôt est quasi-indépendante de la composition de l'atmosphère (par ex.  $\text{Ce-V-O}$  [13] ou  $\text{In-Sn-O}$  [26]).



**Figure II.16: Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle d'oxygène ( $P = 30\text{ W}$ ,  $p_{\text{totale}} = 1\text{ Pa}$ ,  $d = 8\text{ cm}$ ).**

La teneur en oxygène a un rôle important sur plusieurs aspects du processus de pulvérisation dont l'importance individuelle ne peut pas être isolée aisément:

- La nature des espèces détectées dans un plasma mixte dépend de sa teneur en gaz réactif. Aux pressions partielles d'oxygène importantes, la plupart des atomes de métaux de transition peuvent être présents sous forme de particules oxygénées [27] (dans le cas présent par ex.  $\text{NiO}^+$ ,  $\text{VO}^+$ ,  $\text{VO}_2^+$ ...). Etant donné que ces ions moléculaires ont une dimension beaucoup plus grande que les atomes/ions libres, leur libre parcours moyen dans le plasma est plus petit, ce qui induit une plus faible probabilité de se déposer sur le substrat.
- En l'absence d'oxygène (ou aux faibles pressions partielles d'oxygène), les lacunes d'oxygène qui se forment localement à la surface de la cible suite à l'éjection d'atomes d'oxygène, ne sont pas remplies par des atomes d'oxygène du plasma. Les cations voisins sont donc moins fortement liés ce qui conduit à un rendement de pulvérisation plus élevé aux faibles pressions partielles d'oxygène [28].
- Il faut également noter d'ores et déjà que la composition de la surface de la cible varie selon la nature du plasma (absence ou présence d'oxygène, cf. paragraphe II.5) et que cela peut avoir une influence sur la vitesse de dépôt.

## 5- Evolution de la composition de la cible

La composition des couches élaborées par pulvérisation cathodique est très dépendante des paramètres expérimentaux choisis. Dans des conditions particulières, la composition des dépôts peut être identique ou très proche de celle de la cible, même s'il s'agit de matériaux complexes [12,29,30]. L'influence des différentes variables qui modifient la composition du plasma et les processus au sein de ce dernier ont souvent été étudiés et plus ou moins bien compris [18,21,22,31].

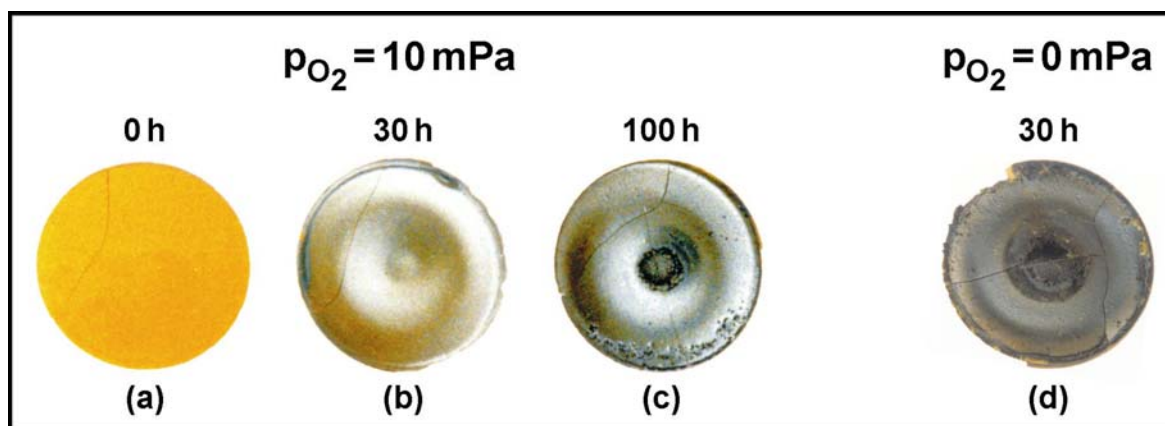
Par contre, des études systématiques de l'évolution de la composition de la cible au cours du processus ont été menées beaucoup plus rarement et presque exclusivement dans le cas d'une pulvérisation réactive à partir d'une cible métallique, dans le but de relier le degré d'oxydation du matériau en surface avec la vitesse de dépôt [32].

Nous avons suivi l'évolution de la composition de la surface de la cible en fonction de la durée de pulvérisation en absence d'oxygène et pour une pression partielle de 1 %, les autres paramètres étant fixés à  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ ,  $P = 30 \text{ W}$ ,  $d = 8 \text{ cm}$ .

### a) Observation des cibles

Tandis que les cibles sont de couleur initialement ocre (couleur de  $\text{LiNiVO}_4$ , figure III.17a), leurs surfaces deviennent de plus en plus sombres au cours du processus de pulvérisation. Après 30 heures de pulvérisation dans un plasma réactif, nous observons une couche très fine de couleur marron, le reste de la cible ayant conservé sa couleur initiale (figure II.17b). L'observation de la surface de la cible après plusieurs dizaines d'heures de pulvérisation nous indique l'existence de plusieurs zones (figure II.17c):

- Au centre de la cible est observé un cercle noir d'environ 1 cm de diamètre dont la surface poreuse a un aspect rugueux.
- A une distance d'environ 1.5 cm par rapport au centre de la cible s'est formé un anneau concentrique (~0.5 cm de large) de couleur marron avec un reflet métallique dont la surface est plane.
- A l'exception de ces deux zones, la surface est seulement ocre sombre, ce qui signifie que la pulvérisation n'a que peu eu lieu dans cette zone.



**Figure II.17: Photos de la surface de cibles de  $\text{LiNiVO}_4$  après différentes durées d'utilisation (diamètre d'une cible: 5 cm).**

L'anneau concentrique correspond à la zone de pulvérisation intense et le centre de la cible a souvent été identifié comme une zone de rétro-pulvérisation [14].

Les mêmes observations ont été faites sur la surface d'une cible exposée à un plasma d'argon pur pendant seulement 30 h (figure II.17d).

### **b) Analyse par diffraction X**

Une analyse par diffraction X a été effectuée sur la cible complète en essayant de placer sélectivement l'anneau qui correspond à la zone de pulvérisation sous le faisceau incident. La figure II.18a nous montre que la cible avant pulvérisation ne contient que  $\text{LiNiVO}_4$ . Il faut cependant noter que l'intensité de la raie (400) située à  $44.0^\circ$  en  $2\theta$  est plus importante que celle de la raie voisine (422) à  $54.7^\circ$  alors que le rapport théorique est 1.1/1. Cela peut être dû au fait que pendant le pressage de la cible des grains sont orientés préférentiellement selon les plans (100).

Après 30 heures de pulvérisation dans un gaz réactif qui contient 10 mPa d'oxygène (1 %) le diffractogramme (b) correspond toujours à  $\text{LiNiVO}_4$  pur - bien que la surface de la cible apparaisse modifiée.

Après 100 h de pulvérisation, il apparaît sur le diffractogramme (c) des pics supplémentaires peu intenses attribuables à  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $2\theta = 33.9^\circ$  et  $56.7^\circ$ ) et  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  ( $21.4^\circ$ ).

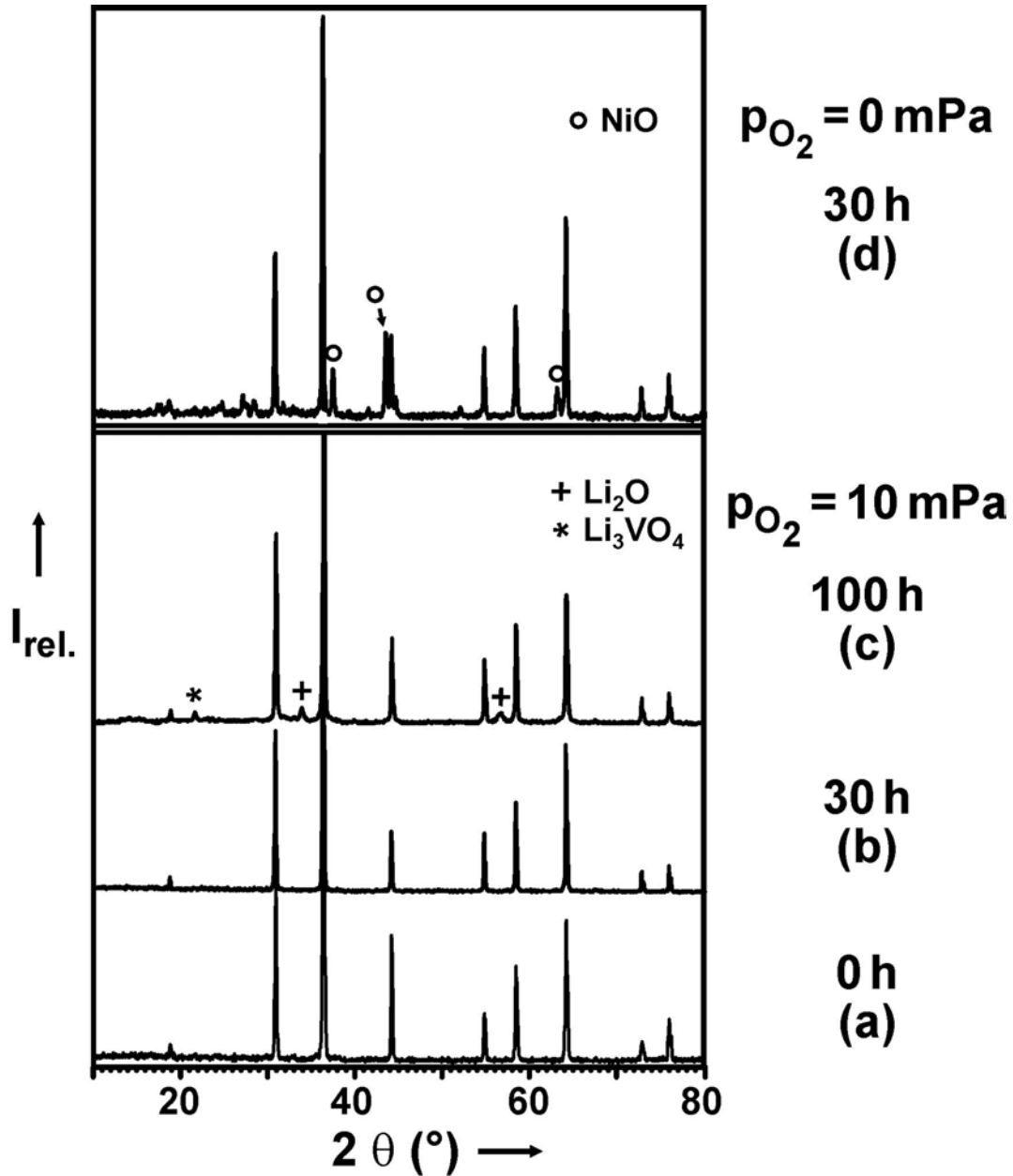


Figure II.18: Diagrammes de diffraction X de la surface des cibles après utilisation dans différentes conditions ( $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ ,  $P = 30 \text{ W}$ ,  $d = 8 \text{ cm}$ ). Des pulvérisations ont été effectuées sous une pression partielle d'oxygène de 10 mPa (figures a – c) et sans oxygène dans le plasma (figure d).

Les résultats sont différents pour la cible employée lors de la pulvérisation en l'absence d'oxygène dans le plasma (figure II.18d, 30 h d'utilisation). En plus des raies caractéristiques de  $\text{LiNiVO}_4$  apparaissent de nombreuses raies supplémentaires (31 pour  $2\theta < 80^\circ$ ) dont les trois plus intenses correspondent à  $\text{NiO}$ . Une intégration des pics montre que seulement trois quarts de l'intensité diffractée est liée à la présence de la structure de

type spinelle inverse, ~15 % à NiO et ~10 % sont repartis entre les raies de faible intensité qui ne sont pas facilement attribuables à des phases connues.

Afin de préciser la nature du matériau noir constituant l'anneau concentrique, un prélèvement a été étudié en diffraction de rayons X (figure II.19). Le diffractogramme est caractérisé majoritairement par des raies intenses de NiO, quelques pics de  $\text{LiNiVO}_4$  ainsi que par une raie large (située vers  $32^\circ$ ) caractéristique d'un matériau amorphe.

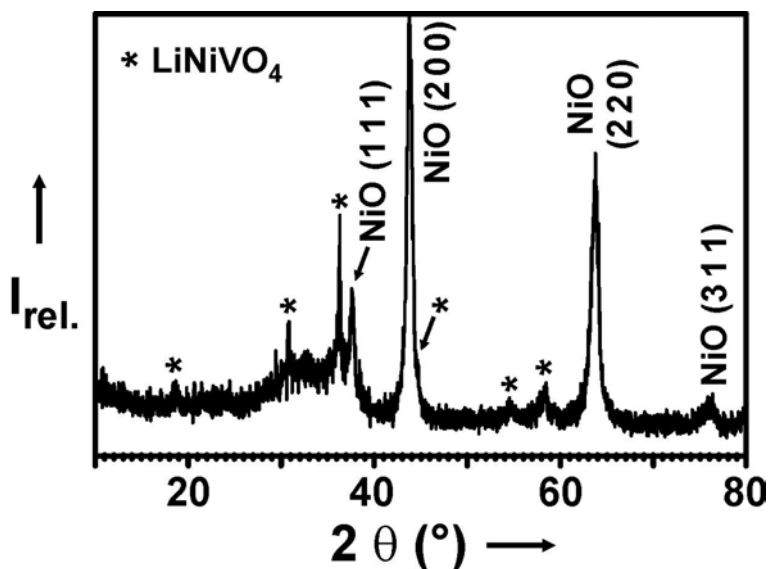


Figure II.19: Diagramme de diffraction X de la poudre noire prélevée sur la surface d'une cible utilisée pour une pulvérisation en l'absence d'oxygène.

### c) Discussion

Les résultats montrent que la surface de la cible évolue considérablement au cours des pulvérisations successives. Les changements observés sont beaucoup plus importants lorsque les dépôts sont préparés en l'absence d'oxygène. Il est évident qu'il ne s'agit pas d'un simple processus qui prendrait en compte les différents rendements de pulvérisation des éléments. Bien que la composition de la surface de la cible évolue au cours des pulvérisations successives, il est néanmoins possible de toujours travailler en régime de pulvérisation stable après les deux heures de pré-pulvérisation, et surtout de préparer de manière reproductible des dépôts de composition constante.

Lors de la pulvérisation cathodique à partir d'une cible constituée d'un oxyde mixte de lithium, des observations similaires ont été faites [14,33,34]. Ainsi, après une

longue utilisation, la surface d'une cible de  $\text{LiCoO}_2$  présente des changements de composition en fonction de la zone de la cible étudiée [34]. Globalement, la cible s'appauvrit en lithium (déterminé par ICP-MS), mais cette évolution est surtout observée au niveau d'un anneau de couleur différente du reste de la cible.

De telles évolutions ont également été observées pour  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [14,33]. *Dudney et al.* ont proposé un mécanisme pour expliquer l'existence de zones de la cible plus ou moins riches en lithium. Ces derniers ont observé un cercle au coeur de la cible dont la composition est  $\text{Li}_2\text{O}$ . Ils ont évoqué une décomposition du matériau de la cible dans la région de pulvérisation intense et une migration du lithium à la surface [14,34].

Cette discussion sera reprise dans le chapitre IIIA afin de relier l'évolution de la composition de la cible et la composition des dépôts.

## **Conclusion**

Diverses couches minces ont été élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à partir d'une cible de  $\text{LiNiVO}_4$  sous des pressions totales comprises entre 1 et 4 Pa, en utilisant différentes puissances allant de 30 à 50 W, en variant la distance cible – substrat entre 8 et 10 cm et sous différentes atmosphères plasmagènes (argon pur ou mélange argon/oxygène, la pression partielle d'oxygène pouvant varier de 0 à 10 %).

Cette étude a montré que la vitesse dépôt (qui est un paramètre important lors de la réalisation industrielle de microbatteries) est étroitement dépendante des différents paramètres de pulvérisation. Ainsi, il est possible d'accroître la vitesse de dépôt en augmentant la puissance nominale de pulvérisation (à condition de ne pas induire de fissures dans la cible, ce qui la rendrait inutilisable). Lorsque nous augmentons la distance cible-substrat, la pression totale (entre 1 et 4 Pa) ou la pression partielle d'oxygène, la vitesse de dépôt diminue.

Nous avons également constaté que la surface des cibles évolue au cours des pulvérisations successives, les modifications observées étant plus importantes lorsque les dépôts sont effectués en l'absence d'oxygène.

**Bibliographie du chapitre II**

- [1] F. Orsini, E. Baudrin, S. Denis, L. Dupont, M. Touboul, D. Guyomard, Y. Piffard, J.-M. Tarascon, *Solid State Ionics* 107 (1998) 123.
- [2] G. T. K. Fey, D.-L. Huang, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 295.
- [3] Q. Y. Lai, J. Z. Lu, X. L. Liang, F. Y. Yan, X. Y. Ji, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 381.
- [4] J.-R. Liu, M. Wang, X. Lin, D.-C. Yin, W.-D. Huang, *J. Power Sources* 108 (2002) 113.
- [5] S. M. Yang, Thèse (Master), National Central Univesity, Taiwan, 1995.
- [6] J. C. Bernier, P. Poix, A. Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963 (1963) 445.
- [7] S. R. S. Prabakaran, M. S. Michael, S. Radhakrishna, C. Julien, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1791.
- [8] C. Julien, M. Massot, C. Perez-Vicente, *Mat. Sci. Eng.* B75 (2000) 6.
- [9] M. Arrabito, N. Penazzi, S. Panero, P. Reale, *J. Power Sources* 94 (2001) 225.
- [10] S. Panero, P. Reale, F. Bonino, B. Scrosati, M. Arrabito, S. Bodoardo, D. Mazza, N. Penazzi, *Solid State Ionics* 128 (2000) 43.
- [11] R. S. Liu, Y. C. Cheng, R. Gundakaram, L. Y. Jang, *Mat. Res. Bull.* 36 (2001) 1479.
- [12] T. I. Selinder, G. Larsson, U. Helmersson, P. Olsson, J.-E. Sundgren, S. Rudner, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1907.
- [13] E. Masetti, F. Varsano, F. Decker, A. Krasilnikova, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2085.
- [14] N. J. Dudney, J. B. Bates, J. D. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol.* A11 (1993) 377.
- [15] S. Baba, K. Numata, H. Saito, M. Kumagai, T. Ueno, B. Kyoh, S. Miyake, *Thin Solid Films* 390 (2001) 70.
- [16] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology; principles, technology and applications*. Noyes Publ., Westwood, New Jersey, 1992.
- [17] W.-F. Wu, B.-S. Chiou, *Thin Solid Films* 247 (1994) 201.
- [18] F. Roux, G. Baud, J. P. Besse, G. Blondiaux, M. Jacquet, *Solid State Ionics* 104 (1997) 177.



- [19] L. Gou, C. Qi, J. Ran, C. Zheng, *Thin Solid Films* 345 (1999) 42.
- [20] F. Roux, Thèse, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1998.
- [21] A. R. Nyaiesh, *Vacuum* 36 (1986) 307.
- [22] E. Caudron, G. Baud, J. P. Besse, G. Blondiaux, M. Jacquet, *Solid State Ionics* 57 (1992) 189.
- [23] F. Michalak, K. von Rottkay, T. Richardson, J. Slack, M. Rubin, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3085.
- [24] B. Hunsche, M. Vergöhl, H. Neuhäuser, F. Klose, B. Szyszka, T. Mattheé, *Thin Solid Films* 392 (2001) 184.
- [25] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, S. Skaarup, *J. Power Sources* 43 (1993) 127.
- [26] C. G. Choi, K. No, W.-J. Lee, H.-G. Kim, S. O. Jung, W. J. Lee, W. S. Kim, S. J. Kim, C. Yoon, *Thin Solid Films* 258 (1995) 274.
- [27] V. Vancoppenolle, P.-Y. Jouan, M. Wautelet, J.-P. Dauchot, M. Hecq, *Surf. Coat. Technol.* 116-19 (1999) 933.
- [28] E. H. Hasseltine, F. C. Hurlbut, N. T. Olson, H. P. S. Jr., *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 4313.
- [29] R. L. Sandstrom, W. J. Gallagher, T. R. Dinger, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, A. W. Kleinsasser, R. J. Gambino, B. Bumble, M. F. Chisholm, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 444.
- [30] M. Salluzzo, I. Maggio-Aprile, Ø. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 683.
- [31] P. Gao, L. J. Meng, M. P. d. Santos, V. Teixeira, M. Andritschky, *Thin Solid Films* 377-388 (2000) 557.
- [32] J. A. Theil, E. Kusano, A. Rockett, *Thin Solid Films* 298 (1997) 122.
- [33] N. J. Dudney, J. B. Bates, R. A. Zuhr, C. F. Luck, J. D. Robertson, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 655.
- [34] J. F. Whitacre, W. C. West, B. V. Ratnakumar, *J. Power Sources* 103 (2001) 134.

## CHAPITRE III

*Caractérisation chimique et  
structurale des couches minces*

## Introduction

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres de dépôt sur la composition, la morphologie et la structure des couches minces  $\text{Li}_x\text{NiV}_y\text{O}_z$  élaborées par pulvérisation cathodique.

Dans un premier temps, une analyse de la composition chimique et du profil de composition (évolution des concentrations atomiques des différents éléments en fonction de l'épaisseur) a été réalisée par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS; détermination du rapport atomique V/Ni), par analyse par réaction nucléaire (NRA; dosage du lithium) et par spectroscopie Auger (AES).

Une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a ensuite été entreprise afin de déterminer l'influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène pendant le processus de pulvérisation sur la morphologie des couches déposées.

La cristallinité des échantillons a fait l'objet d'une étude par diffraction des rayons X (DRX) en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  et en incidence rasante, ainsi que par microscopie électronique à transmission (MET).

Finalement, des couches minces de compositions particulières ont ensuite été recuites à des températures comprises entre 200 et 730°C. L'influence de la composition et des conditions de recuit sur la morphologie et le processus de cristallisation a été étudié par MEB, microscopie à force atomique (AFM) et DRX.

## **A) Caractérisation chimique des couches brutes**

Etant donné la faible quantité de matière déposée ( $< 0.5$  mg), la détermination de la composition de nos dépôts a été effectuée grâce à l'utilisation de techniques bien adaptées à l'étude des couches minces. Nous avons en particulier utilisé la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), qui est une méthode quantitative et non destructive, pour doser les éléments de transition, l'analyse par réaction nucléaire (NRA) pour déterminer la teneur en lithium en utilisant un étalon de LiF et également la spectroscopie Auger, qui est plutôt une méthode qualitative, pour s'assurer de l'homogénéité de la composition des couches.

### **1- La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)**

#### **a) Principe de la spectroscopie RBS [1]**

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford est basée sur la mesure des énergies des particules rétrodiffusées lorsqu'on bombarde un matériau par un faisceau de haute énergie (de 1 à 5 MeV). Il s'agit d'une méthode quantitative qui permet d'identifier et de doser les différents constituants d'une couche mince, sur une épaisseur de plusieurs centaines d'Angströms. Un accélérateur Van de Graaf génère des particules  $^4\text{He}^+$  monocinétiques. Les particules incidentes sont rétrodiffusées par choc élastique avec les atomes de la couche, leur direction et leur énergie sont alors modifiées. Connaissant l'énergie des ions rétrodiffusés, il est possible d'en déduire la nature de l'élément sondé, la composition des couches et l'épaisseur de la couche. Le schéma de principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford est représenté sur la figure III.1. Le spectre obtenu donne pour chaque élément détecté un pic dont la largeur est proportionnelle à l'épaisseur  $x$  de la couche et dont l'aire est proportionnelle au nombre d'atomes par unité de surface (figure III.2). Les trois paramètres les plus importants sont le facteur cinématique ( $K$ ), la perte d'énergie ( $\Delta E$ ) et l'aire du pic ( $A$ ). En effet, ces derniers permettent respectivement d'identifier la nature de l'élément sondé, l'épaisseur de la couche ( $x$ ) et surtout le nombre d'atomes par unité de surface.

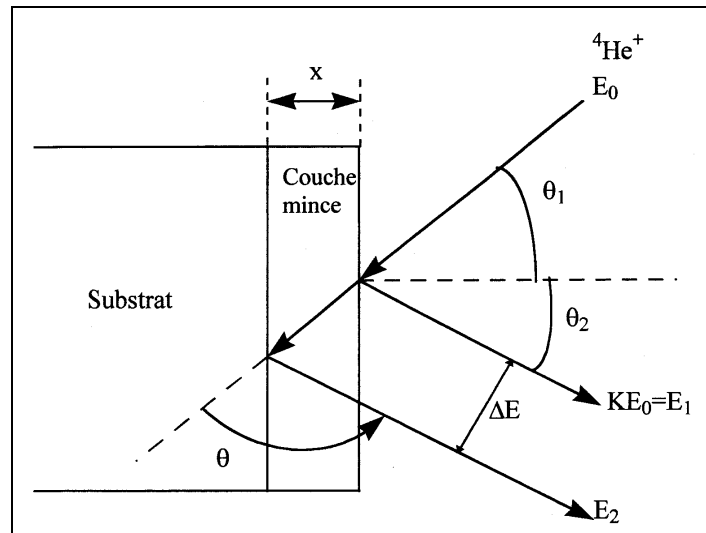


Figure III.1: Schéma de principe de la spectroscopie de Rutherford.  $E_0$  correspond à l'énergie des particules incidentes avant la collision,  $E_1$  est l'énergie d'un ion rétrodiffusé à la surface de la couche mince et  $E_2$  est l'énergie d'un ion rétrodiffusé après avoir parcouru l'épaisseur  $x$  de couche mince.

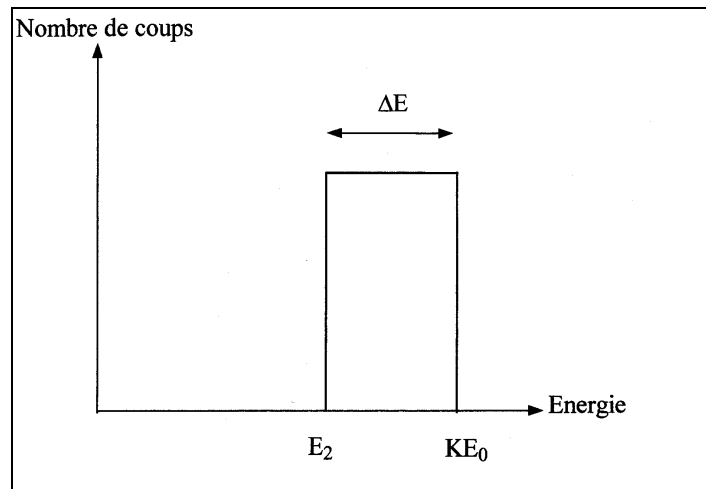


Figure III.2: Spectre RBS théorique d'une couche mince constituée d'un seul élément.

### 1- Le facteur cinématique $K$

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

$$E_1 = K \cdot E_0$$

K est appelé le facteur cinématique. Sa détermination suppose que la collision entre les particules incidentes et les atomes de la couche mince soit élastique. Ainsi, lorsqu'un ion incident  ${}^4\text{He}^+$  de masse  $M_1$  et de vitesse constante subit une collision avec un atome immobile de masse  $M_2$ , son énergie est partiellement transférée à l'atome immobile, à condition que des réactions nucléaires soient absentes. Le facteur cinématique K est donné par la relation suivante:

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

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

## 2- La perte d'énergie $\Delta E$

L'ion rétrodiffusé à la surface de la couche possède une énergie  $E_1 = K \cdot E_0$ ,  $E_2$  est l'énergie de l'ion rétrodiffusé après avoir parcouru l'épaisseur  $x$  de la couche. Le spectre RBS donne pour chaque élément un pic qui est caractérisé par une perte d'énergie  $\Delta E$ . Celle-ci est donnée par la relation suivante:

$$\Delta E = K \cdot E_0 - E_2 = [\varepsilon] \cdot N \cdot x$$

N est le nombre d'atomes par unité de surface et  $[\varepsilon]$  est le facteur de section efficace d'arrêt. Ce dernier est relié à l'angle  $\theta_1$  (angle entre le faisceau d'ions incidents et la normale à la couche) et à l'angle  $\theta_2$  (angle entre la normale à la couche et la trajectoire d'un ion rétrodiffusé) par la relation suivante:

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

$\left. \frac{dE}{dx} \right|_{in}$  représente l'énergie qui est perdue lorsque les ions traversent vers l'intérieur de la couche;  $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{out}$  représente l'énergie qui est perdue lorsque les ions traversent la couche vers l'extérieur. Ainsi, à partir de la perte d'énergie  $\Delta E$  et du facteur de section efficace d'arrêt, il est possible de déterminer l'épaisseur  $x$  de la couche.

### 3- L'aire du pic

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

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot x$$

$\sigma$  est la section efficace,  $\Omega$  est l'angle solide sous-tendu par le détecteur et  $Q$  est le nombre d'ions incidents heurtant la couche mince. Connaissant le nombre d'atomes  $N$  par unité de surface pour chaque élément constituant la couche, il est possible de déterminer la composition de la couche, le rapport atomique étant proportionnel au rapport des aires des pics:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{A_A}{A_B} \frac{\sigma_A}{\sigma_B}$$

$N_A$  est le nombre d'atomes d'élément A par unité de surface,  $N_B$  est le nombre d'atomes d'élément B par unité de surface,  $A_A$  et  $A_B$  sont respectivement les aires des pics correspondant à l'élément A et à l'élément B.

L'aire du pic est proportionnelle à la section efficace. Ainsi, la section efficace différentielle s'exprime par la relation suivante:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4E} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \frac{\left\{ \left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \cdot \sin \theta \right]^2 \right\}^{1/2} + \cos \theta}{\left[ 1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \cdot \sin \theta \right]^2}^2$$

La section efficace différentielle est donc proportionnelle au carré du numéro atomique ( $e$ : charge élémentaire d'un électron). Ainsi, plus  $Z$  est grand, plus l'aire est grande. Les intensités des pics correspondant aux atomes de nickel et de vanadium sont donc beaucoup plus grandes que celle correspondant aux atomes d'oxygène.

La spectroscopie RBS est une méthode d'analyse élémentaire non destructive particulièrement bien adaptée pour l'étude des couches minces. Elle permet un dosage simultané de tous les éléments présents dans la couche. La forme des pics caractéristiques de chaque élément peut indiquer l'existence d'éventuels gradients de concentration. La limite de sensibilité de cette méthode varie de quelques pour cents à 1 % en fonction du numéro atomique.

### **b) Conditions opératoires**

L'étude par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford a été réalisée avec l'aide du Prof. Ph. Moretto et L. Serani au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG).

Le faisceau utilisé est constitué d'ions  $^4\text{He}^+$  d'énergie 2 MeV, afin de rester dans le domaine énergétique où le modèle de Rutherford est applicable. Le courant de faisceau est réglé entre 10 et 30 nanoampères et la charge d'acquisition est de 30  $\mu\text{C}$ ; ces conditions permettant d'obtenir une bonne résolution des pics. Les échantillons ont été placés dans une chambre d'analyse sous ultravide. Le détecteur de 25 mm<sup>2</sup> a été placé à 100 mm de l'échantillon à analyser et à 20° par rapport au faisceau incident. Avant chaque série d'expériences, une calibration a été réalisée avec trois étalons (carbone, silicium et silicium recouvert par une fine couche d'or), dont les facteurs cinématiques sont bien connus afin d'établir la correspondance entre le canal et la valeur en énergie. La détermination quantitative des teneurs en vanadium et en nickel et de l'épaisseur des couches a été réalisée par simulation à l'aide du logiciel RUMP [2].

Afin d'obtenir des pics bien séparés pour les éléments de transition et donc de permettre une quantification individuelle précise, l'épaisseur des couches analysées par RBS a été limitée à 400 Å au maximum. Des exemples de spectres de rétrodiffusion de Rutherford ainsi que leurs simulations sont donnés dans la figure III.3 (p. 68).



## 2- L'analyse par réaction nucléaire (NRA): dosage du lithium

### a) Principe de la mesure

Les méthodes de microanalyse nucléaires basées sur l'utilisation d'accélérateurs de particules sont particulièrement bien adaptées à l'étude de la composition de matériaux, surtout pour les couches minces [3].

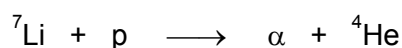
Dans certaines conditions, la particule incidente d'énergie connue et un atome de la « cible » réagissent pour donner une ou plusieurs particules nouvelles dont l'énergie est caractéristique de l'élément analysé.

Alors que la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford est bien adaptée à l'analyse d'éléments lourds, l'analyse par réaction nucléaire induite par des protons ou des particules  $\alpha$  (= des ions  $^4\text{He}^+$ ) d'énergie de 100 keV à quelques MeV est la technique la mieux adaptée pour étudier les éléments légers. Elle est utilisée notamment pour doser outre le lithium, le carbone, l'azote ou l'oxygène dans des céramiques.

### b) Conditions opératoires

Le dosage du lithium par réaction nucléaire a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG) en collaboration avec P. Moretto et L. Serani.

Parmi les différentes réactions nucléaires possibles qui peuvent être utilisées pour déterminer la composition en lithium [4], nous avons choisi la réaction suivante:



Cette réaction peut aussi s'écrire  $^7\text{Li}(\text{p},\alpha)^4\text{He}$ . En utilisant un faisceau de protons d'énergie constante de 1 MeV, le lithium contenu dans la couche mince réagit avec les protons; le nombre de particules  $\alpha$  détectées est proportionnel à la valeur absolue de la teneur en lithium à condition de connaître tous les paramètres et en particulier la dépendance en énergie de la section efficace de réaction. La connaissance de ces paramètres expérimentaux n'est pas nécessaire si nous utilisons un matériau étalon.

Deux couches minces de LiF, d'environ 2000 Å d'épaisseur préparées par évaporation respectivement sur un substrat en Mylar® (un polyester très résistant à la déchirure) et sur une feuille d'or ont été utilisées pour calibrer le rendement des particules  $\alpha$ . La quantité de fluor dans cet étalon ( $1.05 \times 10^{18}$  atomes de F/cm<sup>2</sup> soit 33.0 µg/cm<sup>2</sup>) a été déterminée par analyse RBS. La teneur en lithium ( $1.05 \times 10^{18}$  atomes/cm<sup>2</sup> soit 12.1 µg/cm<sup>2</sup>) dans l'étalon déposé sur une feuille d'or est identique à celle du fluor dans l'étalon déposé sur Mylar car on suppose que le composé est stœchiométrique. La densité des étalons avoisine 90 % de la densité de LiF massif [5].

Le détecteur de particules  $\alpha$  a été placé dans une direction faisant un angle de 30° avec la normale à la couche (identique avec la direction du faisceau incident). Afin de ne pas trop échauffer et donc d'endommager les couches minces, l'intensité du courant a été limitée à une valeur qui conduisait à un courant de 20 nA enregistré au niveau du détecteur; la charge d'acquisition est de 30 µC. Une polarisation importante de 200 V a été appliquée entre le détecteur et l'échantillon afin que des électrons secondaires, éventuellement éjectés de l'échantillon ne puissent arriver sur le détecteur. Une feuille mince de béryllium a été placée devant le détecteur afin d'absorber les protons rétrodiffusés.

Le rendement des particules  $\alpha$  est déterminé avec l'étalon de LiF déposé sur la feuille d'or à l'aide de la relation suivante:

$$\text{Rendement des particules } \alpha = \frac{\text{Aire du pic}}{\text{Charge accumulée} \cdot \text{Concentration de Li dans l'étalon}}$$

Connaissant ce rendement, nous en déduisons la quantité de lithium dans les couches minces en appliquant la relation ci-dessous:

$$\text{Quantité de Li dans la couche} = \frac{\text{Aire du pic}}{\text{Charge accumulée} \cdot \text{Rendement des particules } \alpha}$$

Les faibles teneurs en lithium contenues dans nos couches (seulement 2–4 % de la quantité d'atomes par unité de surface comparé à l'étalon) n'ont pas permis d'avoir une très bonne statistique de comptage et donc cela influe sur la précision des résultats.

### **3- Estimation des marges d'erreur pour les analyses par RBS et NRA**

Les analyses par RBS et NRA ont systématiquement été réalisées en 2 endroits de chaque échantillon.

Le rapport atomique V/Ni, déduit de la simulation des spectres de rétrodiffusion, a été déterminé avec une grande précision. En effet, l'écart entre deux mesures effectuées sur un même échantillon est inférieur à 3 %.

Par contre, la détermination des valeurs absolues du nombre d'atomes par unité de surface pour le nickel ou le vanadium dépend d'une connaissance précise des conditions expérimentales telles que l'angle solide de détection, la charge accumulée... C'est pourquoi des différences pouvant atteindre 10 % ont été observées entre deux analyses d'une même couche, d'éventuelles inhomogénéités des dépôts n'étant pas prises en compte.

Les résultats des études par NRA sont moins précis. Etant donné que ces analyses ont été faites par comparaison avec un étalon fabriqué au laboratoire dont l'épaisseur n'est pas parfaitement homogène et comme les statistiques de comptage sont faibles (seulement 20–80 évènements enregistrés pendant une acquisition typique de 30 minutes), les valeurs obtenues pour la quantité de lithium dans les couches peuvent diverger de 20 % quand l'analyse est effectuée à différents endroits de l'échantillon.

Comme toutes les compositions données dans ce mémoire représentent les valeurs moyennes prenant en compte les résultats d'au moins deux analyses indépendantes, nous concluons que les rapports atomiques V/Ni sont connus avec moins de 3 % d'incertitude et que la teneur en lithium est connue avec une marge d'erreur inférieure ou égale à 10 %. De telles valeurs de précision sont fréquemment observées [6,7]. Bien conscients de ces incertitudes, nous avons choisi de donner les rapports atomiques V/Ni (déterminés par RBS) avec deux chiffres après la virgule et de décrire la composition globale des couches minces (RBS + NRA) avec des formules chimiques avec un chiffre après la virgule; la teneur en nickel étant toujours fixée égale à l'unité.

#### 4- Etude de l'influence des paramètres de dépôt sur la composition des couches minces (RBS + NRA)

##### a) Puissance radiofréquence

Nous avons étudié l'influence de la puissance sur la composition en vanadium et en nickel des dépôts pour deux atmosphères plasmagènes représentatives (argon ou pression partielle d'oxygène égale à 10 mPa). L'étude a été menée jusqu'à des puissances auxquelles les cibles utilisées ont eu tendance à se détériorer. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1: Variation du rapport atomique V/Ni dans les couches minces en fonction de la puissance radiofréquence appliquée (d = 8 cm).**

$p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa} / p_{\text{O}_2} = 0 \text{ mPa}$		$p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa} / p_{\text{O}_2} = 10 \text{ mPa}$	
Puissance (W)	Rapport V / Ni	Puissance (W)	Rapport V / Ni
25	0.75	30	1.0
35	0.78	50	1.1
50	0.81	70	1.2
70	0.75	90	1.1

Quel que soit le plasma utilisé, le rapport V/Ni est peu dépendant de la puissance appliquée. La différence entre les valeurs absolues pour les deux types d'atmosphère sera discutée au paragraphe 4d.

La composition des dépôts élaborés est différente de la composition de la cible. Dans notre cas elle est indépendante de la puissance, à condition que celle-ci ne dépasse pas un certain seuil. Un tel comportement a déjà été mis en évidence dans les systèmes La-Sr-Mn-O [8], Ba-Sn-O [9] ou In-Sn-O [10,11].

Comme nous avons choisi de toujours travailler à une puissance de 30 W pour l'élaboration des couches minces qui ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie, nous avons renoncé à étudier la dépendance entre la puissance radiofréquence et la teneur en lithium dans nos dépôts.

Quelques études ont été réalisées sur des oxydes contenant des éléments alcalins tels que par exemple Li-Ge-O [12], Li-Co-O [13] ou Na-Al-O [14]. Le système Li-Ge-O est un des rares systèmes pour lequel le rapport alcalin/ $2^{\text{ème}}$  cation est indépendant de la puissance dans la gamme étudiée (0.38 à 0.89 W/cm<sup>2</sup>). Dans la plupart des autres systèmes, ce rapport est faible lorsque la puissance appliquée est petite. Cela s'explique par les différences de rendement de pulvérisation [15]. Cependant, la proportion en éléments alcalins augmente considérablement avec la puissance. Cette évolution a été interprétée par un échauffement local de la cible à forte puissance favorisant l'évaporation thermique de l'élément alcalin. Cet effet s'ajoute au mécanisme de pulvérisation [16]. Ainsi lorsqu'une forte puissance est appliquée à une cible qui a fait l'objet de plusieurs heures d'utilisation, il se produit une re-pulvérisation du Li<sub>2</sub>O.

### b) Pression totale

Afin de mettre en évidence l'éventuelle dépendance entre la pression totale et la composition des couches minces, nous avons réalisé des dépôts à différentes pressions totales entre 1 et 4 Pa sous une atmosphère d'argon pur, mais aussi sous une atmosphère réactive ( $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ mPa}$ ).

**Tableau III.2: Relation entre la pression totale dans l'enceinte et la composition des dépôts élaborés sous argon pur (P = 30 W, d = 8 cm); la teneur en oxygène est calculée en supposant des degrés d'oxydation de (+I), (+II) et (+V) respectivement pour Li, Ni et V. La teneur en nickel a toujours été fixée égale à l'unité.**

$p_{\text{totale}}$ (Pa)	Rapport V / Ni (RBS)	Composition $\text{Li}_x\text{NiV}_y\text{O}_{0.5x+1+2.5y}$ (RBS + NRA)
1	0.75	$\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$
2	0.75	- - - - -
3	0.79	- - - - -
4	0.77	$\text{Li}_{0.8}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.4}$

L'étude montre que le rapport entre les deux métaux de transition évolue très peu avec la pression totale lorsque le dépôt est effectué sous une atmosphère d'argon pur (tableau III.2). Un tel comportement a également été observé sous une atmosphère réactive (cf. paragraphe 4d).

La teneur en lithium dans les dépôts est proche de celle en nickel quand la pulvérisation est effectuée à 1 Pa et en l'absence d'oxygène. Elle diminue d'un cinquième quand la pression dans l'enceinte augmente de 1 à 4 Pa. Ainsi, cette évolution est très similaire à celles constatées quand la pression a été augmentée de 0.5 à 2 Pa dans les systèmes Li-Co-O (Li/Co: 1.05  $\rightarrow$  0.64 [13]) et Li-Ge-O (Li/Ge: 0.74  $\rightarrow$  0.42 [12]). Par contre, elle ne semble pas avoir d'influence sur la composition de couches élaborées à partir de cibles de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [17].

### c) Distance

L'augmentation de la distance entre la cible et les substrats de 8 à 10 cm ne provoque aucun changement du rapport atomique V/Ni dans les dépôts (tableau III.3). Le lithium n'a pas été dosé dans ces couches. Une éventuelle évolution pourrait s'interpréter par les tailles différentes des éléments pulvérisés (ce qui induit des libres parcours moyen différents [12]).

**Tableau III.3: Variation du rapport atomique V/Ni dans les couches minces en fonction de la distance entre la cible et le substrat ( $P = 30 \text{ W}$ ,  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ mPa}$ ).**

	Distance (cm)	Rapport V/Ni
.	8	0.78
	9	0.76
	10	0.75

### d) Pression partielle d'oxygène

La vitesse de dépôt décroît fortement lorsqu'une addition d'oxygène est effectuée dans le gaz plasmagène, comparée à une atmosphère d'argon pur (cf. chapitre II-4d). De plus, les couches élaborées sous atmosphère réactive ( $p_{\text{O}_2} = 1 \%$  pour  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ ) contiennent les deux types de métaux de transition dans un rapport atomique V/Ni  $\sim 1$  tandis que les matériaux déposés en absence d'oxygène sont plus riches en nickel (V/Ni  $\sim 0.8$ ; chapitre III-4a). Finalement, des différences considérables ont été observées au niveau de la surface des cibles après une certaine durée d'utilisation sous argon pur ou sous atmosphère réactive (cf. chapitre II.5).

Afin de mieux étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la composition des dépôts, le rapport V/Ni a été analysé pour des couches élaborées sous sept pressions partielles d'oxygène différentes (et deux pressions totales de 1 et 4 Pa), la teneur en lithium a été déterminée pour cinq dépôts particuliers.

#### *Le rapport atomique V/Ni*

Les analyses effectuées pour les couches élaborées avec notre dispositif expérimental montrent que le rapport atomique V/Ni augmente de façon constante avec la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte (tableaux III.4 et III.5). Des exemples de spectres de rétrodiffusion de Rutherford ainsi que leurs simulations sont donnés dans la figure III.3. L'évolution du rapport V/Ni en fonction de  $p_{O_2}$  pour une pression totale de 1 Pa est représentée sur la figure III.4.

Alors que les couches déposées dans une atmosphère d'argon pur contiennent plus de nickel que de vanadium (proportions identiques pour les deux pressions totales), la teneur en vanadium augmente rapidement lorsqu'un ajout d'oxygène supérieur à 0.1 % est effectué dans le gaz plasmagène. Indépendamment de la pression totale, un rapport V/Ni quasi équiatomique est obtenu dans les dépôts effectués à une pression partielle d'oxygène de 10 mPa ( $p_{O_2}=1\%$  pour  $p_{totale}=1\text{ Pa}$  et  $p_{O_2}=0.25\%$  pour  $p_{totale}=4\text{ Pa}$ ). Pour des pourcentages de  $p_{O_2}$  encore plus élevés, le rapport V/Ni continue à augmenter mais de manière moins importante (cf. figure III.4).

**Tableau III.4: Relation entre la pression partielle d'oxygène et la composition des dépôts préparés sous une pression totale de 1 Pa ( $P=30\text{ W}$ ,  $d=8\text{ cm}$ ); les teneurs en oxygène ont été calculées en supposant des degrés d'oxydation de (+I), (+II) et (+V) pour Li, Ni et V.**

$p_{O_2}$ (mPa)	Rapport V/Ni (RBS)	Composition $Li_xNiV_yO_{0.5x+1+2.5y}$ (RBS + NRA)	Rapport Li/(Ni+V) (RBS + NRA)
0	0.75	$Li_{1.0}NiV_{0.8}O_{3.5}$	0.55 ( $\pm 0.05$ )
0.1	0.75	- - - - -	- - - - -
1 (0.1 %)	0.75	- - - - -	- - - - -
4	0.87	- - - - -	- - - - -
10 (1 %)	1.02	$Li_{1.1}NiV_{1.0}O_{4.0}$	0.55 ( $\pm 0.05$ )
20	1.21	- - - - -	- - - - -
100 (10 %)	1.65	$Li_{1.4}NiV_{1.6}O_{5.7}$	0.55 ( $\pm 0.05$ )

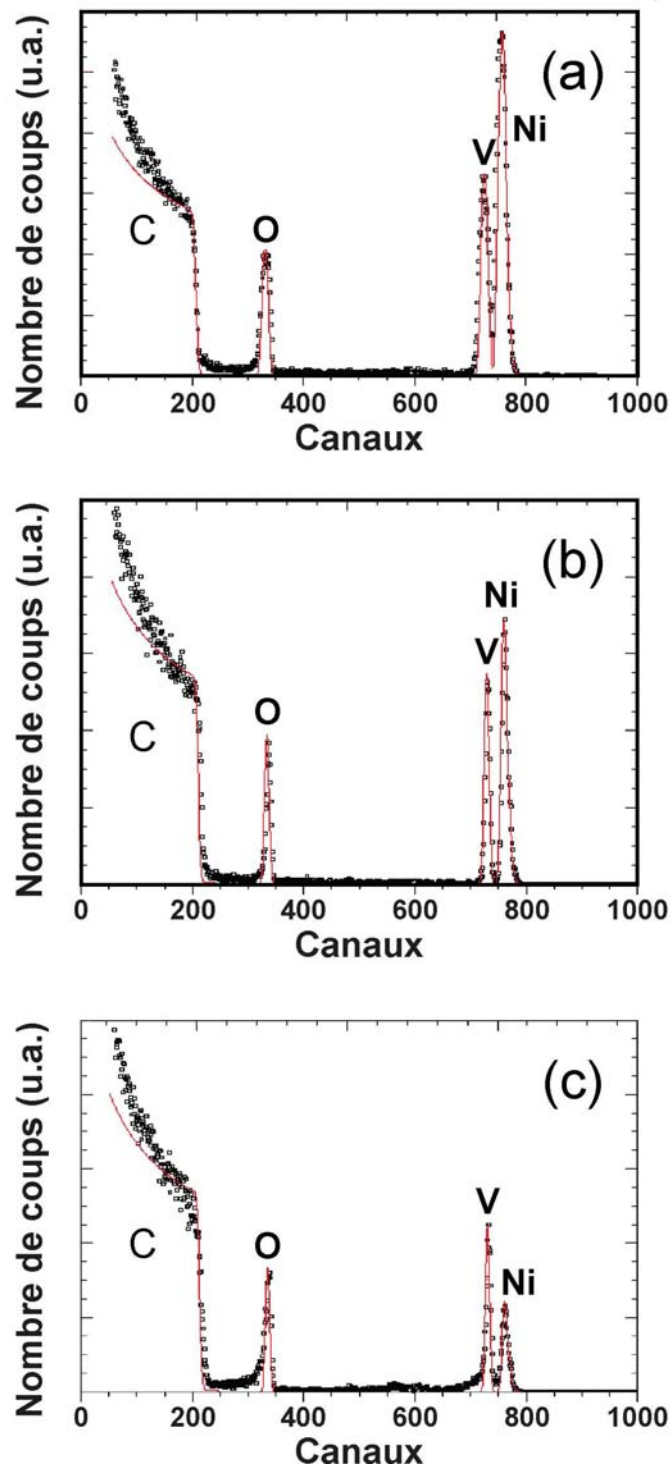


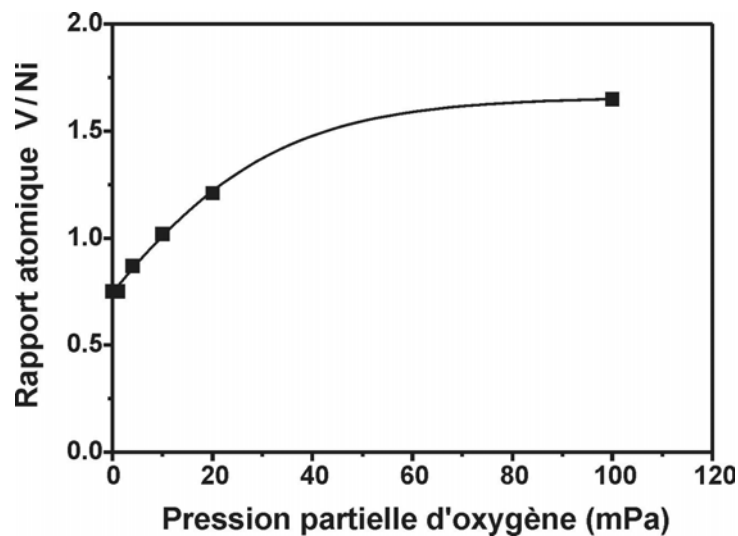
Figure III.3 Spectres de rétrodiffusion de Rutherford (points) de couches minces déposées sur des substrats de carbone vitreux à  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$  ( $P = 30 \text{ W}$ ,  $d = 8 \text{ cm}$ ) et leurs simulations (traits continus).

- (a):  $p_{O_2} = 0 \text{ mPa}$  ( $V/Ni = 0.75$ ),
- (b):  $p_{O_2} = 10 \text{ mPa}$  ( $V/Ni = 1.02$ ),
- (c):  $p_{O_2} = 100 \text{ mPa}$  ( $V/Ni = 1.65$ ).



**Tableau III.5: Influence de la pression partielle d'oxygène sur la composition des couches minces pour une pression totale de 4 Pa ( $P=30\text{ W}$ ,  $d=8\text{ cm}$ ); les teneurs en oxygène ont été calculées.**

$p_{\text{O}_2}$ (mPa)	Rapport V/Ni (RBS)	Composition $\text{Li}_x\text{NiV}_y\text{O}_{0.5x+1+2.5y}$ (RBS + NRA)	Rapport Li/(Ni+V) (RBS + NRA)
0	0.77	$\text{Li}_{0.8}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.4}$	0.45 ( $\pm 0.05$ )
10	1.05	$\text{Li}_{0.9}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{3.9}$	0.45 ( $\pm 0.05$ )



**Figure III.4: Variation du rapport atomique V/Ni dans les dépôts en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le gaz plasmagène ( $p_{\text{totale}} = 1\text{ Pa}$ ,  $P=30\text{ W}$ ,  $d=8\text{ cm}$ ).**

Si nous considérons des couches minces d'oxydes mixtes élaborées par pulvérisation cathodique, une telle variation des teneurs de deux espèces cationiques qui sont si proches dans la classification périodique, en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le gaz plasmagène est extrêmement rare. Cela a néanmoins été observé dans le cas du système Ba-Sn-O (rapport Ba/Sn = 1.06 pour une atmosphère d'argon pur (0.38 Pa) et Ba/Sn = 0.75 pour  $p_{\text{O}_2} = 18\%$  [9]) ou pour des couches minces élaborées à partir d'une cible de  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$  qui contiennent les éléments de transition dans les mêmes proportions que dans la cible ( $\text{Co/Ni} \sim 0.4$ ) quand elles sont déposées sous un plasma mixte pauvre en oxygène  $p_{\text{O}_2} \leq 0.1\%$  mais qui sont plus riches en cobalt ( $\text{Co/Ni} \approx 0.7$ ) quand la proportion d'oxygène est plus élevée ( $p_{\text{O}_2} = 1 - 10\%$ ) [18].

Bien que l'évolution du rapport V/Ni en fonction de la pression partielle d'oxygène ne peut pas être expliquée aisément, quelques tentatives d'interprétation peuvent néanmoins être évoquées:

- Le rendement de pulvérisation pour une espèce atomique donnée dépend à la fois de sa masse et de son énergie de cohésion à la surface, cette dernière étant approximativement égale à son enthalpie de sublimation [19]. Bien que le rendement du nickel métallique soit supérieur à celui du vanadium, il est imaginable que l'ordre soit inversé pour les oxydes respectifs (NiO et  $V_2O_5$ ) [15]. Cela conduirait à une pulvérisation préférentielle d'atomes de nickel dans le cas d'une cible métallique (ou faiblement oxydée à la surface) mais à une éjection préférentielle de vanadium quand la cible est totalement oxydée.
- De nombreuses études ont montré qu'au cours de la pulvérisation cathodique de cibles oxygénées, des effets causés par le bombardement de la couche en cours de croissance par des ions négatifs d'oxygène peuvent jouer un rôle important (« negative ion effects ») sur leur composition ainsi que sur leur structure. Ces ions  $O^-$  sont produits à la surface de la cible. Ils sont alors accélérés et partiellement neutralisés dans le plasma. Ils ont une énergie cinétique très élevée. En arrivant sur les substrats, ils peuvent s'insérer dans la couche en cours de croissance ([20,21]; cf. page 72) ou provoquer une rétropulvérisation [22,23]. La rétropulvérisation peut parfois être si importante qu'une corrosion des substrats est observée au lieu d'un dépôt de matière [24].

Il est tout de même improbable que des effets causés par les ions négatifs d'oxygène soient responsables de la dépendance entre la pression partielle dans l'enceinte et le rapport atomique V/Ni dans les couches car (i) la pression totale choisie est assez élevée pour minimiser les effets des ions  $O^-$  [25,26] et (ii) les surfaces de nos échantillons semblent être très homogènes quand elles sont étudiées par MEB (chapitre III.B1) - dans le cas d'un bombardement intense par des ions  $O^-$  on s'attendrait à retrouver sur la couche mince un relief assez similaire avec celui de la surface de la cible (cf. chapitre II).

- L'analyse de deux cibles après leur utilisation dans un gaz plasmagène d'argon pur ou dans une atmosphère mixte avait mis en évidence des différences considérables (chapitre II.5). Il apparaît ici important de rappeler les résultats de l'étude des cibles par diffraction X.

- (i) La composition de la surface de la cible utilisée sous  $p_{O_2} = 1\%$  est très proche de  $LiNiVO_4$ , même après une utilisation de 100 h. Les couches déposées à partir de cette cible contiennent des proportions équiatomiques des cations ( $Li_{1.1}NiV_{1.0}O_{4.0}$ ).
- (ii) Des quantités importantes de  $NiO$  ont été trouvées en plus de  $LiNiVO_4$  sur la surface de la cible utilisée en absence d'oxygène. Les dépôts élaborés à partir de cette dernière sont également enrichis en nickel (composition  $Li_{1.0}NiV_{0.8}O_{3.5}$ ).

L'existence d'une dépendance entre la composition de la surface de la cible et celle des couches minces semble donc être évidente. Il est à noter que des observations similaires ont déjà été faites dans le cas d'une pulvérisation à partir d'une cible de  $LiCoO_2$  [27].

#### *La teneur en lithium*

Comme indiqué dans les tableaux III.4 et III.5, le rapport atomique entre le lithium et la somme des éléments de transition  $Li/(Ni+V)$  est indépendant de la pression partielle d'oxygène pour une pression totale donnée. Les valeurs pour des couches élaborées à 4 Pa sont toujours d'environ 20 % plus faibles que celles correspondantes aux couches déposées à  $p_{totale} = 1$  Pa (cf. chapitre III.4b).

Une diminution du rapport  $Li/cation$  dans les dépôts est souvent observée quand la pression partielle d'oxygène augmente lors de la pulvérisation cathodique d'oxydes mixtes [12,14,17,18,28,29]. Ceci peut être attribué à la formation d'entités moléculaires entre les atomes du métal alcalin et l'oxygène de l'atmosphère plasmagène [13]. Ces entités ayant une plus grande taille que les atomes de vanadium et de nickel, leur probabilité de subir des collisions avec les atomes de l'atmosphère est donc plus élevée. Elles sont ainsi plus facilement déviées de leur trajectoire originale et se déposent moins souvent sur les substrats.

Le fait que des couches déposées par *Lee et al.* [30] à partir d'une cible de  $LiNiVO_4$  sous une pression totale encore plus faible (0.67 Pa, atmosphère mixte  $Ar:O_2 = 1:1$ ) soient plus riches en lithium ( $Li/(Ni+V) = 0.72$ ) que les nôtres, montre un bon accord avec notre propre évolution. Ainsi, une étude spectroscopique du plasma a mis en

évidence dans le cas du système Li-Co-O que c'est réellement la vitesse de dépôt du lithium qui diminue quand la pression partielle d'oxygène augmente et que ce n'est pas une éventuelle rétropulvérisation qui serait à l'origine de la modification de la composition des dépôts [13,28]. Toutefois il est à noter que pour la pulvérisation de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte ne semble pas avoir une influence sur la composition des dépôts [17,28].

### *La teneur en oxygène*

Les simulations des spectres de rétrodiffusion de Rutherford conduisent à des teneurs en oxygène dans nos couches minces qui sont systématiquement supérieures à celles calculées en supposant un matériau avec des degrés d'oxydation respectivement égaux à +I, +II et +V pour le lithium, le nickel et le vanadium et -II pour l'oxygène (tableau III.6). L'excédent en oxygène déterminé par simulation est relativement faible lorsque l'échantillon est élaboré en absence d'oxygène, mais la quantité d'oxygène déterminée dans le cas d'une couche mince déposée sous  $p_{\text{O}_2} = 10\%$  est deux fois plus grande que celle calculée en considérant des degrés d'oxydation donnés ici-dessus.

**Tableau III.6: Relation entre les teneurs en oxygène calculées (en supposant des degrés d'oxydation de (+I), (+II) et (+V) pour Li, Ni et V respectivement) et celles déterminées par RBS pour des dépôts élaborés sous différentes pressions partielles d'oxygène.**

$p_{\text{O}_2}$ (mPa)	Teneur en oxygène calculée $\text{Li}_x\text{NiV}_y\text{O}_{0.5x+1+2.5y}$	Composition RBS $\text{Li}_x\text{NiV}_y\text{O}_z$	$\text{O}_{\text{RBS}} / \text{O}_{\text{calc.}}$
0	$\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$	$\text{Li}_x\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{4.0}$	1.1
10	$\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$	$\text{Li}_x\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{6.1}$	1.5
100	$\text{Li}_{1.4}\text{NiV}_{1.6}\text{O}_{5.7}$	$\text{Li}_x\text{NiV}_{1.6}\text{O}_{12.2}$	2.1

Des teneurs en oxygène supérieures aux valeurs théoriques sont souvent déduites des analyses de couches minces par spectroscopie RBS [18,27,29]. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cet excès d'oxygène:

- Le bombardement des dépôts par des ions négatifs d'oxygène peut conduire à leur insertion dans la couche et donc à un excédent réel d'oxygène [22]. Ceci est favorisé par une forte puissance de pulvérisation [20,21] ainsi qu'une petite distance

entre la cible et le substrat [14]. La quantité d'oxygène incorporée devrait cependant atteindre une saturation au-delà d'une certaine pression partielle d'oxygène [20,21].

- Nous pourrions également envisager la présence d'éventuelles impuretés cationiques supplémentaires. Cela est exclu dans notre cas car les spectres de RBS n'indiquent la présence d'aucun autre cation.
- Dans notre cas, Il est fort probable que l'oxygène supplémentaire détecté se trouve plutôt à la surface des substrats et non pas dans nos échantillons. Cette hypothèse est soutenue à la fois par le fait que les spectres RBS montrent un épaulement à gauche du pic de l'oxygène qui pourrait correspondre à de l'oxygène adsorbé à la surface du carbone vitreux, ainsi que par les analyses par diffraction X qui mettent en évidence la présence de  $\text{SiO}_2$  pour des couches élaborées sur un substrat de silicium à une pression partielle d'oxygène élevée (cf. chapitre IIIB.2).

Toutes ces observations nous ont amenés à considérer que les teneurs en oxygène déterminées par RBS sont considérablement surestimées par rapport aux quantités réellement présentes au sein de nos échantillons. Nous avons ainsi décidé de calculer les teneurs en oxygène de nos matériaux en considérant des degrés d'oxydation respectivement égaux à +I, +II et +V pour le lithium, le nickel et le vanadium ainsi que -II pour l'oxygène. Cette démarche nous semble d'autant plus justifiée que même si les résultats obtenus par spectroscopie Auger sont quelque peu imprécis, ils conduisent à des teneurs en oxygène proches des teneurs calculées (comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant).

## 5- La spectroscopie Auger

### a) Principe de la spectroscopie Auger

La spectroscopie Auger est une méthode d'analyse semi-quantitative. Un faisceau électronique monocinétique d'énergie  $E_0$  et d'intensité  $I_0$  (électrons primaires) bombarde la couche à analyser. Après l'excitation d'un niveau électronique profond, un réarrangement électronique s'effectue. Un électron d'un niveau électronique supérieur comble la lacune électronique ainsi créée. L'énergie de cette désexcitation peut être dissipée sous forme d'un photon (fluorescence X) ou par l'émission d'un deuxième électron, appelé l'électron Auger. (figure III.5) La transition Auger est donc placée entre un état initial ionisé et un état final doublement ionisé. L'énergie de l'électron Auger est caractéristique de l'élément étudié.

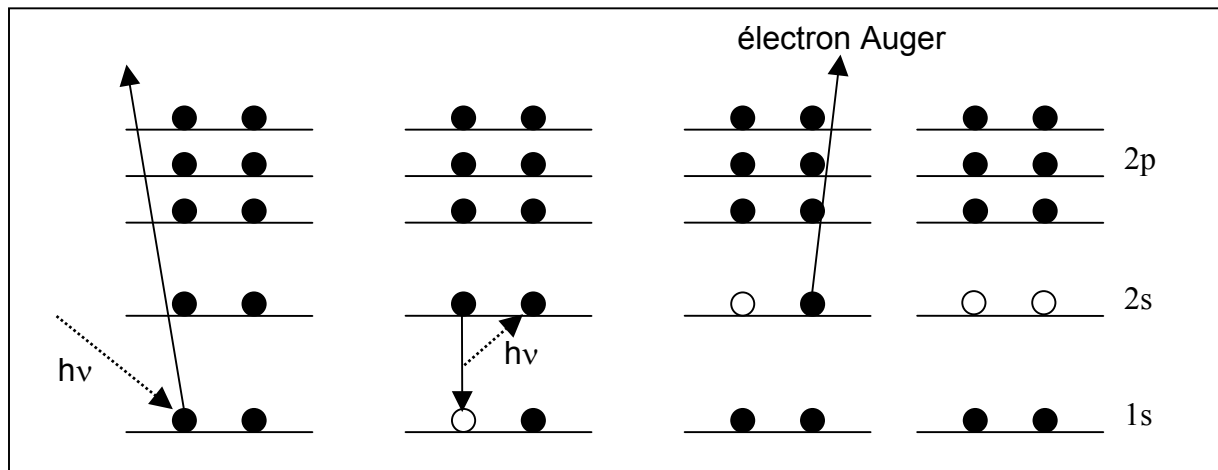


Figure III.5: Principe de l'émission des électrons d'Auger (exemple d'une transition KLL).

Quand la quantité d'électrons Auger est mesurée en fonction de l'énergie, les intensités des pics des différents éléments constituant la couche à étudier permettent de calculer les concentrations atomiques  $C_x$  des éléments à partir de la relation suivante:

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}}$$

$I_x$  est l'intensité du pic Auger de l'élément  $x$  et  $S_x$  est le facteur de sensibilité propre à cet élément  $x$ .

### b) Homogénéité de la composition avec l'épaisseur

Cette étude a été réalisée en collaboration avec M. Lahaye du Centre Commun de Microanalyse et Analyse de Surfaces (CeCoMA) de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) en utilisant un appareillage VG microlab 310F.

Dans une chambre d'analyse sous ultravide, un décapage lent (0.2 nm/s) de la couche mince est effectué grâce à un faisceau ionisant ( $E_0 = 10$  keV) et parallèlement s'effectue l'analyse chimique. Ainsi, il est possible de connaître les concentrations atomiques des différents constituants de la couche en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Pour notre analyse, les transitions Auger Ni-LMM<sub>2</sub>, V-LMM<sub>2</sub> et O-KLL<sub>1</sub> ont été quantifiées en utilisant des facteurs de sensibilité déterminés pour LiNiVO<sub>4</sub> massif. Une détermination de la teneur en lithium n'est pas possible par spectroscopie Auger.

L'évolution de la composition avec l'épaisseur dans des dépôts élaborés à une pression totale égale à 1 Pa sous trois pressions partielles d'oxygène particulières est représentée sur les figures III.6a-c. Il faut noter que pour ces dépôts mais aussi pour tous les échantillons étudiés, la composition des couches est homogène avec l'épaisseur. Les compositions déduites des études par spectroscopie Auger sont données dans le tableau III.7.

**Tableau III.7: Compositions déterminées par spectroscopie Auger pour des couches minces déposées à  $p_{\text{totale}} = 1$  Pa,  $P = 30$  W,  $d = 8$  cm et sous trois pressions partielles d'oxygène différentes.**

$p_{\text{O}_2}$ (mPa)	Composition
0	$\text{Li}_x\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$
10	$\text{Li}_x\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$
100	$\text{Li}_x\text{NiV}_{1.6}\text{O}_{5.8}$

Il est à souligner que les rapports V/Ni sont en très bon accord avec les valeurs déterminées par RBS. Les quantités d'oxygène trouvées dans les dépôts sont assez proches de celles attendues (en tenant compte des teneurs en lithium déterminées par NRA et en supposant des degrés d'oxydation +I, +II et +V respectivement pour le lithium, le nickel et le vanadium ainsi que -II pour les ions d'oxygène).

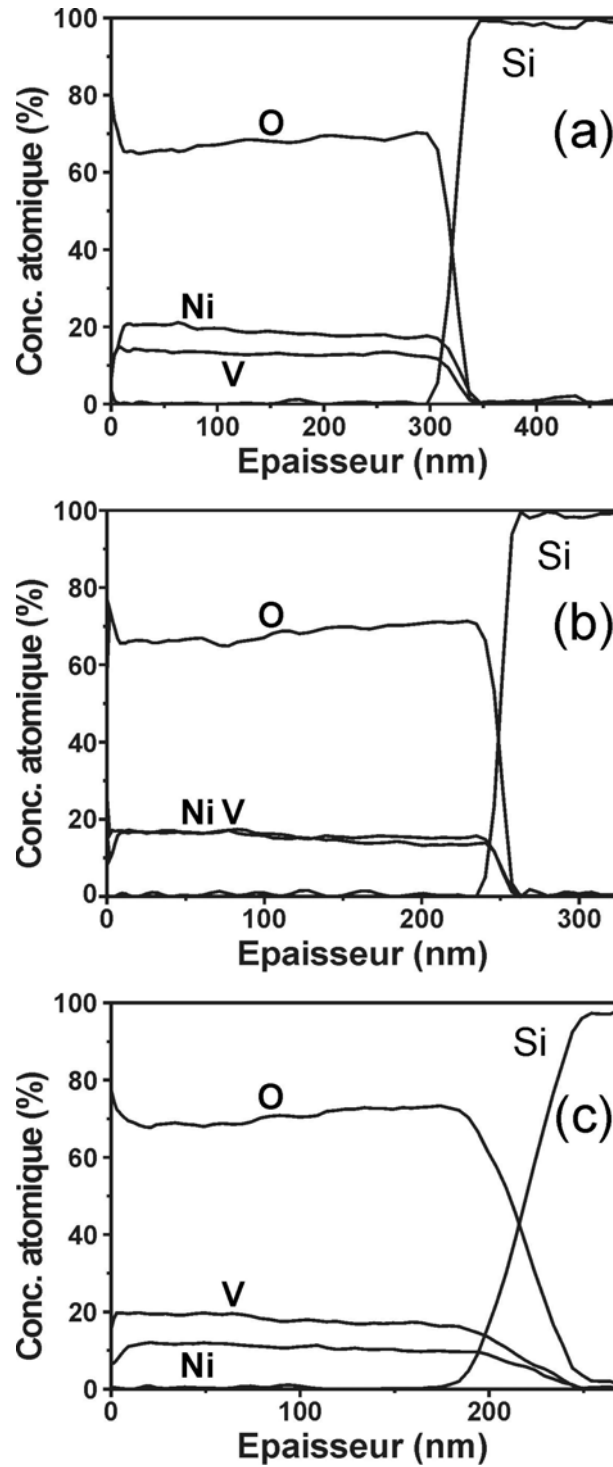


Figure III.6: Evolution de la composition des couches minces (déposées sur Si à différentes pressions partielles d'oxygène et sous  $p_{totale} = 1$  Pa) avec l'épaisseur déterminée par spectroscopie Auger.

(a):  $p_{O_2} = 0$  mPa, (b):  $p_{O_2} = 10$  mPa, (c):  $p_{O_2} = 100$  mPa.



## 6) Bilan de l'influence des paramètres de dépôts sur la composition de ces derniers

Les compositions des couches minces  $\text{Li}_x\text{NiV}_y\text{O}_z$  élaborées sous différentes conditions expérimentales de pulvérisation cathodique à effet magnétron ont été étudiées par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, par analyse par réaction nucléaire  $^7\text{Li}(p,\alpha)^4\text{He}$  et par spectroscopie Auger.

Tout d'abord, ces analyses ont mis en évidence que la composition des dépôts est homogène sur toute leur épaisseur. Le rapport atomique des deux métaux de transition (les résultats de RBS et d'Auger étant en excellent accord) est indépendant à la fois de la puissance appliquée, de la distance entre la cible et le substrat et de la pression totale. Par contre, ce rapport varie considérablement avec la pression partielle d'oxygène dans le plasma. De plus, la teneur en lithium semble très dépendante de la pression totale.

Les compositions des dépôts élaborés à  $P=30\text{ W}$ ,  $d=8\text{ cm}$  sous des atmosphères plasmagènes particulières sont regroupées dans le tableau III.8 et visualisées sur la figure III.7. Les compositions utilisées dans la suite de ce mémoire sont celles déterminées par RBS et par NRA pour les cations, les teneurs en oxygène étant calculées en supposant les degrés d'oxydation suivants:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ .

**Tableau III.8: Influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur la composition (RBS + NRA) des dépôts. La teneur en oxygène est calculée en supposant des degrés d'oxydation de (+I), (+II) et (+V) respectivement pour Li, Ni et V. Pour  $p_{\text{totale}} = 1\text{ Pa}$ , les résultats obtenus par spectroscopie Auger sont ajoutés entre parenthèses.**

Composition des couches en fonction de $p_{\text{O}_2}$ ( $\downarrow$ )	$p_{\text{totale}}$ ( $\rightarrow$ )	1 Pa	4 Pa
0 mPa		$\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$ ( $\text{Li}_x\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.4}$ )	$\text{Li}_{0.8}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.4}$
10 mPa		$\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$ ( $\text{Li}_x\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$ )	$\text{Li}_{0.9}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{3.9}$
100 mPa		$\text{Li}_{1.4}\text{NiV}_{1.6}\text{O}_{5.7}$ ( $\text{Li}_x\text{NiV}_{1.6}\text{O}_{5.8}$ )	- - - -

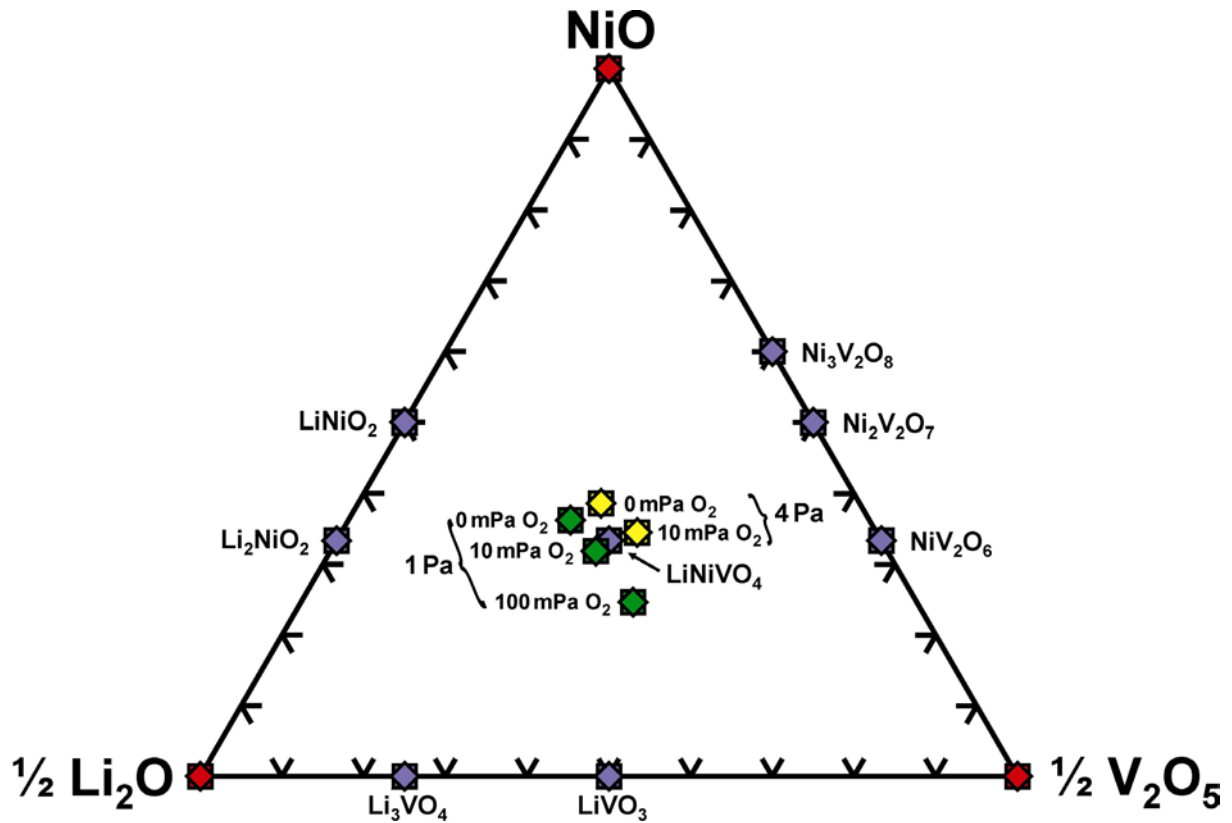


Figure III.7: Diagramme de phases ternaire du système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ . Les phases cristallines connues sont représentées ainsi que les compositions des couches élaborées par pulvérisation à différentes pressions partielles d'oxygène ( $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$  ou  $4 \text{ Pa}$ ).

Ainsi, à partir des diverses compositions déterminées, nous pouvons en conclure que:

- le rapport  $\text{V}/\text{Ni}$  augmente avec la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte,
- le rapport  $(\text{Li}/(\text{Ni}+\text{V}))$  est indépendant de la pression partielle d'oxygène à une pression totale donnée,
- une augmentation de la pression totale du gaz plasmagène conduit à une diminution de la teneur en lithium dans les couches mais n'affecte pas le rapport atomique  $\text{V}/\text{Ni}$ .

## **B) Caractérisation structurale des couches brutes**

Dans la suite de ce chapitre nous allons étudier l'influence des paramètres de dépôts sur la structure des couches minces.

### **1- Microscopie électronique à balayage (MEB)**

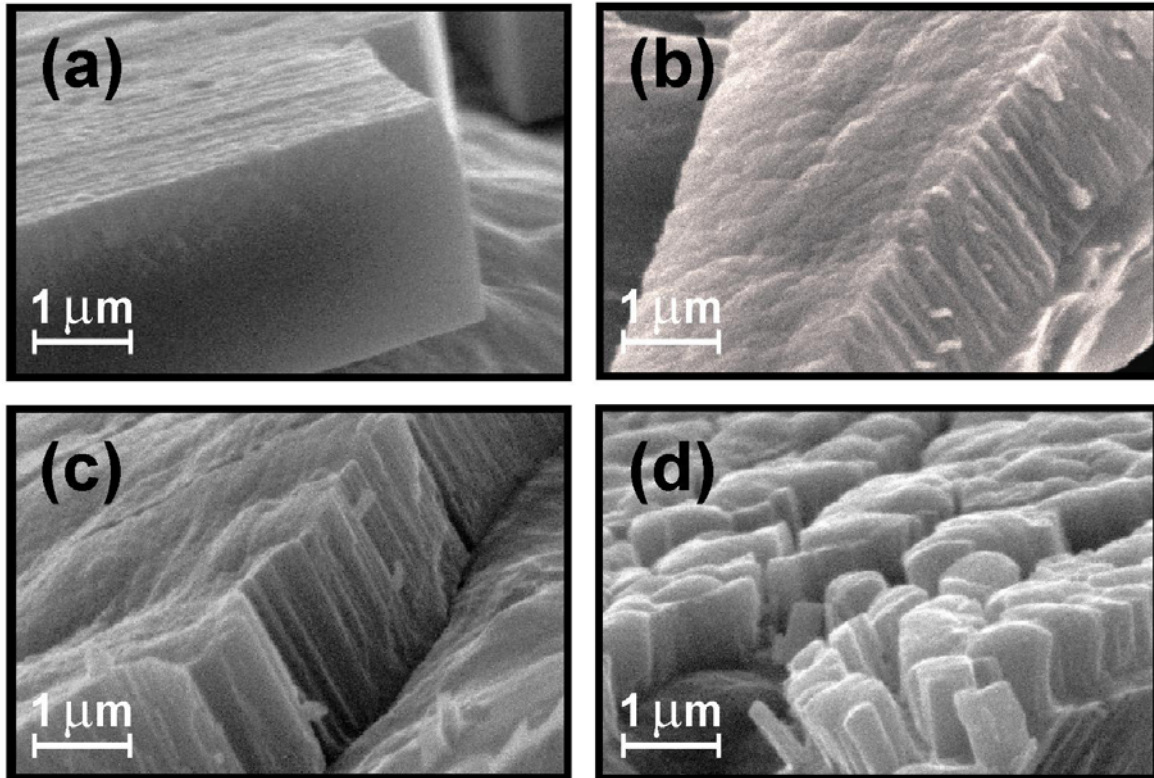
#### **a) Préparation des échantillons et appareillage**

Afin de pouvoir comparer les analyses par MEB des couches minces, élaborées sous différentes conditions expérimentales, nous avons étudié des échantillons déposés sur une feuille d'aluminium et ayant des épaisseur similaires ( $\sim 1-2\mu\text{m}$ ). L'intérêt d'utiliser la feuille d'aluminium réside dans le fait qu'il est aisé de la déchirer pour pouvoir observer la tranche des couches minces. L'analyse par microscopie électronique à transmission a été entreprise grâce à l'utilisation d'un microscope JEOL JSM-5200.

#### **b) Influence des paramètres de dépôt ( $p_{\text{totale}}$ et $p_{\text{O}_2}$ ) sur la morphologie des couches minces**

Dans la discussion suivante, nous supposons que bien que les couches aient des compositions légèrement différentes cela ne joue aucun rôle sur la morphologie.

La morphologie des couches minces dépend de la composition du gaz plasmagène et du choix de la pression totale. La figure III.8 regroupe les images de MEB pour quatre conditions particulières. Le dépôt élaboré à faible pression totale et sous une atmosphère d'argon pur est très compact et avec une surface lisse. C'est ce matériau qui a été déposé avec la plus grande vitesse (cf. chapitre II:  $v_d = 22.5 \text{ \AA/min}$ ; figure a). Les couches élaborées soit sous atmosphère d'argon pur mais à une pression totale plus élevée (figure b), soit à faible pression totale mais sous une atmosphère mixte (figure c) font apparaître une structure colonnaire. Cependant, ces matériaux sont plutôt denses. La couche déposée à la fois sous une pression totale élevée et dans un plasma réactif a une structure légèrement poreuse, formée par des colonnes qui semblent bien séparées (figure d). Cette dernière condition correspond à la plus faible vitesse de dépôt parmi ces quatre échantillons ( $v_d = 11 \text{ \AA/min}$ ).



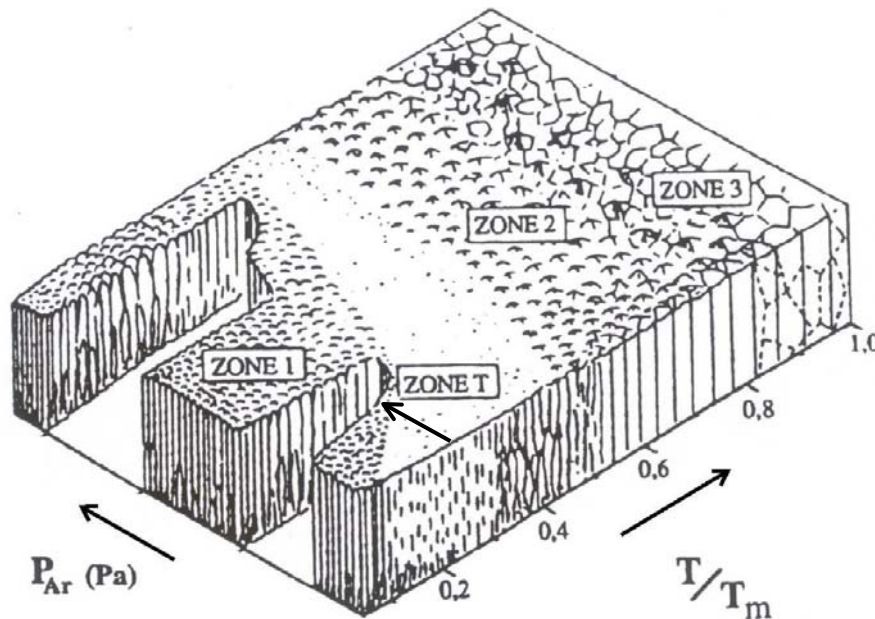
**Figure III.8: Images de MEB de couches minces déposées à deux pressions totales (à gauche: 1 Pa, à droite: 4 Pa) et en absence (en haut) ou présence (en bas) d'oxygène dans le gaz plasmagène:**

(a):  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ mPa}$ ,      (b):  $p_{\text{totale}} = 4 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ mPa}$ ,  
 (c):  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ mPa}$ ,      (d):  $p_{\text{totale}} = 4 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ mPa}$ .

Bien que le modèle structural de Thornton [31,32], qui lie la morphologie d'une couche mince élaborée par pulvérisation cathodique à deux paramètres de dépôt très importants que sont la pression totale ainsi que la température du substrat ait été développé pour des couches épaisses ( $\sim 25 \mu\text{m}$ ) de métaux, il permet aussi d'expliquer les différentes morphologies obtenues pendant la pulvérisation de tout type de matériau.

Trois zones principales ainsi qu'une zone intermédiaire (T) peuvent être identifiées (figure III.9). A basse température (zone 1), les couches sont caractérisées par une structure colonnaire avec des grains dont le diamètre va en diminuant du bas vers le haut et des sommets en forme de dôme. Il existe de nombreux espaces vides entre les grains. La structure des matériaux dans la zone 2 est formée de grains colonnaires séparés par des joints inter cristallins denses. La dimension des grains augmente avec la température. Dans la zone 3, la structure est formée de grains. Ces cristaux sont plus ou

moins orientés par rapport au substrat. Dans la zone de transition (T), la structure est dense et constituée de grains fibreux mal définis, sans joints bien définis mais avec un peu d'espace libre. Différents mécanismes physiques de croissance ont été proposés pour expliquer la morphologie des différentes zones: la diffusion des atomes est faible dans la zone 1, le processus de croissance est dominé par la diffusion superficielle des atomes à la surface dans la zone 2 et par la diffusion massive des atomes au sein du matériau dans la zone 3.



**Figure III.9: Modèle structural de Thornton [32] liant la morphologie de matériaux élaborés par pulvérisation aux paramètres de dépôt ( $P$  = pression totale dans l'enceinte,  $T$  = température du substrat).**

En ce qui concerne l'élaboration de nos dépôts dont la composition est proche de  $\text{LiNiVO}_4$  ( $T_{\text{fusion}} \sim 1150^\circ\text{C}$  ou  $1420\text{ K}$ ) nous nous situons dans le domaine de température suivant:  $0.20 < T/T_m < 0.25$ . Ainsi, la couche élaborée sous une faible pression totale et caractérisée par une structure dense pourrait correspondre à la zone T dans laquelle aucune structuration n'est identifiée par microscopie électronique à balayage (figure a). La structure avec des colonnes plus ou moins soudées, observée sur les clichés du matériau déposé à  $p_{\text{totale}} = 4\text{ Pa}$  (figure b), s'explique par le fait qu'en augmentant la pression totale, nous avons travaillé dans la zone 1. Comme il a été mis en évidence que des atomes réactifs dans le plasma réduisent la mobilité des particules arrivantes au substrat [32,33] l'insertion d'oxygène dans le gaz plasmagène a un effet similaire à l'augmentation de la pression totale en favorisant une structure typique de la zone 1. Cela peut expliquer ainsi les morphologies de nos couches représentées sur les figures (c) et (d).

## 2- Diffraction des rayons X (DRX)

### a) Appareillage en géométrie $\theta$ - $2\theta$

Afin de détecter une éventuelle cristallinité des couches élaborées à une pression totale égale à 1 Pa mais sous différentes pressions partielles d'oxygène, des dépôts relativement épais ( $1-2\text{ }\mu\text{m}$ ) ont été étudiés par diffraction X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  en utilisant un appareillage PHILIPS PW 1730 (40 kW, 30 mA,  $\text{CuK}\alpha$ :  $\lambda = 1.5418\text{ }\text{\AA}$ ,  $5 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , pas de  $0.02^\circ$  et 10 s par pas).

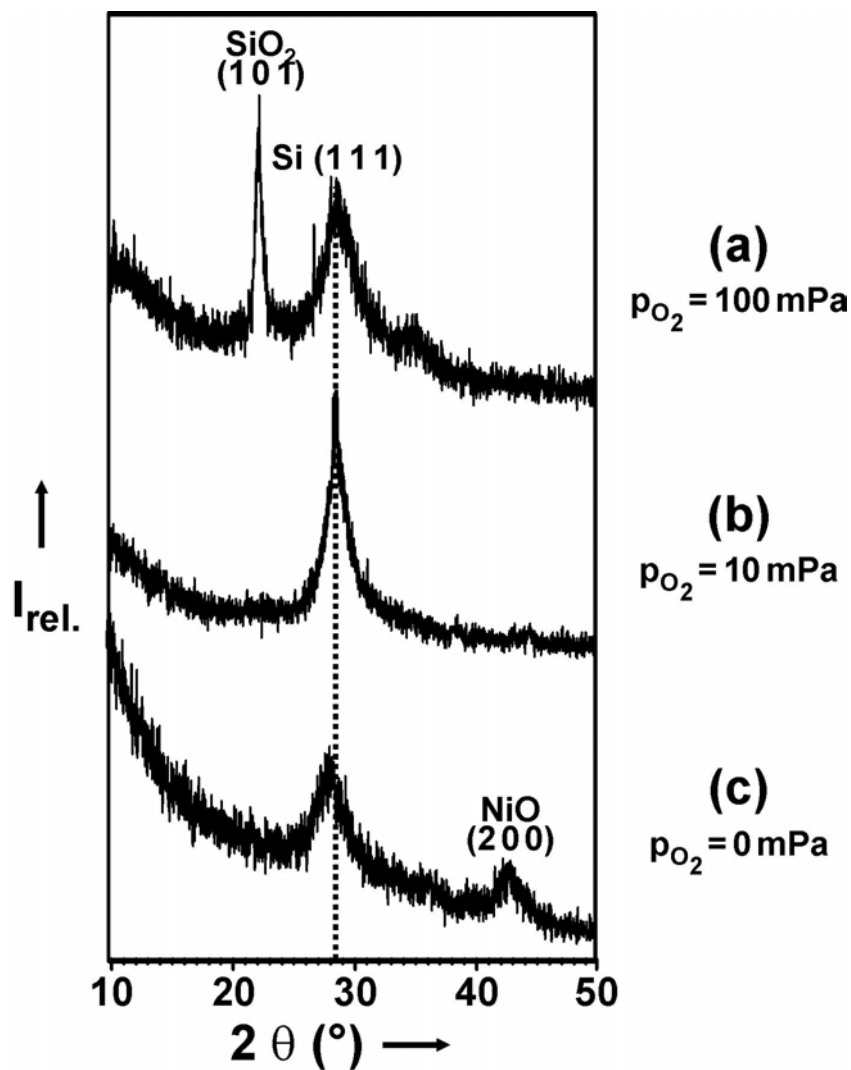


Figure III.10: Diffractogrammes des couches minces (épaisseurs  $1-2\text{ }\mu\text{m}$ ) élaborées sur des substrats en silicium sous une pression totale de 1 Pa et sous différentes pressions partielles d'oxygène: 100 mPa (a), 10 mPa (b) et 0 mPa (c).

Sur le diffractogramme d'une couche mince qui contient les deux métaux de transition dans des proportions équiatomiques (composition  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ mPa}$ , figure III.10 b) nous n'observons qu'une raie large à  $28.4^\circ$  qui est due au substrat (silicium monocristallin: Si-111). Même si cela pourrait nous laisser penser que le matériau déposé est plutôt amorphe, il est nécessaire d'utiliser une méthode plus performante (diffraction X en incidence rasante, cf. paragraphe 2b) pour confirmer cette hypothèse.

Le diffractogramme du dépôt élaboré dans un plasma d'argon pur (figure III.10 c) indique la présence d'au moins une raie large de diffraction en plus de celle du substrat. Cette dernière, située à  $2\theta \sim 42.9^\circ$  est attribuable à la présence de NiO cristallisé (raie 200) [34-38]. Si nous considérons des couches de NiO pur, le rapport entre les intensités des raies 200 et 111 ( $\sim 37^\circ$ ) varie beaucoup en fonction des conditions expérimentales. Ainsi, des diffractogrammes sur lesquels n'apparaît que la raie 200 ont été obtenus pour des couches de NiO déposées soit à basse température [34,37], à faible puissance [37] ou sous des pressions partielles d'oxygène relativement faibles [36]. En appliquant la formule de Scherrer [39], la taille moyenne des grains est de l'ordre de 5 nm. Il faut noter que la formation de NiO se produit dans le matériau qui est le plus riche en nickel ( $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$  avec  $\text{Ni}/\text{V} > 1.3$ ).

La pulvérisation sous une pression partielle d'oxygène de 10 % (soit 100 mPa) conduit à un dépôt enrichi en vanadium (composition  $\text{Li}_{1.4}\text{NiV}_{1.6}\text{O}_{5.7}$ ) qui n'est pas ou mal cristallisé (figure III.10 a). De plus, une réaction importante entre le gaz réactif et le substrat se produit. Elle est mise en évidence par la présence d'une raie de diffraction caractéristique de  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -cristobalite, raie la plus intense (101) à  $22.3^\circ$  [40]). Il semble probable que cette réaction soit due à un bombardement du substrat par des atomes d'oxygène de grande énergie [26].

Il est à noter que des dépôts élaborés par *Lee et al.* [30] sous une atmosphère  $\text{Ar}/\text{O}_2 = 1/1$  de composition  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.8}\text{VO}_{3.0}$  sont plutôt amorphes mais qu'ils contiennent des petites quantités de NiO cristallisé (bien qu'ils soient riches en vanadium par rapport à leur teneur en nickel).

Pour une pression partielle d'oxygène donnée, l'allure des diffractogrammes ne dépend guère de la pression totale (1 et 4 Pa) ni de la nature du substrat (silicium ou acier inoxydable).

**b) Diffraction de rayons X en incidence rasante**

(en collaboration avec le Prof. Dr. H. Fuess et le Dr. D. Rafaja, Département des Sciences des Matériaux, Université Technique de Darmstadt, Allemagne)

Dans la plupart des cas, l'étude des couches minces (épaisseur  $\leq 2\mu\text{m}$ ) par diffraction X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  est peu adaptée à cause de la faible quantité de matière à analyser [41,42]. Des informations exploitables peuvent être obtenues avec un appareillage classique si les couches contiennent des éléments lourds (ex  $\text{ZrO}_2$  [43] ou  $\text{WO}_x\text{S}_y$  [44]) ou si elles sont bien cristallisées.

Afin de surmonter cette limitation, il est possible d'effectuer des analyses soit avec un faisceau incident beaucoup plus intense (générateur avec une anode tournante), soit avec un rayonnement synchrotron [27] ou bien en incidence rasante ( $1^\circ \leq \omega \leq 5^\circ$  [45,46]).

Une couche de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  (déposée sur Si-100 à  $p_{\text{totale}} = 1\text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 10\text{ mPa}$ ,  $P = 30\text{ W}$ ,  $d = 8\text{ cm}$ ) qui semblait être amorphe quand étudiée en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ , a été analysée par diffraction de rayons X en incidence rasante (SEIFERT XRD 30003 PTS-3;  $\text{CuK}\alpha$ :  $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$ ,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ , pas de  $0.05^\circ$  et 25 s par pas; figure III.11).

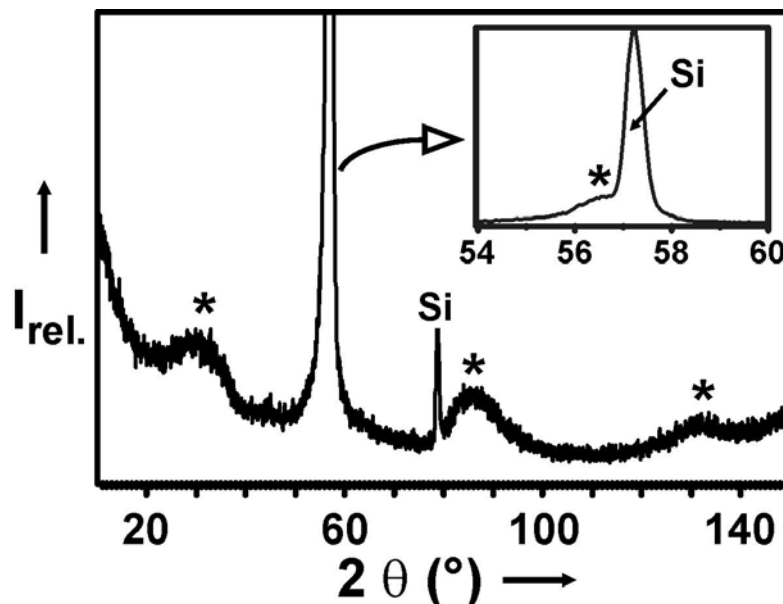


Figure III.11: Diffractogramme d'une couche mince (épaisseur  $\sim 1\mu\text{m}$ ) de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{V}_{4.0}$  enregistré en incidence rasante ( $\omega = 3^\circ$ ).



Le diffractogramme est caractérisé par deux groupes différents de raies: deux pics fins et très intenses et quatre raies extrêmement larges.

Les deux raies de diffraction fines (proches de  $55^\circ$  et  $80^\circ$  en  $2\theta$ ) sont dues au substrat de silicium monocristallin. La plus intense est la raie 311, la seconde raie de diffraction correspond à la raie 331.

Lorsque nous travaillons sous un faible angle d'incidence, la moindre inexactitude du réglage (notamment le réglage vertical de la position de l'échantillon) conduit à un écart considérable entre le diffractogramme théorique et celui enregistré. Dans le cas présent, ce décalage se manifeste par le fait que la raie 311 du substrat se trouve à  $57.18^\circ$  (au lieu de  $56.12^\circ$  [47]) et que la raie 331 est située à  $78.74^\circ$  (au lieu de  $76.36^\circ$  [47]). En tenant compte de ces observations, nous avons corrigé toutes les valeurs des angles de diffraction à l'aide d'une simple équation linéaire:  $2\theta_{\text{corr.}} = 0.972 \times 2\theta_{\text{obs.}} + 0.11^\circ$ .

Les quatre raies larges sont donc caractéristiques de la couche mince de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$ . Cette dernière n'est donc pas bien cristallisée mais il existe néanmoins un certain ordre à l'échelle locale. Les distances interréticulaires correspondantes aux maxima des pics sont liées par des relations simples (cf. tableau III.9 à gauche). Deux indexations sont proposées en prenant en compte une maille cubique simple, la première conduit à un paramètre de maille  $a = 2.88 \text{ \AA}$ , et la seconde à  $a' = \sqrt{2} \times a_{\text{simple}} = 4.07 \text{ \AA}$  (tableau III.9).

**Tableau III.9: Positions des maxima des pics caractéristiques du matériau nanocristallisé et les distances interréticulaires correspondantes (gauche); comparaison avec des réflexions sélectionnées de deux mailles cubiques (droite).**

$2\theta_{\text{corr.}} (^\circ)$	$d_{\text{corr.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{théor.}} (\text{\AA})$	Indexation $a = 2.88 \text{ \AA}$		Indexation $a = 4.07 \text{ \AA}$	
31.0	2.89	2.88	100	$d = a$	110	$d = a/\sqrt{2}$
55.0	1.67	1.67	111	$d = a/\sqrt{3}$	211	$d = a/\sqrt{6}$
84.4	1.15	1.18	211	$d = a/\sqrt{6}$	222	$d = a/\sqrt{12}$
127.0	0.86	0.83	222	$d = a/\sqrt{12}$	422	$d = a/\sqrt{24}$

Il faut noter que le paramètre de la maille cubique la plus grande de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  « nanocristallisé » ( $a = 4.07 \text{ \AA}$ ) est très proche de la moitié de celui de  $\text{LiNiVO}_4$  ( $a = 8.22 \text{ \AA}$ ) qui cristallise également avec une structure cubique (de type spinelle inverse; groupe

d'espace  $F d \bar{3} m$ . Il semble donc probable que les atomes dans les couches minces ont une forte tendance à s'ordonner (ce qui mène au développement d'un ordre local) mais que la diffusion des atomes à basse température est très lente ce qui empêche un ordonnancement des cations, nécessaire pour la formation de la structure de type spinelle inverse.

### 3- Microscopie électronique à transmission (MET)

(en collaboration avec le Prof. Dr. H. Fuess, le Dr. T. Buhrmester et N. Martz, Département des Sciences des Matériaux, Université Technique de Darmstadt, Allemagne)

Afin d'obtenir des informations sur leur microstructure, des couches minces élaborées sous différentes pressions totales (1 et 4 Pa) et différentes pressions partielles d'oxygène (0 et 10 mPa) ont été étudiées par microscopie électronique à transmission (MET) à l'aide d'un appareil de haute résolution (JEOL JEM 3010).

**Tableau III.10: Conditions de dépôt des couches minces étudiées par MET.**

Echantillon	$p_{\text{totale}}$ (Pa)	$p_{\text{O}_2}$ (mPa)	P (W)	d (cm)	Epaisseur (Å)	Composition
a	1	0	30	8	~200	$\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$
b	1	10	30	8	~200	$\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$
c	4	10	30	8	~200	$\text{Li}_{0.9}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{3.9}$

L'analyse a été effectuée avec des couches minces déposées sur des grilles de cuivre recouvertes d'une fine couche de carbone. Dans la suite, seules les images obtenues par microscopie électronique à transmission seront présentées (absence des clichés de diffraction correspondants).

Ainsi, les trois échantillons sont constitués de grands domaines amorphes et de nanodomains cristallisés. Ces derniers sont tous caractérisés par une distance entre des plans atomiques de  $\sim 2.3 \text{ Å}$  (figure III.12a,b,c). Un deuxième type de domaine s'ajoute pour la couche mince élaborée en l'absence d'oxygène avec une valeur égale à  $4.88 \text{ Å}$  déduite de la distance entre les plans atomiques (cliché III.12a').

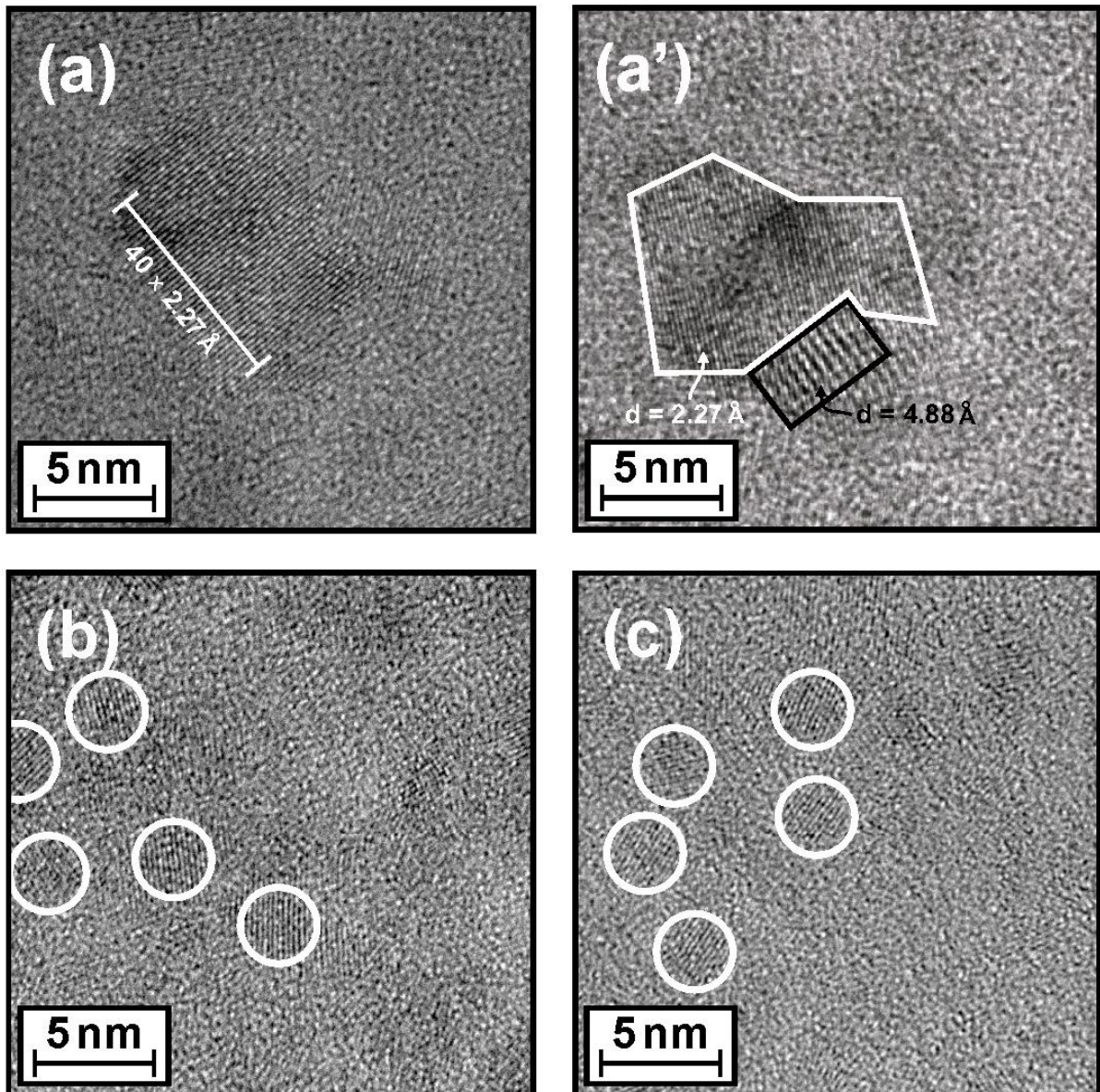


Figure III.12: Photographies de microscopie électronique à transmission de zones représentatives de trois couches minces élaborées sous différentes conditions de pulvérisation.

(a,a'):  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ mPa}$ ;      (b):  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ mPa}$ ;  
 (c):  $p_{\text{totale}} = 4 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ mPa}$ .

### Nanodomaines de NiO

Bien que les trois couches minces aient des compositions considérablement différentes, elles présentent toutes le même type de nanodomaines cristallisées. Cependant, la taille de ces domaines varie selon les échantillons. Ainsi, elle est très petite pour les couches *b* et *c* ( $\sim 3 \text{ nm}$  ou seulement 10–15 plans atomiques) mais est plus élevée pour

l'échantillon *a*, le matériau le plus riche en nickel. Dans ce dernier, ils existent des domaines cristallisés avec des tailles supérieures à 10 nm.

L'identification de la structure cristalline caractéristique d'une telle distance interréticulaire de 2.3 Å n'est pas aisée. Il est évident qu'il ne peut pas s'agir de nanocristaux de  $\text{LiNiVO}_4$  parce qu'il n'y a aucune distance interréticulaire appropriée caractéristique dans cette structure de type spinelle inverse.

Parmi toutes les structures connues qui contiennent un ou plusieurs cations du système étudié [48,49], NiO (ou une phase substituée  $\text{Ni}_{1-x}(\text{Li,V})_x\text{O}$ ) apparaît comme la phase la plus probable qui pourrait constituer ces nanodomaines cristallisés. De plus, la plupart des images de microscopie électronique à transmission de couches minces de NiO (ex [50,51]) mettent en évidence le distance  $d_{200} \sim 2.1 \text{ Å}$ . Le fait que la valeur déterminée sur les clichés de MET soit supérieure d'environ 10 % à la valeur pour le matériau massif peut s'expliquer par la petite taille des domaines (et l'importance associée des effets de surface) mais aussi par une possible substitution atomique partielle; ces deux phénomènes conduisant à une augmentation du paramètre de maille. Le fait que ces nanodomaines cristallisés de « NiO » soient plus étendus dans l'échantillon *a* est en parfait accord avec le fait que ce matériau est le plus riche en nickel.

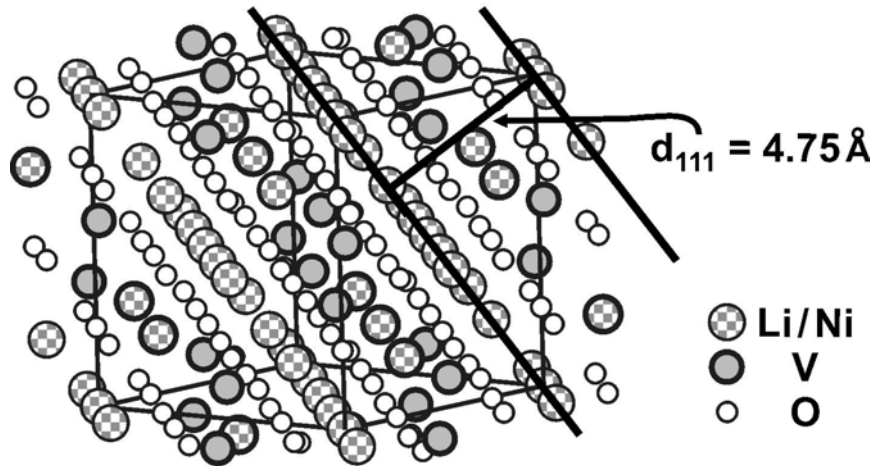
Il est à rappeler que la présence de NiO avait déjà été détectée par diffraction des rayons X (géométrie  $\theta - 2\theta$ ) dans une couche mince similaire à l'échantillon *a*. Sa présence dans des échantillons de type *b* et *c* n'ayant été mise en évidence que par diffraction en incidence rasante.

### **Nanodomaines de $\text{LiNiVO}_4$**

Un autre type de nanodomaines cristallisés a été mis en évidence uniquement dans l'échantillon *a'* (figure III.12a'). Ils sont caractérisés par un empilement de plans atomiques avec une distance interréticulaire de 4.88 Å. Ils sont en faible proportion par rapport à celle des domaines de NiO.

Une telle distance pourrait correspondre à la distance interréticulaire entre les plans (111) pour  $\text{LiNiVO}_4$  cristallisant avec une structure de type spinelle inverse ( $a = 8.22 \text{ Å}$ ; théorique:  $d_{111} = 4.75 \text{ Å}$ ). Comme pour les nanodomaines de NiO, les distances entre les

plans atomiques déduites des images de MET sont quelques pour cents plus grandes que pour le matériau massif correspondant. Une telle orientation des nanodomains est toujours détectée quand une structure de type spinelle est étudiée par MET [52-54] du fait de l'existence d'une forte densité électronique dans les plans cristallographiques (111) comme montré sur la figure III.13.



**Figure III.13: Projection de la structure de  $\text{LiNiVO}_4$  (l'origine de la maille est occupée par un atome de nickel).**

Même si des nanodomains de  $\text{LiNiVO}_4$  cristallisés sont incontestablement présents dans les couches minces déposées sous une atmosphère d'argon pur ( $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$ ), leur taille et leur proportion sont trop faibles pour que la présence de la structure de type spinelle inverse ne soit détectée par diffraction des rayons X.

L'absence de ces nanodomains dans les deux autres couches minces dont la composition globale est plus proche de  $\text{LiNiVO}_4$  (cf. tableau III.10) pourrait éventuellement s'expliquer par des vitesses de dépôt beaucoup plus faibles (cf. chapitre II.4). Ainsi, les particules arrivant à la surface du substrat ayant une énergie cinétique plus faible, leur diffusion serait difficile. La formation d'une structure relativement complexe telle que celle de  $\text{LiNiVO}_4$  nécessite une grande mobilité des atomes à la surface du substrat.

### **C) Caractérisation des couches recuites**

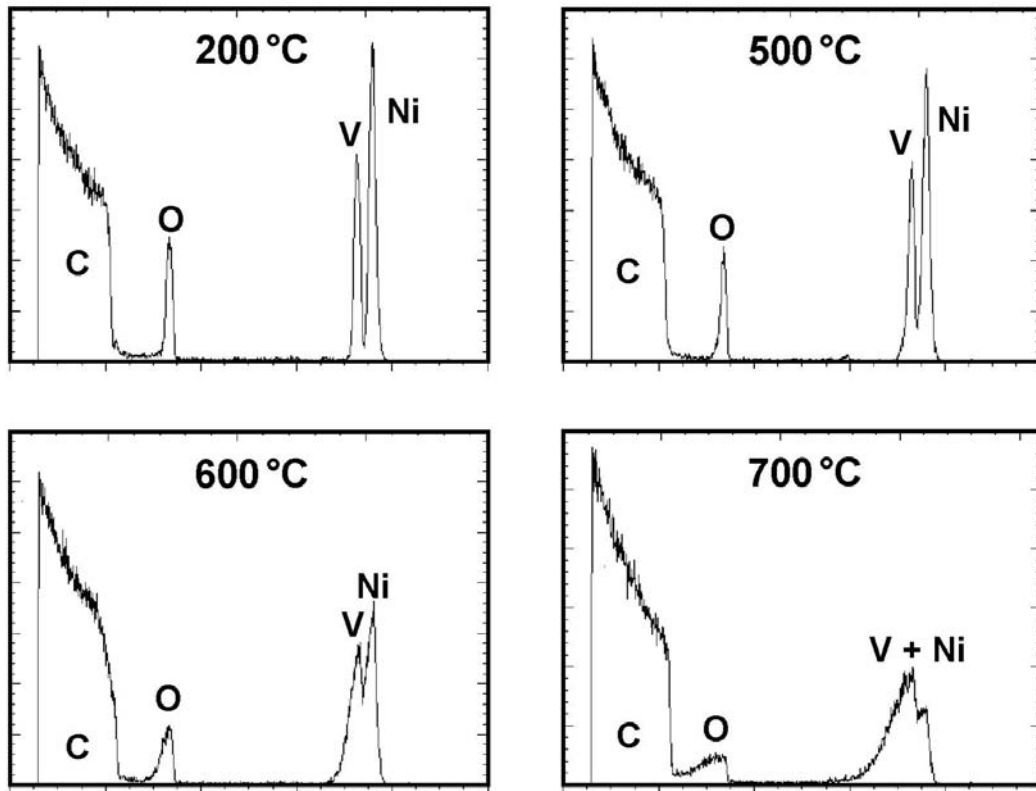
Des recuits ont été réalisés sur des couches minces de compositions  $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$ ,  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  et  $\text{Li}_{1.4}\text{NiV}_{1.6}\text{O}_{5.7}$  préparées sous une pression totale de 1 Pa, respectivement sous argon pur, sous une pression partielle d'oxygène de 10 mPa et de 100 mPa. Les échantillons ont été traités à des températures comprises entre 200°C et 730°C pendant une, deux, huit ou vingt-quatre heures, puis refroidis avec 2°C/min. Le traitement thermique s'est effectué soit sous argon soit sous flux d'oxygène. Comme les couches de composition  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  ont donné les résultats électrochimiques les plus prometteurs parmi les couches brutes (comme nous le montrerons dans le chapitre IV), le recuit de ces couches minces a été étudié plus en détail.

#### **1- Spectroscopie RBS**

Une étude par spectroscopie RBS a mis en évidence que les couches déposées sous argon pur sur un substrat de carbone vitreux ne réagissent pas avec ce dernier tant que la température de recuit (1 h sous argon) n'excède pas 500°C. Au-delà de cette température, les pics caractéristiques de la couche s'élargissent et il apparaît un épaulement à gauche de ces derniers à des énergies plus basses (figure III.14). Ainsi, cela montre qu'il existe un gradient de composition dans l'échantillon, attribuable à une réaction chimique entre les deux. De plus, l'analyse quantitative des spectres montre que le rapport V/Ni dans les couches n'évolue pas avec la température de recuit entre 200 et 600°C.

#### **2- Microscopie électronique a balayage**

Nous avons étudié l'influence de la composition (pour une température de recuit de 730°C) et de la durée du recuit (pour une couche de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  et recuite à 730°C) sur la morphologie de la surface des couches minces. Finalement, nous avons comparé la surface de 2 couches de même composition recuites respectivement à 600 et à 730°C pendant 8 h.



**Figure III.14: Spectres de rétrodiffusion de Rutherford de couches minces de  $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$  déposées sur du carbone vitreux et recuites à différentes températures pendant une heure sous argon.**

#### **a) Influence de la composition**

Les images de MEB de couches minces élaborées sous trois pressions partielles d'oxygène particulières respectivement égales à 0, 10 et 100 mPa (pour une pression totale de 1 Pa) et recuites à 730 °C pendant 8 heures laissent supposer qu'elles sont toutes bien cristallisées. Toutefois, leur microstructure dépend fortement des conditions de dépôt (figure III.15). Ainsi, les couches élaborées sous  $p_{\text{O}_2}=0$  (figure III.15a) et 10 mPa (figure III.15b) sont constituées de grains de forme géométrique pas bien définie mais présentant des arêtes bien marquées (les grains de la couche préparée sous 10 mPa d'oxygène ont des tailles légèrement plus grandes). Par contre, l'image de la surface de la couche élaborée à  $p_{\text{O}_2}=100$  mPa et recuite montre une structure essentiellement formée de bâtonnets minces enchevêtrés de 3 à 4  $\mu\text{m}$  de long et de 0.3–0.4  $\mu\text{m}$  de diamètre (figure III.15c).

La microstructure des couches semble donc être liée à la composition respective des trois dépôts, et en particulier du rapport atomique V/Ni. Dans la couche mince qui contient les deux éléments de transition dans un rapport équiatomique ( $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$ , figure III.15b), la microstructure observée ressemble à celle de  $\text{LiNiVO}_4$  massif (figure II.5 du chapitre II) avec une taille de grains plus petite que dans notre matériau cible (préparé pendant 12–24 h à  $730^\circ\text{C}$ ). La couche la plus riche en nickel de composition  $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$  est également constituée de grains présentant des faces plutôt rectangulaires (figure a). Cette morphologie est en bon accord avec la croissance d'un matériau cubique tel  $\text{LiNiVO}_4$  ou  $\text{NiO}$  dont la présence dans le matériau a été mise en évidence par diffraction des rayons X (voir ici-dessous). La structure très différente du matériau relativement pauvre en nickel ( $\text{Li}_{1.4}\text{NiV}_{1.6}\text{O}_{5.7}$ , figure c). Elle est caractérisée par la croissance très anisotrope de bâtonnets qui pourraient correspondre à une phase  $\text{LiVO}_3$  [55] ou  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  [56]. Ces derniers pourraient masquer la présence de petits grains de  $\text{LiNiVO}_4$  ce qui justifierait la composition globale de la couche.

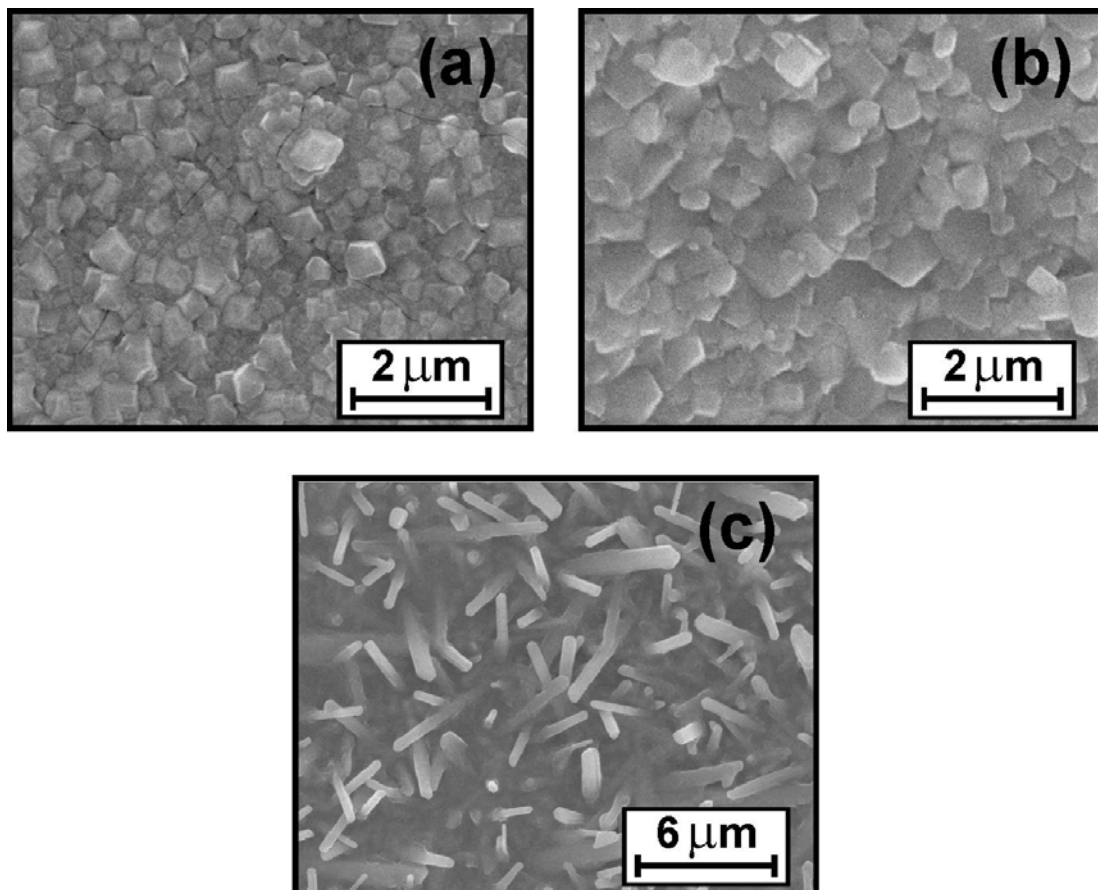
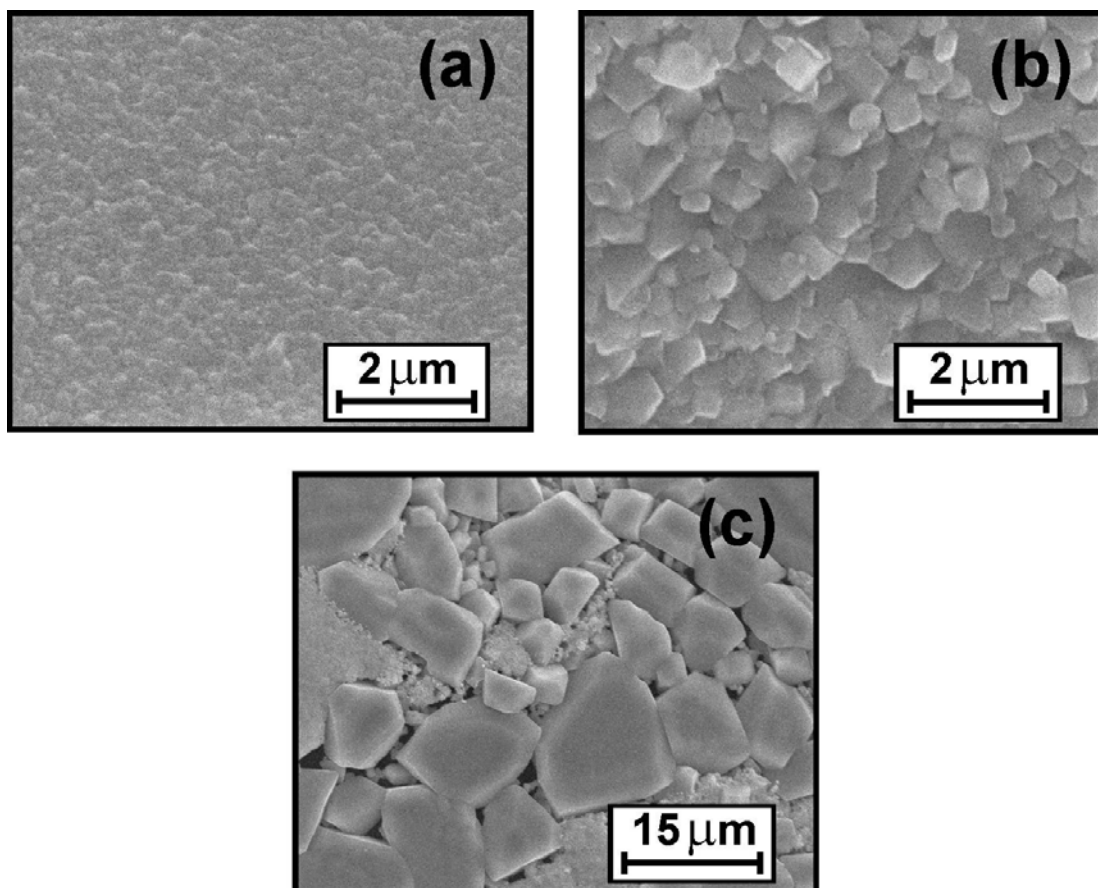


Figure III.15: Images de MEB de couches minces déposées sur des substrats en silicium à  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$  sous trois pressions partielles d'oxygène différentes (a: 0 mPa, b: 10 mPa, c: 100 mPa) et recuites à  $730^\circ\text{C}$  pendant 8 h sous un courant d'oxygène.



**b) Influence de la durée de recuit**

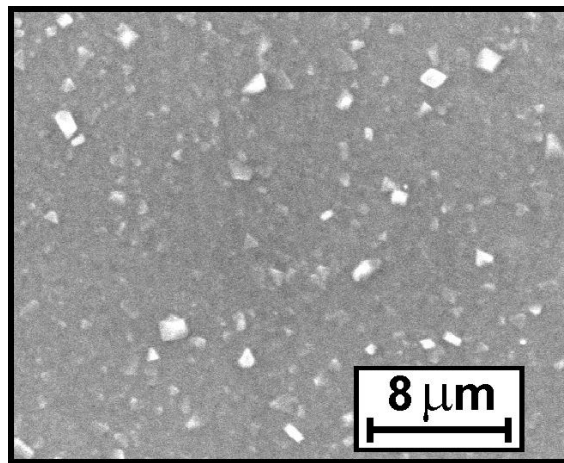
Trois couches minces de composition  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  ont été recuites à  $730^\circ\text{C}$  pendant respectivement 2, 8 et 24 heures afin d'étudier l'influence de la durée du traitement thermique sur la microstructure des couches minces. Les images de MEB de la surface des échantillons (figure III.16) montrent qu'après deux heures de recuit, la morphologie a déjà beaucoup changée par rapport à la couche brute (non recuite) qui présente une surface dense ondulée et peu rugueuse (cf. chapitre III.8c). Ainsi, après 2 h de recuit (figure III.16a), nous pouvons déjà voir la formation de grains, ces derniers n'ayant pas de forme géométrique bien définie. Après un recuit de 8 h, les grains ont grossi et font apparaître des faces rectangulaires et des arêtes bien marquées. Leur taille est de l'ordre de  $0.2$  à  $0.5\ \mu\text{m}$  (figure III.16b). Quand le recuit est encore prolongé jusqu'à 24 h (figure III.16c), la morphologie des particules n'évolue guère mais leur taille augmente considérablement, les grains les plus gros ayant une taille supérieure à  $10\ \mu\text{m}$ . Il faut noter dans ce cas l'existence d'une forte inhomogénéité de la taille des grains.



**Figure III.16:** Images de MEB de couches minces de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  (élaborées à  $p_{\text{totale}} = 1\ \text{Pa}$  et  $p_{\text{O}_2} = 10\ \text{mPa}$ ) recuites à  $730^\circ\text{C}$  sous un flux d'oxygène pendant des durées différentes: (a): 2 h, (b): 8 h, (c): 24 h.

**c) Influence de la température de recuit**

Des couches minces de composition identique ( $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$ ) ont été recuites respectivement à 600°C et à 730°C pendant 8 h. Tandis que le traitement thermique à 730°C conduit à la transformation du dépôt initialement peu rugueux en une surface qui est complètement constituée de grains ayant une taille comprise entre 0.2 et 0.5  $\mu\text{m}$  et dont la forme est en bon accord avec la croissance d'une phase cubique cristallisée (cf. figure III.16b), un traitement thermique à une température de 600°C induit une morphologie différente. Ainsi, la surface de cette couche est dense et moins rugueuse, seuls quelques grains sont présents. La taille de ces derniers pouvant néanmoins atteindre 1  $\mu\text{m}$ .



**Figure III.17:** Image de MEB d'une couche mince de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  déposée sur un substrat en acier inoxydable après un recuit à 600 °C pendant 8 h sous un flux d'oxygène.

### 3- Microscopie à force atomique (AFM)

(en collaboration avec le Dr. H Martinez, Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, Université de Pau et des pays de l'Adour)

Afin d'approfondir l'étude de la surface de nos couches minces nous avons entrepris l'analyse par AFM de quatre couches de composition  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$ , l'une brute et les trois autres recuites respectivement à 300, 450 et 600°C pendant 8 heures. L'épaisseur de ces couches est d'environ 0.4  $\mu\text{m}$ .

Les analyses ont été effectuées en mode contact grâce à l'utilisation d'un appareillage CP autoprobe (Scientific Parc Instruments). Diverses zones des couches minces de surface comprise entre  $1 \times 1$  et  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  ont été étudiées en utilisant une force constante de 17.2 nN et une fréquence de balayage de 0.8 Hz. La résolution de chaque image est de  $256 \times 256$  points. Les valeurs de la rugosité RMS (« root mean square ») ont été déterminées par la relation suivante:

$$\text{rugosité RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N - 1}}$$

avec    N: nombre de points analysés  
           $z_n$ : hauteur du point respectif étudié par rapport au substrat  
           $\bar{z}$ : hauteur moyenne des points analysés

Il est à noter que les différents tons de gris sur les images sont représentatifs de la côte z (direction perpendiculaire à la surface) mais que les échelles ne sont pas les mêmes pour les différentes images. Pour chaque échantillon, 6 à 8 zones de la surface ont été étudiées. Les images représentées sur la figure III.18 sont donc représentatives de chaque couche.

La couche brute (sans recuit) présente une surface bien homogène avec une rugosité RMS de 150 Å environ. Cette valeur relativement grande s'explique par l'existence de marches entre les « particules » lisses.

Pour toutes les couches recuites, deux morphologies différentes ont été identifiées sur la surface des échantillons (type 1 et 2). La première, caractérisée par des polygones qui sont empilés en terrasses (structure type « gratin daupinois »), est déjà

présente dans la couche brute (figure III.18 à gauche). La seconde qui existe seulement dans les couches recuites semble être formée de particules partiellement soudées (structure type « chou-fleur »).

Il faut noter que le rapport des proportions type 1 / type 2 diminue continûment avec la température de recuit. Ainsi, alors qu'après un recuit à 300°C, la morphologie de type 1 est toujours majoritaire, elle ne représente plus que la moitié de la surface de l'échantillon recuit à 450°C et moins que 20 % du matériau recuit à 600°C.

Bien que la morphologie de type 2 soit caractérisée par des particules dont la forme géométrique n'est pas bien définie, elle pourrait correspondre à une phase cristallisée [57].

Si nous comparons les valeurs de rugosité RMS (tableau III.11), il semble que cette dernière soit toujours plus grande pour le type 1 que pour le type 2. D'autre part, si nous considérons le type 2, la rugosité semble augmenter légèrement lorsque la température de recuit augmente, passant de 20 Å pour l'échantillon recuit à 300°C à 65 Å pour la couche recuite à 600°C.

Toutes ces observations laissent supposer que le type 1 pourrait correspondre au matériau amorphe dont la morphologie est imposée par le processus de dépôt. Le second qui se forme au cours du recuit pourrait être attribué à des domaines de  $\text{LiNiVO}_4$  cristallisé.

**Tableau III.11: Valeurs de la rugosité RMS pour les deux types de morphologie différents. Il est à noter que ces valeurs ne sont pas celles déterminées pour les zones montrées sur la figure III.18, mais qu'elles représentent des valeurs moyennes pour chaque échantillon.**

Traitement thermique	Rugosité RMS Type 1 (Å)	Rugosité RMS Type 2 (Å)
à 600°C	110	65
à 450°C	120	50
à 300°C	130	20
sans recuit	150	- - - -

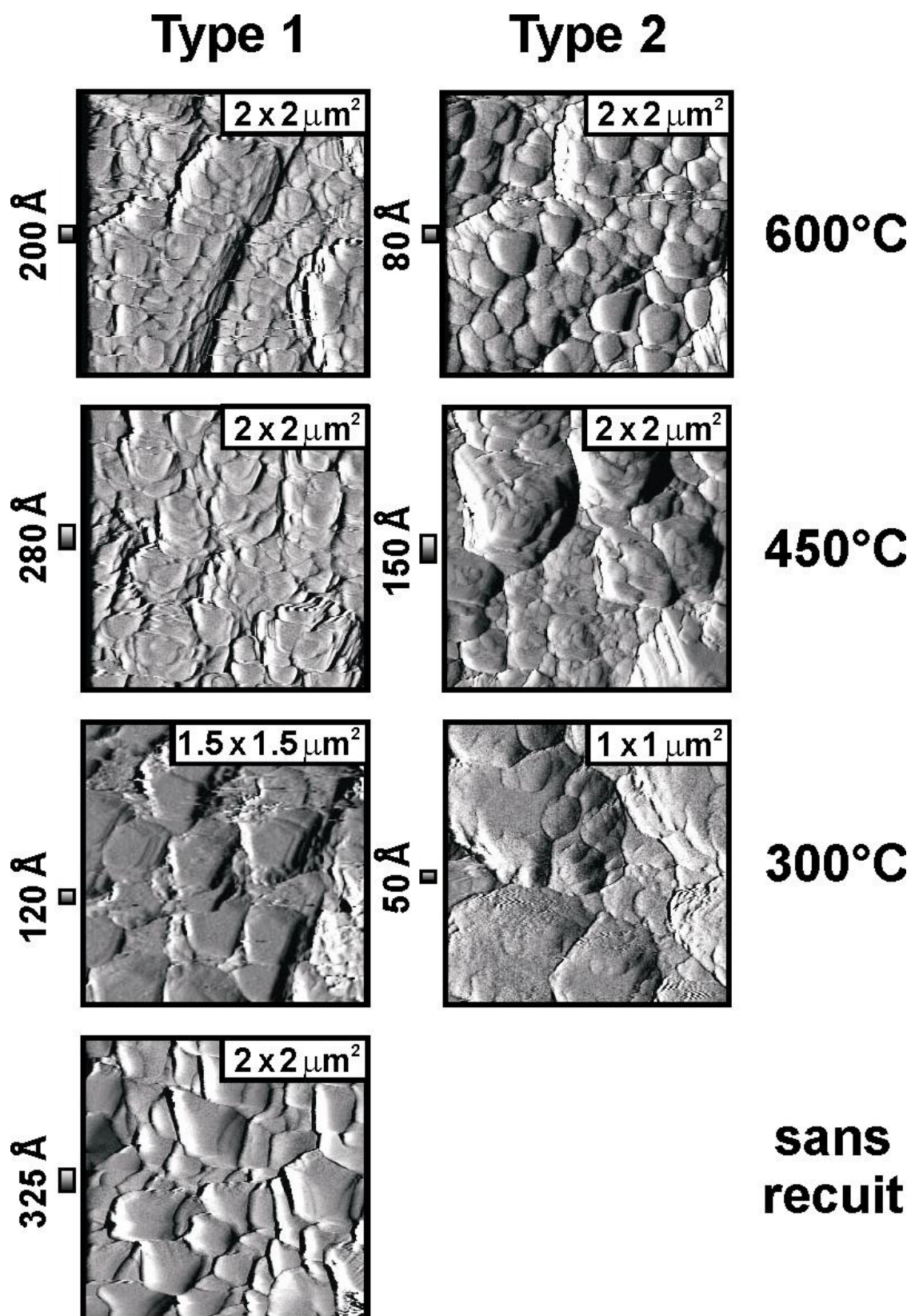


Figure III.18: Images d'AFM de zones particulières de la surface de couches minces de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  qui ont subi des traitements thermiques différents.

#### 4- Diffraction de rayons X

Une étude par diffraction de rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  de couches minces de différentes compositions, déposées sur des substrats de silicium ou d'inox et recuites à différentes températures a été entreprise, à la fois afin d'identifier le processus de cristallisation des dépôts, mais également de détecter une éventuelle réaction des couches avec les substrats. Cela est surtout important pour les dépôts effectués sur des disques en acier inoxydable car ces derniers ont été utilisés pour la caractérisation électrochimique.

##### a) Couches brutes de $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$

Des couches minces de  $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$  déposées sur un substrat de silicium monocristallin sous une atmosphère d'argon pur ont été recuites pendant 2 h à respectivement 200, 400, 600 et 700°C respectivement (figure III.19).

Le seul pic de diffraction identifiable pour la couche recuite à 200°C est la raie (200) de NiO proche de 44° comme cela a été observé pour la couche brute (cf. paragraphe IIIB.2a). Le diffractogramme enregistré après un traitement thermique à 400°C indique la présence de raies additionnelles larges qui sont dues en partie à NiO ainsi qu'à la présence de  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ . L'échantillon recuit à 600°C contient au moins 3 phases bien cristallisées:  $\text{LiNiVO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  et NiO; la phase  $\text{LiNiVO}_4$  étant majoritaire. Après un traitement thermique à 700°C, NiO est encore présent dans l'échantillon en plus de  $\text{LiNiVO}_4$ , la phase majoritaire. Les raies caractéristiques de la phase  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  subsistent mais sont très peu intenses. De plus, il faut noter qu'à cette température, une réaction entre le dépôt et le substrat s'est produite. Elle se manifeste par la présence de raies de diffraction caractéristiques de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

##### b) Couches brutes de $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$

###### 1- Dépôts sur silicium

Des couches de composition  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  (et donc très proche de  $\text{LiNiVO}_4$ ) déposées sur des substrats en silicium ont été recuites respectivement à 400, 600 et 700°C. Les diffractogrammes obtenus (figure III.20) montrent que pendant le traitement thermique à 400°C la cristallisation de  $\text{LiNiVO}_4$  a commencé: des raies larges sont identifiées

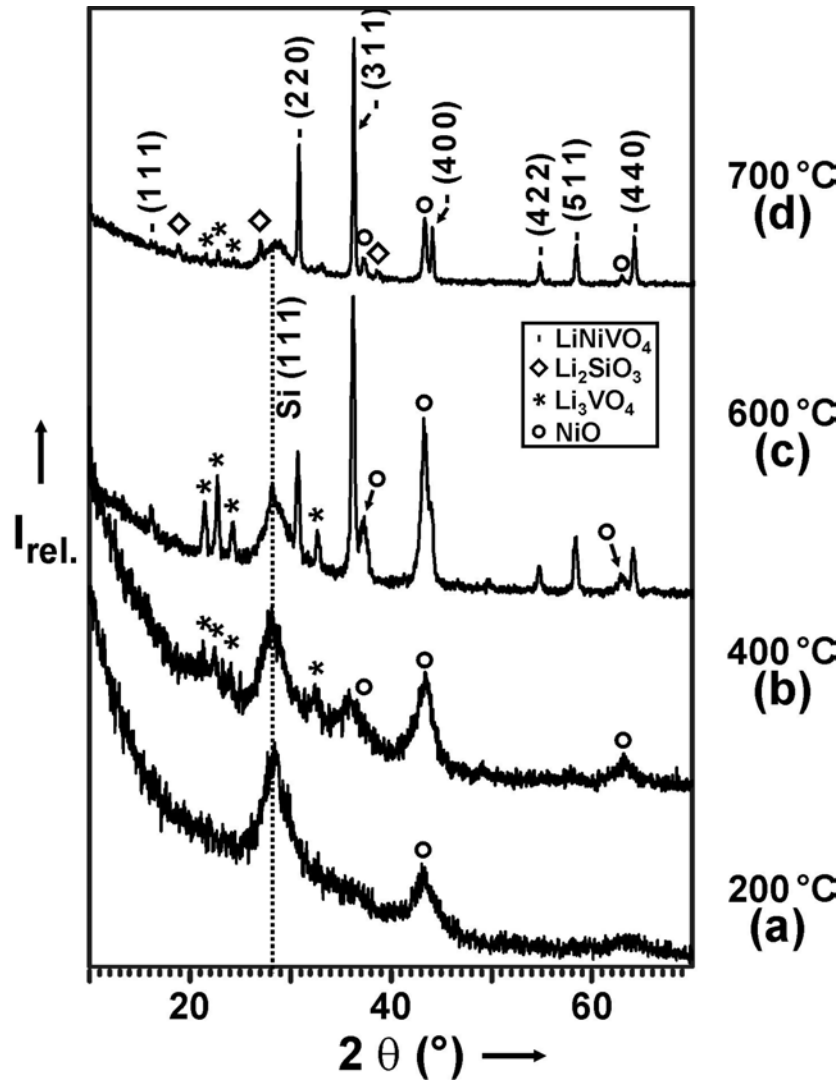


Figure III.19: Diffractogrammes de couches minces de  $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$  déposées sur silicium sous une atmosphère d'argon pur et recuites pendant 2 h sous oxygène à respectivement 200°C (a), 400°C (b), 600°C (c) et 700°C (d).

pour des angles caractéristiques de la structure de type spinelle inverse. Après un recuit à 600°C, les raies de diffraction de  $\text{LiNiVO}_4$  sont très étroites ce qui indique que les tailles des domaines cristallisés sont assez grandes. En plus des raies caractéristiques de  $\text{LiNiVO}_4$ , apparaissent plusieurs raies supplémentaires dont les plus intenses sont attribuables à la présence de  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ . De plus, comme cela a déjà été constaté pour l'échantillon de composition  $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$  (déposé sous argon pur), une réaction entre la couche et le substrat se produit pendant le recuit à 700°C. Dans le cas présent, elle est encore plus importante et mène à la formation de  $\text{Li}_2\text{SiO}_5$  [58] ainsi que de  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -quartz [59]).

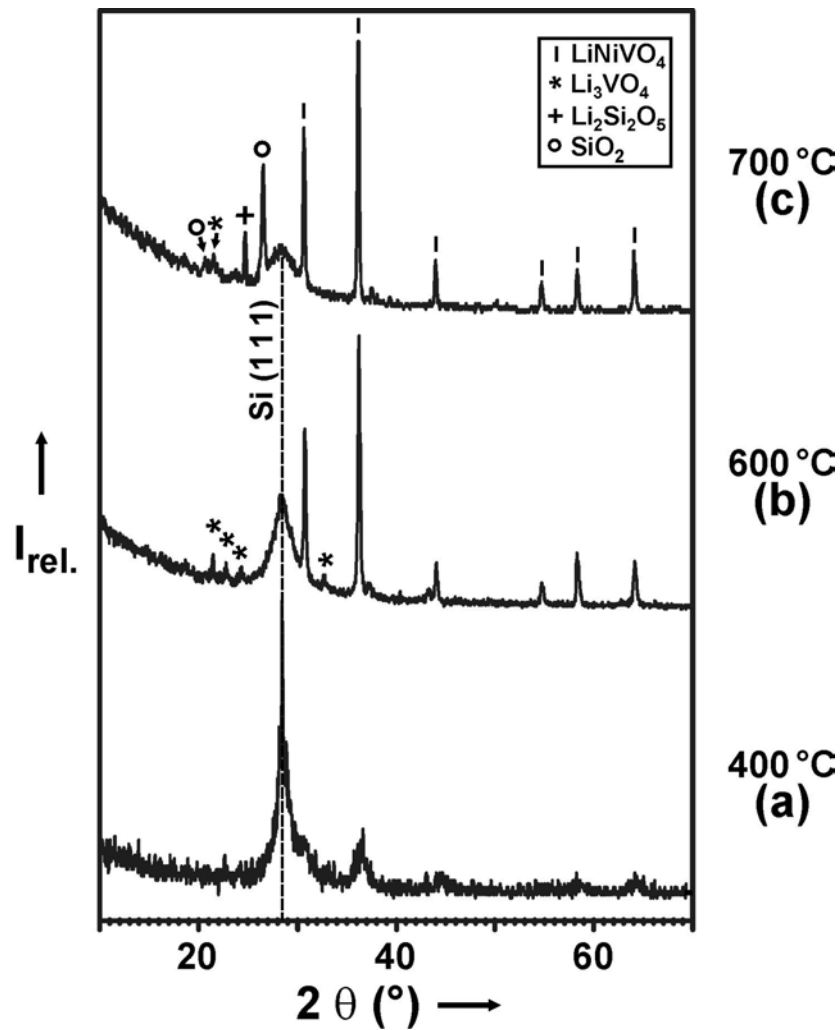


Figure III.20: Diffractogrammes de couches minces de composition  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  déposées sur silicium sous une pression partielle d'oxygène de 10 mPa ( $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ ) et recuites pendant 2 h sous oxygène à 400°C (a), 600°C (b) et 700°C (c).

## 2- Dépôts sur acier inoxydable

Des recuits ont été effectués pour des couches minces de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  déposées sur inox à différentes températures entre 300 et 700°C pendant respectivement 2 ou 8 h. L'évolution globale des diffractogrammes (figure III.21) des couches minces est tout à fait semblable à celle observée pour les matériaux déposés sur silicium. Il est cependant important de noter que même à 700°C, aucune réaction chimique ne se produit entre la couche et le substrat. De plus, il semble que la largeur des raies caractéristiques de  $\text{LiNiVO}_4$  diminue avec la température. Cette observation est confirmée par le fait que les tailles des domaines cristallisés augmentent avec le traitement thermique (cf. tableau III.12). La taille



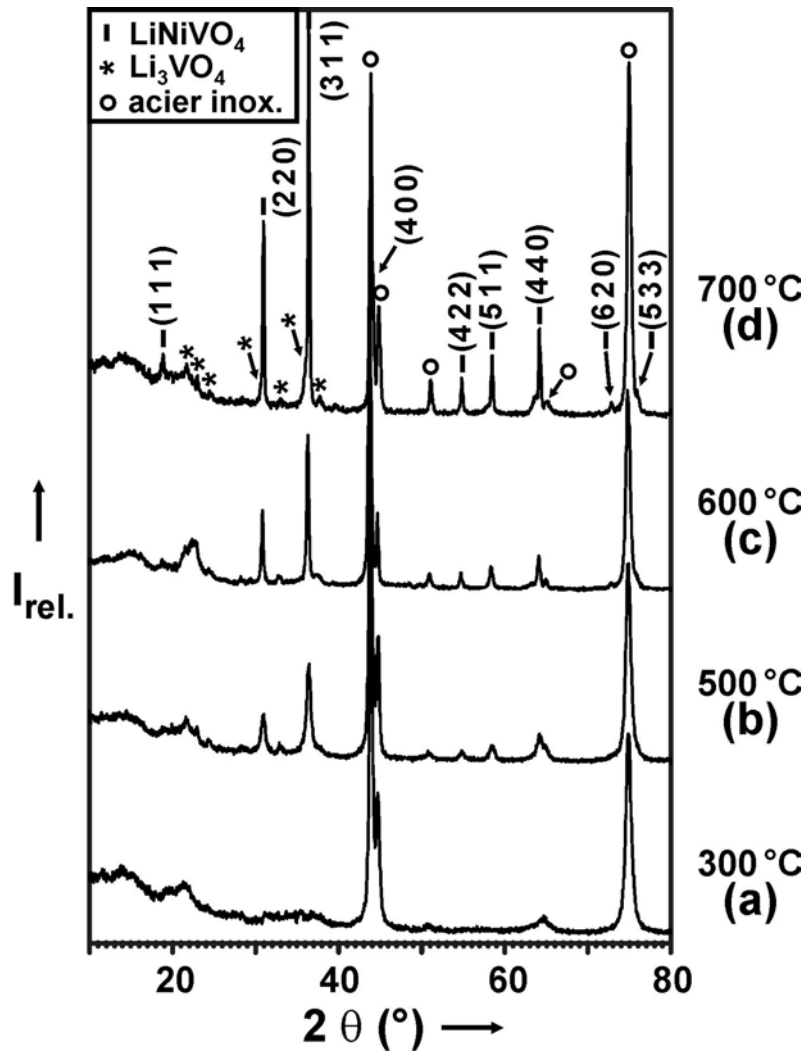


Figure III.21: Diffractogrammes de couches minces de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  élaborées sur des disques en inox et recuites pendant 2 h sous oxygène à: 300°C (a), 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d).

des domaines est systématiquement plus grande lorsque le recuit a été effectué pendant 8 h. La taille des domaines de cohérence se déduit de la formule de Scherrer [39]:

$$T = \frac{k \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \sqrt{L^2 - L_0^2}}$$

- avec
- $L, L_0$ : largeurs intégrales (en radians) à demi-hauteur des raies correspondantes pour l'échantillon étudié et  $\text{LiNiVO}_4$  bien cristallisé respectivement
  - $\theta$ : angle de Bragg de la raie
  - $k$ : facteur de forme (fixé à la valeur typique de 0.9)
  - $\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement X utilisé ( $\text{CuK}\alpha$ : 1.541 Å)

**Tableau III.12: Tailles des domaines cristallisés de  $\text{LiNiVO}_4$  (valeurs moyennes calculées avec la formule de Scherrer pour les raies 220 et 311).**

	Après recuit de 2 h	Après recuit de 8 h
300 °C	« amorphe »	135 Å
450 °C	- - - -	225 Å
500 °C	225 Å	- - - -
600 °C	590 Å	1680 Å
700 °C	980 Å	- - - -

En même temps, nous observons une augmentation du paramètre de maille pour  $\text{LiNiVO}_4$  avec la température de recuit du matériau (tableau III.13). En plus, nous avons remarqué au paragraphe IIIB.2b qu'on trouve une phase cubique mal cristallisée pour une couche brute  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  dont le paramètre de maille était proche de la moitié de celui de la phase cubique de type spinelle inverse. Ainsi, cela semblerait montrer que la phase cubique de paramètre  $a = 4.07 \text{ Å}$  est à l'origine de la phase spinelle inverse. Dans la phase cubique de basse température, les cations sont repartis de façon peu ordonnée. Lorsque la température augmente, ces derniers s'ordonnent et cela donne naissance à la structure de type spinelle inverse de  $\text{LiNiVO}_4$ .

**Tableau III.13: Paramètres de maille de la phase  $\text{LiNiVO}_4$  observée dans différents échantillons.**

Echantillon	Paramètre $a$ (Å)
Couche brute	4.07
Couche recuite à 300°C (8 h)	8.17
Couche recuite à 450°C (8 h)	8.20
Couche recuite à 600°C (8 h)	8.22
Matériau cible (recuit à 730°C)	8.22

## Conclusion

Les compositions des couches minces préparées par pulvérisation cathodique ont été étudiées par RBS, NRA et AES. Ces analyses ont montré que la composition des dépôts est homogène avec l'épaisseur.

Parmi les différents paramètres étudiés, seule la pression partielle d'oxygène a une influence sur le rapport atomique des deux métaux de transition. Ainsi le rapport V/Ni passe de 0.8 à 1.6 lorsque la pression partielle d'oxygène varie de 0 à 10 % (pour une pression totale pendant la pulvérisation de 1 Pa. Une augmentation de la pression totale dans l'enceinte entraîne une diminution de la teneur en lithium.

La morphologie des dépôts est très dépendante de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène. Ainsi, les couches déposées avec la plus grande vitesse de dépôt ( $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$  et  $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ mPa}$ ) sont denses et lisses, les autres couches montrant une structure colonnaire.

La diffraction des rayons X en incidence rasante a mis en évidence que les couches sont mal cristallisées mais qu'il existe néanmoins un ordre à courte distance: les quatre raies larges observées sur le diffractogramme d'une couche de composition  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  pourraient être attribuées à une phase cubique de paramètre  $a = 4.07 \text{ \AA}$ . La microscopie électronique à transmission a mis en évidence l'existence de nanodomains cristallisés de NiO et de  $\text{LiNiVO}_4$  répartis dans une matrice amorphe.

Des couches recuites entre 200 et 730°C ont également fait l'objet d'une caractérisation structurale par MEB, diffraction des rayons X et AFM. Ces études ont montré qu'un début de cristallisation a lieu entre 300 et 400°C. Lorsque le recuit est effectué à 700°C, il se produit une réaction chimique entre la couche mince et le substrat en silicium; une telle réaction n'a pas lieu pour les matériaux déposés sur des substrats en acier inoxydable.

La morphologie des couches recuites est très dépendante de la composition, la température et la durée du recuit ne modifiant que la taille des grains formés.

### Bibliographie du chapitre III

- [1] W.-K. Chu, J. W. Mayer, M.-A. Nicolet: Backscattering Spectrometry, Academic Press, San Diego, 1978.
- [2] L. R. Doolittle, Nucl. Instr. and Meth. B 15 (1986) 227.
- [3] K.-P. Lieb, Contemporary Physics 40 (1999) 385.
- [4] J. Räisänen, Nucl. Instr. and Meth. B 66 (1992) 107.
- [5] J. Thewlis, Acta Cryst. 8 (1955) 36.
- [6] M. Morcrette, P. Barboux, J. Perrière, T. Brousse, A. Traverse, J. P. Boilot, Solid State Ionics 138 (2001) 213.
- [7] E. Andrade, A. Mahmood, S. Muhl, E. P. Zavala, J. C. Pineda, L. Huerta, Surf. Coat. Technol. 153 (2002) 119.
- [8] S.-I. Park, Y. H. Kim, B. W. Lee, Y. S. Cho, C. S. Kim, J. Magn. Magn. Mat. 215-216 (2000) 548.
- [9] B. Ostrick, M. Fleischer, U. Lampe, H. Meixner, Sens. Actuators B 44 (1997) 601.
- [10] W.-F. Wu, B.-S. Chiou, Thin Solid Films 247 (1994) 201.
- [11] E. Terzini, P. Thilakan, C. Minarini, Mat. Sci. Eng. B77 (2000) 110.
- [12] F. Roux, G. Baud, J. P. Besse, G. Blondiaux, M. Jacquet, Solid State Ionics 104 (1997) 177.
- [13] F. Roux, Thèse, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1998.
- [14] E. Caudron, G. Baud, J. P. Besse, G. Blondiaux, M. Jacquet, Solid State Ionics 57 (1992) 189.
- [15] K. Wasa, S. Hayakawa, Handbook of sputter deposition technology; principles, technology and applications. Noyes Publ., Westwood, New Jersey, 1992.
- [16] K. Nobugai, F. Kanamaru, in P. Barret, L.C. Dufour (Eds.), Proc. 10th Inter. Symp. Reactivity of Solids, Dijon. Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 811.
- [17] N. J. Dudney, J. B. Bates, R. A. Zuhr, C. F. Luck, J. D. Robertson, Solid State Ionics 53-56 (1992) 655.

- [18] H. Benqlilou-Moudden, G. Blondiaux, P. Vinatier, A. Levasseur, *Thin Solid Films* 333 (1998) 16.
- [19] V. I. Zaporozchenko, M. G. Stepanova, S. S. Vojtusik, *Vacuum* 47 (1996) 421.
- [20] T. J. Vink, E. P. Boonekamp, R. G. F. A. Verbeek, Y. Tamminga, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 1540.
- [21] T. J. Vink, R. G. F. A. Verbeek, J. H. M. Snijders, Y. Tamminga, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 7252.
- [22] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, K. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 1403.
- [23] K. Ishibashi, K. Hirata, N. Hosokawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 1718.
- [24] D. J. Kester, R. Messier, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 496.
- [25] T. I. Selinder, G. Larsson, U. Helmersson, P. Olsson, J.-E. Sundgren, S. Rudner, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1907.
- [26] K. Tominga, Y. Sueyoshi, H. Imai, M. Chong, Y. Shintani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 4745.
- [27] J. F. Whitacre, W. C. West, B. V. Ratnakumar, *J. Power Sources* 103 (2001) 134.
- [28] N. J. Dudney, J. B. Bates, J. D. Robertson, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 377.
- [29] E. Caudron, G. Baud, J. P. Besse, G. Blondiaux, M. Jacquet, *Mater. Sci. Eng. B* 26 (1994) 181.
- [30] S.-J. Lee, H.-Y. Lee, T.-S. Ha, H.-K. Baik, S.-M. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A138.
- [31] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 666.
- [32] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 3059.
- [33] K.-H. Müller, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 2573.
- [34] Z. Xuping, C. Guoping, *Thin Solid Films* 298 (1997) 53.
- [35] I. Hotovy, D. Buc, S. Hascik, O. Nennewitz, *Vacuum* 50 (1998) 41.
- [36] I. Hotovy, J. Huran, L. Spiess, S. Hascik, V. Rehacek, *Sens. Actuators B* 57 (1999) 147.
- [37] A. Urbano, F. F. Ferreira, S. C. de Castro, R. Landers, M. C. A. Fantini, A. Gorenstein, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2269.
- [38] Y. M. Lu, W. S. Hwang, J. S. Yang, H. C. Chuang, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 54.

- [39] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse 1918 (1918) 98.
- [40] W. Nieuwenkamp, Z. Kristallogr. 92 (1935) 82.
- [41] J.-H. Choy, Y.-I. Kim, B.-W. Kim, G. Campet, J. Portier, P. V. Huong, J. Solid State Chem. 142 (1999) 368.
- [42] T. Uchitani, K. Maki, J. Vac. Sci. Technol. A18 (2000) 2706.
- [43] P. Gao, L. J. Meng, M. P. d. Santos, V. Teixeira, M. Andritschky, Thin Solid Films 377-388 (2000) 557.
- [44] I. Martin-Litas, Thèse, Université Bordeaux I, 2000.
- [45] S. Ghosh, F. Singh, D. Choudhary, D. K. Avasthi, V. Ganesan, P. Shah, A. Gupta, Surf. Coat. Tech. 142-144 (2001) 1034.
- [46] D. Rafaja, J. Vacinova, V. Valvoda, Thin Solid Films 374 (2000) 10.
- [47] R. D. Deslattes, A. Henins, Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 898.
- [48] ICSD-Retrieve, Version 2.01, Gmelin Institut, FIZ Karlsruhe 1997.
- [49] PCPDF-WIN, Version 2.02, JCPDS-ICDD 1999.
- [50] B. Warot, E. Snoeck, J. C. Ousset, M. J. Casanove, S. Dubourg, J. F. Bobo, Appl. Surf. Sci. 188 (2002) 151.
- [51] K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura, Mat. Res. Bull. 32 (1997) 839.
- [52] A. Rougier, K. A. Striebel, S. J. Wen, T. J. Richardson, R. P. Reade, E. J. Cairns, Appl. Surf. Sci. 134 (1998) 107.
- [53] L. Dupont, M. Hervieu, G. Rousse, C. Masquelier, M. R. Palacin, Y. Chabre, J.-M. Tarascon, J. Solid State Chem. 155 (2000) 394.
- [54] Y.-K. Sun, Electrochem. Comm. 3 (2001) 199.
- [55] C. Muller, J.-C. Valmalette, J.-L. Soubeyroux, F. Bouree, J.-R. Gavarri, J. Solid State Chem. 156 (2001) 379.
- [56] D. J. Kim, J. S. Kim, J. N. Kim, M. S. Jang, J. Cryst. Growth 217 (2000) 383.
- [57] H. Martinez, communication privée.
- [58] F. Liebau, Acta Cryst. 14 (1961) 389.
- [59] R. Brill, C. Hermann, C. Peters, Naturwiss. 27 (1939) 676.



## CHAPITRE IV

*Caractérisation électrochimique  
des couches minces*



## Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés électrochimiques de nos couches minces en tant qu'électrode négative. Dans un premier temps, nous rappellerons brièvement en quoi consiste le cyclage galvanostatique, nous décrirons le dispositif utilisé pour tester nos couches minces en électrolyte liquide (si nous voulions connaître les potentialités de nos matériaux en tant qu'électrode négative dans une microbatterie au lithium, il serait indispensable de réaliser les différents empilements nécessaires à l'élaboration d'une microbatterie tout solide) et nous exposerons brièvement les principaux résultats concernant l'intercalation électrochimique du lithium dans  $\text{LiNiVO}_4$  massif.

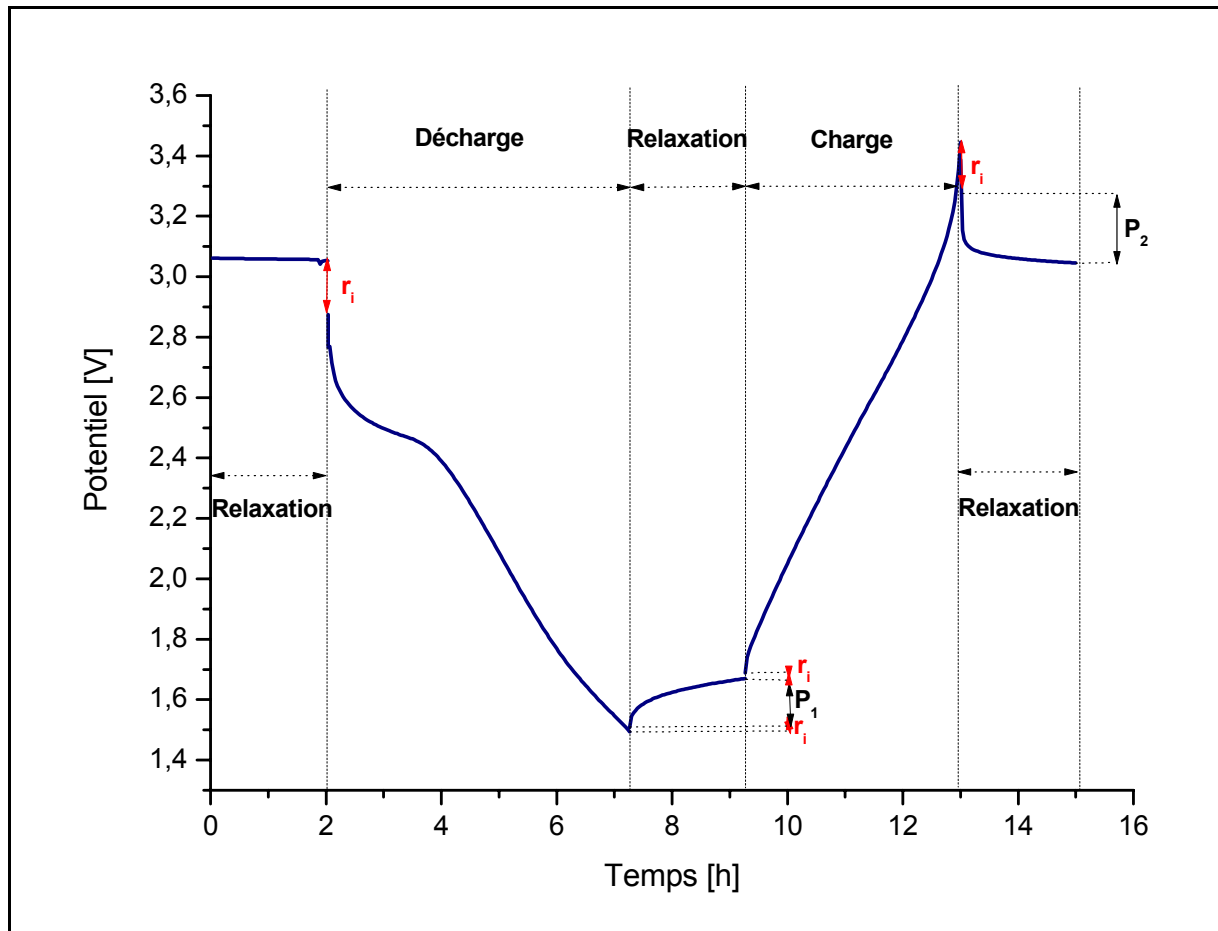
Ensuite, nous étudierons l'influence de différents paramètres tels que la fenêtre de potentiel, la densité de courant, la pression partielle d'oxygène (cette dernière ayant une influence considérable sur la composition des couches), la pression totale ou la température de recuit sur les propriétés électrochimiques.

Finalement, en tenant compte des études EXAFS réalisées sur le matériau massif, nous passerons en revue les différents modèles (ou hypothèses) proposés dans la littérature permettant d'expliquer comment un matériau amorphe peut intercaler autant de lithium, afin de voir lesquels pourraient être applicables à nos matériaux.

### A) Généralités concernant l'étude électrochimique

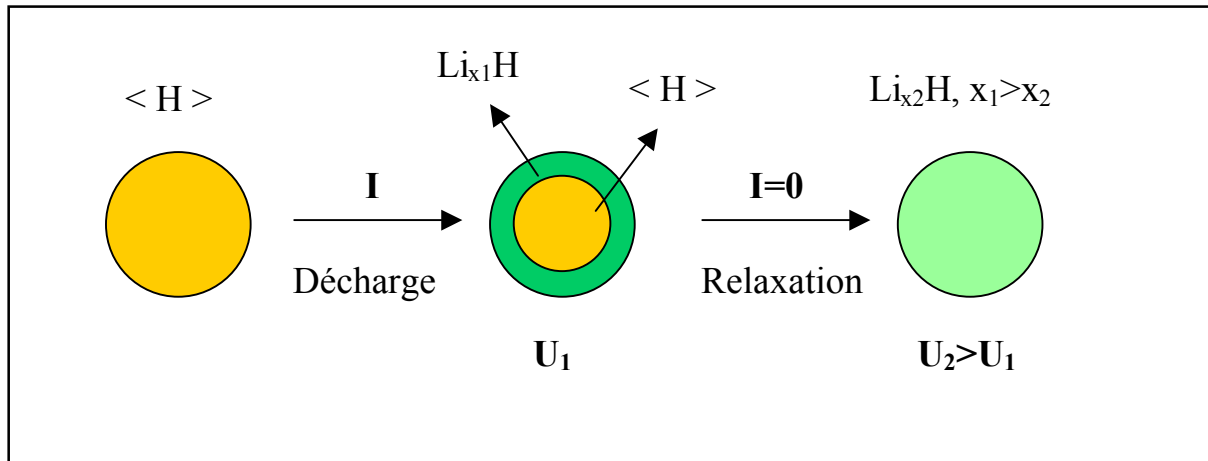
#### 1- Le cyclage galvanostatique

Le cyclage est effectué de manière galvanostatique. Cela signifie que nous imposons un certain courant et que nous enregistrons le potentiel en fonction du temps. Au cours du cyclage, une relaxation de deux heures ( $I=0$ ) a été imposée entre chaque décharge et chaque charge. Pendant cette relaxation, il se produit une diffusion des ions lithium au sein du matériau, ce qui se traduit par l'existence d'une polarisation (augmentation du potentiel en fin de décharge ou bien diminution en fin de charge) qui s'ajoute à la chute ohmique ( $r_i$ ) causée par la résistance interne de la batterie (figure IV.1).



**Figure IV.1 : Evolution typique du potentiel au cours du temps.  $r_i$  correspond à la chute ohmique et  $P_1$  et  $P_2$  sont respectivement la dépolarisation en fin de décharge et en fin de charge**

La figure IV.2 représente schématiquement le processus d'homogénéisation qui se produit dans un grain de matériau hôte  $\langle H \rangle$  pendant la relaxation. Au cours de la décharge, les ions lithium intercalés forment une couche superficielle de  $\text{Li}_{x_1}\langle H \rangle$  à la surface du grain. Pendant la relaxation, les ions lithium vont diffuser au cœur du grain, ce qui va se traduire par une augmentation de potentiel ( $U_2 > U_1$ ), la teneur moyenne en lithium  $X_2$  étant inférieure à  $X_1$ .



**Figure IV.2 : Représentation schématique du processus d'homogénéisation du lithium qui se produit dans un grain de matériau hôte lors de la relaxation**

Lors de la décharge, le lithium s'insère dans le matériau hôte ce qui induit une diminution du potentiel. Si nous considérons un matériau cristallisé, il est en général possible d'intercaler un ou plusieurs ions lithium par élément de transition dans des sites de la structure bien définis et la formation en cours de cyclage d'une nouvelle phase se traduit sur la courbe de cyclage par l'existence d'un plateau (coexistence de deux phases). Le cas des matériaux amorphes ou très mal cristallisés est bien différent. La courbe de cyclage caractéristique d'un matériau amorphe est moins bien définie et il n'est plus véritablement possible dans ce cas de parler d'intercalation bien que dans la suite du mémoire nous utiliserons ce terme par abus de langage. En effet, comme nous l'avons rappelé dans le premier chapitre, il est souvent possible d'introduire dans certains matériaux amorphes une grande quantité d'ions lithium. Divers mécanismes ont été proposés dans la littérature sur lesquels nous reviendrons plus en détail à la fin de ce chapitre.

## **2- Les caractéristiques d'un générateur électrochimique**

Un générateur électrochimique est caractérisé par sa capacité, son énergie et sa puissance qui sont soit rapportées à la masse de matériau actif, à son volume ou bien à sa surface.

### **a) La capacité massique**

La capacité massique se définit par la relation suivante :

$$Q = \frac{1}{m} \int_0^t I \cdot dt \text{ où } m \text{ représente la masse de matériau actif exprimée en kg}$$

$I$  est le courant traversant le générateur (A)

$t$  est la durée de passage du courant (h).

La capacité massique s'exprime donc en Ah/kg. Dans le cas des couches minces, cela a plus de sens de donner des valeurs de capacité surfacique (Ah/cm<sup>2</sup>). Afin de comparer les potentialités électrochimiques de nos couches avec le matériau massif, nous serons néanmoins amenés à souvent donner des valeurs de capacité massique.

Il est possible de déterminer la teneur en lithium intercalé  $\Delta x$  dans le matériau hôte à partir de l'équation de Faraday :

$$Q = \frac{I \cdot t}{m} = \frac{\Delta x \cdot F}{3600 \cdot M}$$

où  $F$  qui est la constante de Faraday vaut 96500 C/mol et  $M$  est la masse molaire du matériau actif.

### b) L'énergie massique

L'énergie massique qui s'exprime en Wh/kg se définit par la relation suivante :

$$W = \frac{1}{m} \int_0^t V \cdot I \cdot dt \text{ où } V \text{ correspond à la tension du générateur}$$

### c) La puissance massique

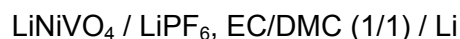
La puissance massique s'exprime en W/kg et est définie par la relation suivante :

$$P = \frac{1}{m} \int_0^t \frac{V \cdot I}{t} dt$$

## 3- Les conditions opératoires

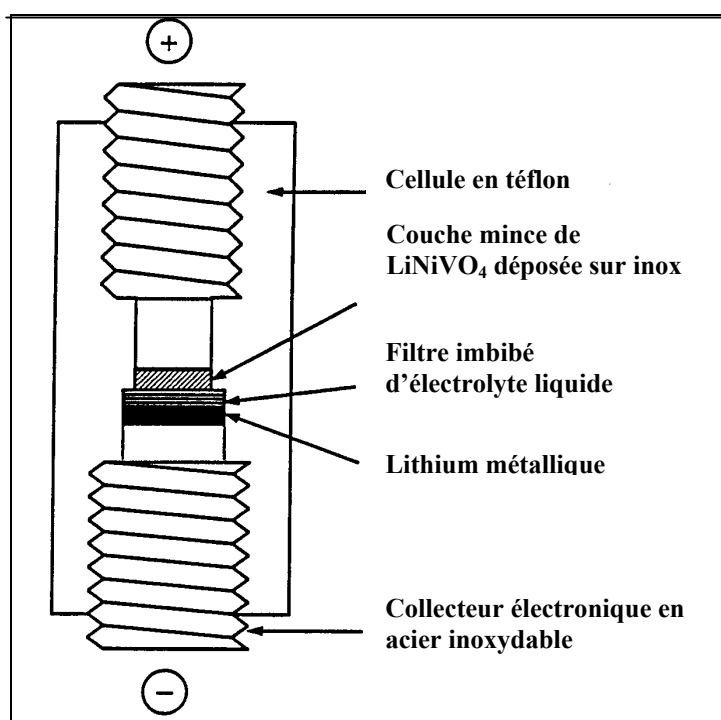
Les couches minces utilisées pour l'étude électrochimique ont été déposées sur un disque d'acier inoxydable de 1.3 cm de diamètre. Les couches étudiées ont une épaisseur voisine de 0.4  $\mu\text{m}$  et une masse d'environ 0.20/0.30 mg (il faut cependant noter

qu'il existe une incertitude sur la masse d'environ 15 %, ce qui induit une incertitude identique sur la teneur en lithium inséré). L'électrolyte liquide utilisé pour toutes les expériences est du  $\text{LiPF}_6$  (1M) dissous dans EC/DMC (1/1). Un disque de lithium d'une épaisseur de 0.3 mm a été utilisé comme électrode négative. La chaîne électrochimique étudiée est donc la suivante :



Les deux électrodes et l'électrolyte ont été placés dans un container en téflon (figure IV.3). Afin d'éviter tout risque de court-circuit, les deux électrodes sont séparées par trois couches de séparateur imprégnées par l'électrolyte liquide. Ce module en téflon est ensuite inséré dans un container en verre étanche muni de passages électriques. Le montage de ces dispositifs est réalisé en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Deux types d'appareillages ont été utilisés pour faire le cyclage galvanostatique: un appareil conçu au laboratoire (Battlab) et un appareil commercial (Biologic VMP-16 voies). Les conditions standard de cyclage des couches minces sont les suivantes :

- une relaxation initiale de 2 h,
- une décharge jusqu'à 0.02 V,
- une relaxation de 2 h,
- une recharge jusqu'à 3 V.



**Figure IV.3 : Schéma du dispositif utilisé pour le cyclage galvanostatique****B) Rappels des principaux résultats concernant l'intercalation électrochimique du lithium dans  $\text{LiNiVO}_4$  utilisé en tant qu'anode****1- Cas des matériaux massifs [1-3]**

Trois types de matériaux massifs ont été étudiés :

- $\text{LiNiVO}_4 \cdot 2.6 \text{ H}_2\text{O}$  obtenu par méthode sol-gel en faisant réagir une solution de métavanadate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) avec une solution de nitrate de lithium (en large excès) et une solution de nitrate de nickel ; le pH de la solution étant ajusté à 8.5 par une solution ammoniacale
- $\text{LiNiVO}_4$  cristallisé obtenu par réaction à l'état solide
- $\text{LiNiVO}_4$  amorphe obtenu par broyage mécanique du composé cristallisé.

La figure IV.4b représente l'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour ces trois types de matériaux. Il apparaît que quelles que soient les conditions de synthèse, une forte chute de capacité est observée. De plus, il semble que cette décroissance de la capacité est corrélée à une augmentation de la polarisation au cours du cyclage. Cette augmentation pourrait être due à la formation d'une couche de passivation due à la décomposition de l'électrolyte ou du matériau actif en une phase peu conductrice.

Le composé obtenu par voie sol-gel peut intercaler 10.5 ions lithium par unité formulaire au cours de la première décharge (figure IV.4a). Cependant seuls 7.5 ions lithium peuvent être extraits au cours de la charge. En ce qui concerne  $\text{LiNiVO}_4$  cristallisé, ce dernier réagit réversiblement avec 7 ions lithium par unité formulaire et la perte irréversible au premier cycle est plus faible (1 ion lithium au lieu de 3 pour le composé précédent). La présence d'eau dans le matériau sol-gel a été évoquée comme étant à l'origine de l'augmentation de la part irréversible de la capacité au premier cycle [2]. En considérant que le matériau intercale 7 ions lithium entre les bornes de cyclage [3 V - 0.02 V], cela conduit à une capacité d'environ 1000 mAh/g (ce qui correspond à 2.5 fois la capacité du graphite).

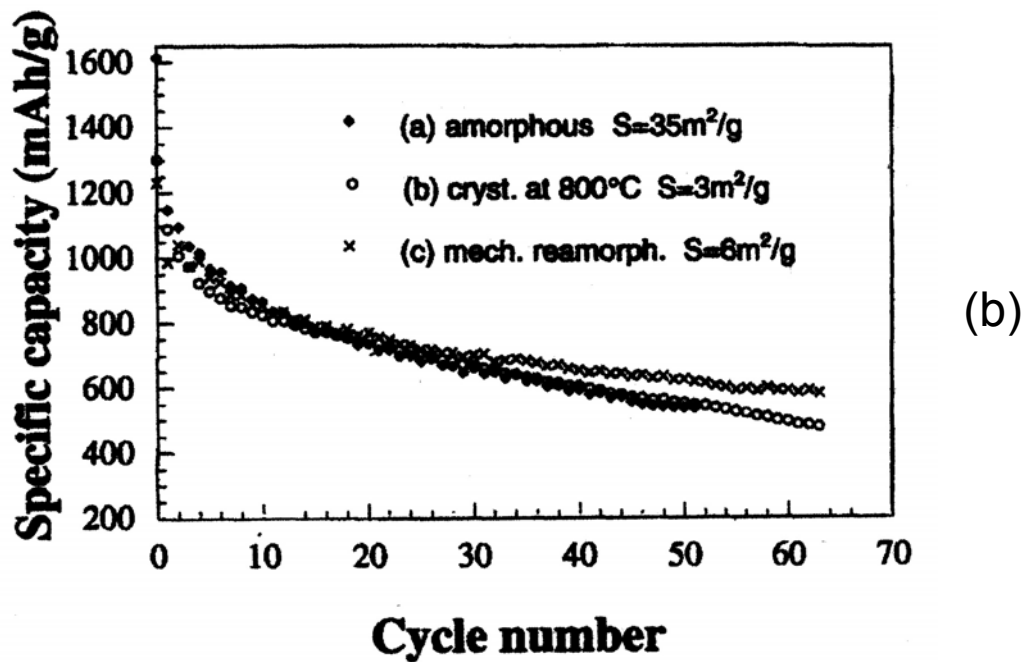
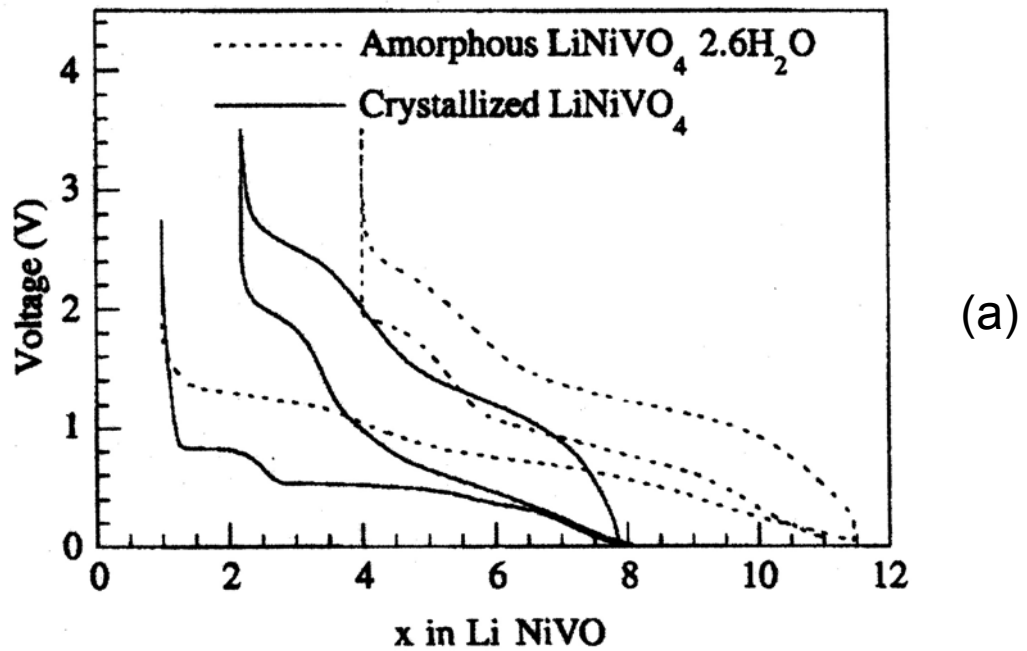


Figure IV.4 : Comportement électrochimique des matériaux massifs.

(a) Courbes de cyclage de batteries Li/LiNiVO<sub>4</sub> 2,6 H<sub>2</sub>O et Li/LiNiVO<sub>4</sub> (d'après [3]).

(b) Comportement en cyclage de batteries Li/LiNiVO<sub>4</sub> utilisant comme électrode positive LiNiVO<sub>4</sub>. 2,6 H<sub>2</sub>O, LiNiVO<sub>4</sub> cristallisé ou LiNiVO<sub>4</sub> amorphisé par broyage. Les cellules ont été cyclées sous un régime de 1Li/2h entre 0.02 V et 3V (d'après [2]).

## 2- Cas de couches minces

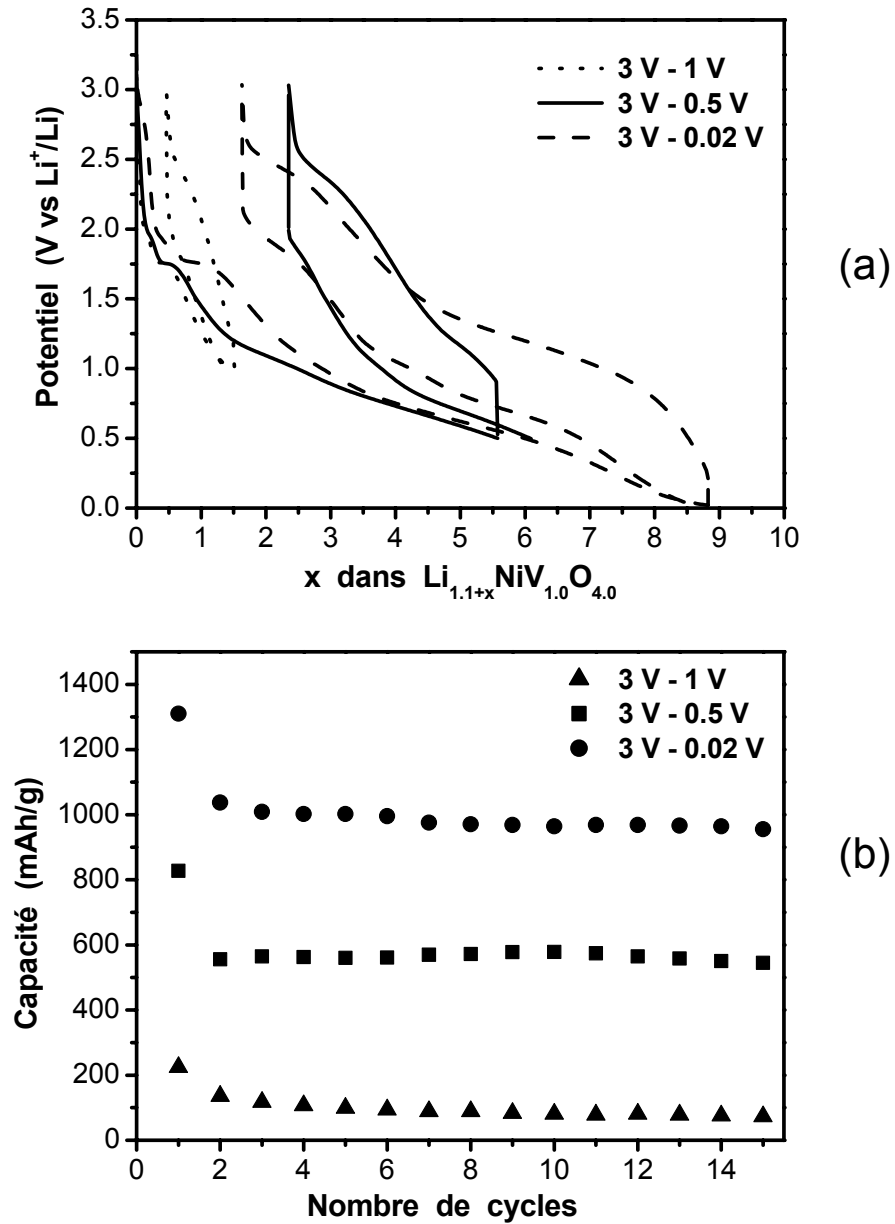
Très récemment, des études électrochimiques ont été réalisées par Lee et al. [4] sur des couches de type  $\text{LiNiVO}_4$  obtenues par pulvérisation cathodique radiofréquence à cathode magnétron. Les cyclages ont été réalisés entre 3 V et 0.02 V en électrolyte liquide ( $\text{LiClO}_4$  dans PC) sous une densité de courant de  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  avec une relaxation de 30 min après chaque charge et chaque décharge. La part de la capacité irréversible entre la première décharge et la première charge est de 12.5 % (ce qui équivaut au matériau cristallisé massif). Cependant, la stabilité en cyclage est bien meilleure que pour les matériaux massifs. Selon la composition en lithium de la couche mince, la capacité peut légèrement varier. Ainsi, la couche de composition  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.8}\text{V}_{1.0}\text{O}_{3.0}$  a une capacité en décharge de  $780 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$  alors que la couche plus riche en lithium  $\text{Li}_{1.8}\text{Ni}_{0.8}\text{V}_{1.0}\text{O}_{3.8}$  présente une capacité légèrement supérieure de l'ordre de  $870 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ .

### C) Résultats du cyclage galvanostatique effectué sur nos couches minces

#### 1- Influence de la fenêtre de potentiel

Une couche mince de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  élaborée sous une pression partielle d'oxygène égale à 10 mPa a été cyclée sous une densité de courant de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  dans différentes gammes de potentiel. La figure IV.5a nous montre que lorsque nous étendons la fenêtre de potentiel de [3 V - 1 V] à [3 V - 0.02 V], nous augmentons le taux de lithium inséré dans la matériau. Nous passons ainsi de 1.5 à 9 ions lithium par unité formulaire, ce qui induit une nette augmentation de la capacité. La figure IV.5b nous montre qu'après 4 cycles la capacité est stabilisée quelle que soit la fenêtre de potentiel. La comparaison des valeurs de capacité après 4 cycles nous indique que cette dernière est quasiment multipliée par 6 quand nous diminuons le potentiel jusqu'à 0.5 V (au lieu de 1V) et multipliée par 10 quand le potentiel est abaissé jusqu'à 0.02 V. Ce comportement qui a été observé pour toutes les couches minces indépendamment des conditions de préparation montre que l'intercalation du lithium dans ces matériaux a principalement lieu en dessous de 1 V.





**Figure IV.5 : Etude de l'influence de la fenêtre de potentiel au cours du cyclage d'une couche mince de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$ . (a) Courbes de cyclage effectuées respectivement entre  $[3\text{ V} - 1\text{ V}]$ ,  $[3\text{ V} - 0.5\text{ V}]$ ,  $[3\text{ V} - 0.02\text{ V}]$  sous une densité de courant de  $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . (b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles.**

Bien que le potentiel de fin de décharge ait été choisi très bas (0.02 V), aucune réaction parasite avec l'électrolyte n'a semble-t-il été mise en évidence; il a de plus été possible de cycliser certaines couches sur plusieurs dizaines de cycles. En ce qui concerne la limite haute du potentiel, celle-ci doit être suffisamment importante pour désinsérer le plus possible de lithium du matériau. C'est pourquoi la plupart des études par cyclage galvanostatique ont été réalisées entre 3 V et 0.02 V. Il faut d'ailleurs noter que de nombreux matériaux étudiés dans la littérature en tant qu'anode (et notamment les vanadates) sont cyclés dans la même gamme de potentiel. Ainsi, la comparaison des potentialités de nos matériaux avec les données de la littérature est aisée. Cependant, si nous voulions véritablement comparer les performances des couches minces de type  $\text{LiNiVO}_4$  avec le graphite, il serait plus adapté d'effectuer le cyclage entre des bornes de potentiel plus basses. De plus, l'intégration d'un tel matériau dans une batterie rocking-chair nécessiterait qu'il soit associé à un matériau cathodique à très haut potentiel ou bien cyclé entre des bornes plus basses afin que la différence de potentiel soit suffisante entre le matériau cathodique et le matériau anodique. Cependant, dans la suite de cette étude, nous avons choisi d'effectuer tous les cyclages entre 3 V et 0.02 V.

## **2- Influence de la densité de courant**

La figure IV.6a nous montre que lorsqu'on augmente la densité de courant de 10 à  $75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , nous diminuons d'environ 20 % le taux de lithium inséré, ce qui induit une baisse de la capacité. Ce comportement particulier est dû à l'accroissement de la polarisation. Les origines les plus probables de cette polarisation correspondent soit à l'existence d'une forte résistivité ionique au niveau du matériau d'intercalation ou bien des interfaces électrode/électrolyte, soit à une faible conductivité électronique dans le matériau. Ce comportement est souvent observé avec des couches minces amorphes. Il faut également noter que la teneur en lithium irréversible est plus faible dans le cas des couches minces cyclées à plus fort courant. Cela signifie que globalement le taux de lithium inséré est plus faible mais parallèlement la part irréversible est aussi plus faible. La capacité en fonction du nombre de cycles (fig IV.6b) évolue de manière similaire quelle que soit la densité de courant ; les valeurs intrinsèques de la densité de courant étant néanmoins d'environ 20 % plus faibles pour la couche mince cyclée sous une densité de courant de  $75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

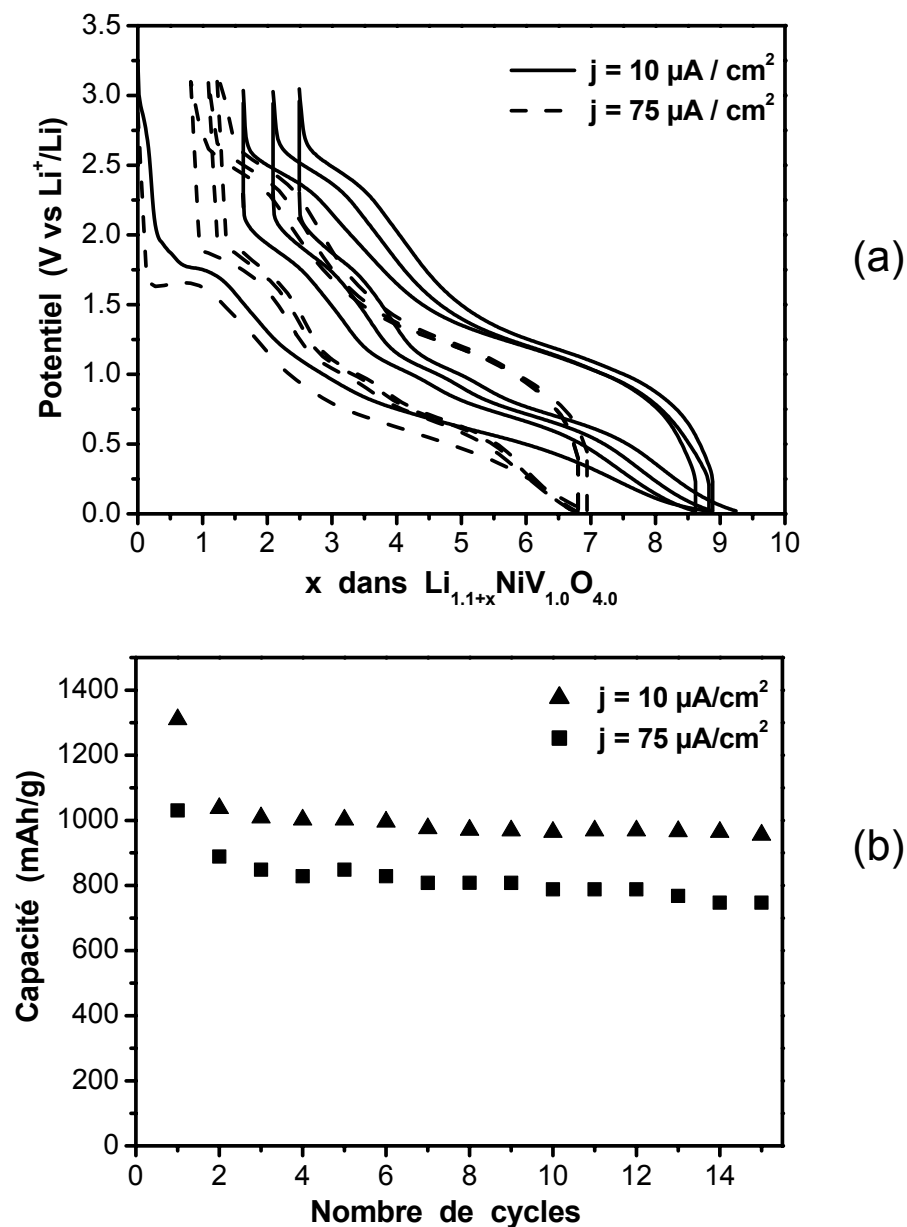


Figure IV.6 : Etude de l'influence de la densité de courant sur le cyclage d'une couche mince de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$ . (a) Courbes de cyclages effectuées respectivement sous 10 et  $75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . (b) Evolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles pour les deux densités de courant précédentes.

### 3- Influence de la pression partielle d'oxygène

Des couches minces préparées sous différentes pressions partielles d'oxygène allant de 0 à 100 mPa (pour une pression totale de 1 Pa) ont été cyclées sous une densité de courant de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  dans la fenêtre de potentiel 3 V – 0.02 V. Les couches élaborées en l'absence d'oxygène (figure IV.7a) présentent une décroissance rapide du potentiel jusqu'à 1.7 V ce qui correspond à l'insertion de 0.2 lithium, puis un plateau à 1.7 V peu étendu (environ 0.2 Li) et finalement une décroissance continue jusqu'à 0.02 V. A la première décharge, il est possible d'insérer 4.7 lithium (1 ion lithium restant piégé irréversiblement à la fin de la charge).

Les couches élaborées sous une pression partielle d'oxygène égale à 10 mPa (figure IV.7b) sont caractérisées par une chute de potentiel initiale moins forte jusqu'à 1.7 V (ce qui correspond à l'insertion de 0.7 Li). Nous observons à nouveau un plateau à 1.7 V qui s'étend sur 0.5 lithium. Ensuite, la décroissance du potentiel est plus lente. Environ 9 ions lithium par unité formulaire sont intercalés à la première décharge, seuls 1.7 lithium étant piégés irréversiblement.

En ce qui concerne les couches préparées sous 100 mPa d'oxygène (figure IV.7c), nous pouvons noter une chute très brutale du potentiel jusqu'à 1.6 V (insertion de 0.1 lithium), l'absence du plateau vers 1.7 V puis une décroissance régulière qui correspond à l'insertion de 7.5 lithium (dont 2.2 sont irréversibles). La polarisation en fin de décharge apparaît légèrement plus faible pour les couches préparées sous une pression partielle d'oxygène de 10 mPa (0.25 V au lieu de 0.4 V). Il faut noter que bien que les couches soient amorphes (cf. chapitre III), des modifications interviennent au cours du premier cycle car le plateau à 1.7 V n'est jamais réobservé au second cycle.

L'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles et de la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation est représentée sur la figure IV.8. Quelle que soit la pression partielle d'oxygène, nous observons une diminution de la capacité au cours des tout premiers cycles puis une stabilisation à partir du 5<sup>ème</sup> cycle (excepté pour les couches préparées sous une pression de 100 mPa pour lesquelles la stabilisation n'est atteinte qu'au bout de 10 cycles). Les valeurs de capacité les plus faibles sont obtenues en l'absence d'oxygène pendant le dépôt. Il apparaît que globalement la capacité augmente lorsque la pression partielle d'oxygène augmente jusqu'à 10 mPa puis diminue ensuite (cf. tableau IV.I). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les couches minces élaborées sous une

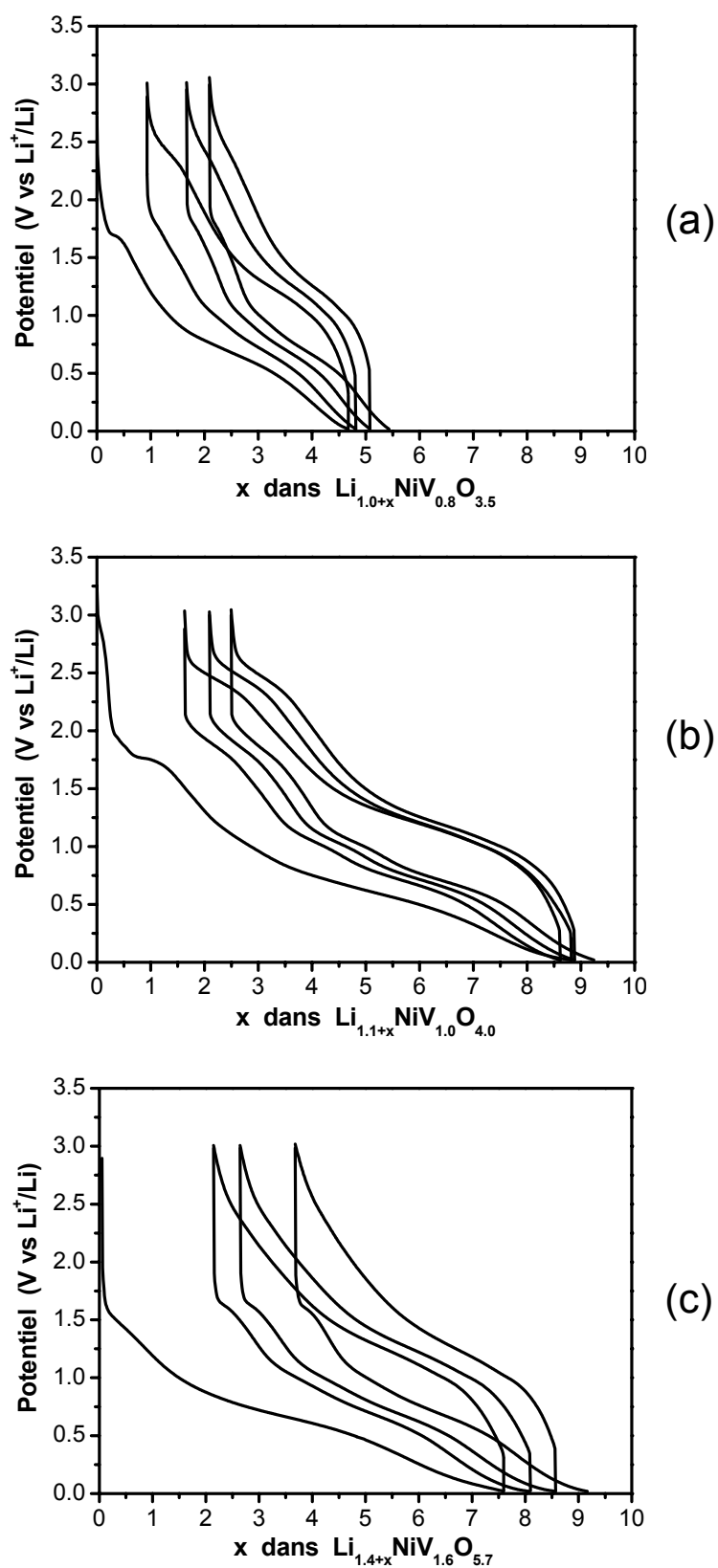


Figure IV.7 : Courbes de cyclage effectuées sous une densité de courant de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour une couche élaborée sous  $p(\text{O}_2) = 0 \text{ mPa}$  (a),  $10 \text{ mPa}$  (b) et  $100 \text{ mPa}$  (c)

pression partielle de 10 mPa. Au premier cycle, la capacité en décharge avoisine 1300 mAh/g, puis elle se stabilise rapidement pour atteindre 1000 mAh/g.

Comme il est indiqué dans le chapitre III, la pression partielle d'oxygène est le paramètre qui influe le plus sur les compositions des couches minces. Les caractéristiques des couches minces sont donc très dépendantes de la composition. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des couches minces de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$  contenant des proportions équivalentes de vanadium et de nickel. En l'absence d'oxygène, les couches sont déficitaires en vanadium, le rapport V/Ni étant égal à 0.75. Lorsque la pression partielle d'oxygène augmente la teneur en vanadium augmente également, ce qui permet un apport plus important d'électrons dans le matériau pour réduire le  $\text{V}^{5+}$  et le  $\text{Ni}^{2+}$ . L'intercalation d'un ion lithium étant associée à l'insertion simultanée d'un électron dans le matériau hôte, il apparaît ainsi compréhensible que la teneur en lithium insérée dans les couches minces de  $\text{LiNiVO}_4$  soit supérieure à celle observée pour les couches de  $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$ . Si nous considérons les couches élaborées sous une pression d'oxygène élevée (100 mPa) dont la composition est  $\text{Li}_{1.4}\text{NiV}_{1.6}\text{O}_{5.7}$ , la teneur en lithium insérée n'est pas très différente de celle déterminée pour les couches stoechiométriques (7.7 au lieu de 8.8 ions lithium par unité formulaire). En revanche, la teneur en lithium qui reste piégée en fin de charge est plus importante.

La composition stoechiométrique conduit à une capacité de 1000 mAh/g au 5<sup>ème</sup> cycle légèrement supérieure à la capacité obtenue pour  $\text{LiNiVO}_4$  massif (920 mAh/g) [3]. D'autre part, il est important de remarquer que la chute de capacité observée au début du cyclage est beaucoup plus faible que pour le composé massif (la forte chute de capacité observée pour le matériau massif a été attribuée à une augmentation de la polarisation au cours du cyclage). Si nous faisons l'hypothèse que la couche mince de  $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1.0}\text{VO}_{4.1}$  a une densité proche de celle du matériau massif, nous obtenons une capacité volumique de l'ordre de  $400 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ , inférieure à celle obtenue par Lee et al. [4] pour une couche mince de  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.8}\text{VO}_3$  élaborée à partir d'une cible de  $\text{LiNiVO}_4$  dans un mélange 1/1 d'argon et d'oxygène.

L'existence d'une bonne tenue en cyclage des couches minces par rapport au matériau massif a aussi été observée pour des couches minces de  $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$  utilisées comme anode [5] et des couches minces de  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  testées comme cathode [6]. Cette bonne tenue en cyclage est probablement liée à la taille des grains qui est plus faible et à la morphologie des couches minces. En effet, la polarisation observée étant plus faible pour les couches minces, cela traduit une meilleure cinétique de diffusion du lithium avec des longueurs de chemins de diffusion du lithium plus faibles.

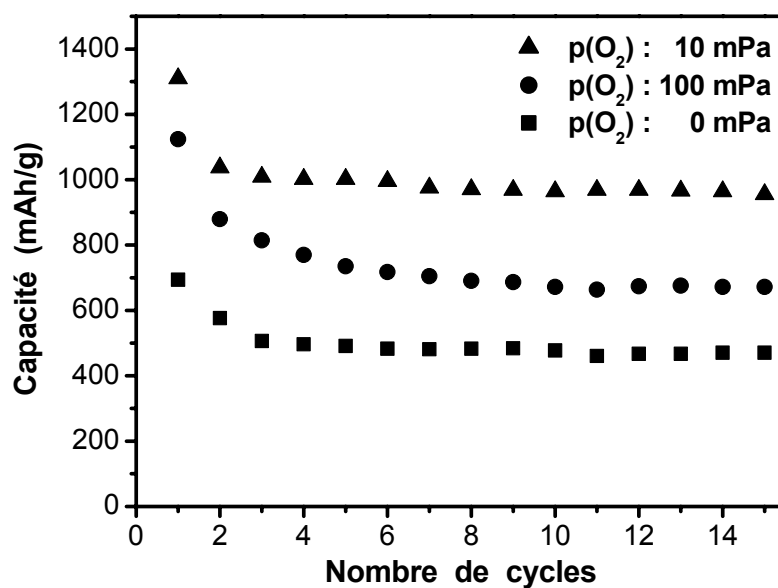


Figure IV.8 : Evolution de la capacité avec le nombre de cycles et la pression partielle d'oxygène  $p(\text{O}_2)$ . Le cyclage a été effectué entre 3 V et 0.02 V sous une densité de courant de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Tableau IV.1 : Valeurs de la capacité en décharge au 1<sup>er</sup> et au 10<sup>ème</sup> cycle ainsi que la capacité en charge au 1<sup>er</sup> cycle en fonction de la pression partielle d'oxygène.

$p(\text{O}_2)$ (mPa)	Capacité en décharge au 1 <sup>er</sup> cycle (mAh/g)	Capacité en charge au 1 <sup>er</sup> cycle (mAh/g)	Part irréversible au 1 <sup>er</sup> cycle	Capacité en décharge au 10 <sup>ème</sup> cycle (mAh/g)
0	690	550	20 %	460
0.1	1050	910	13 %	850
1	1240	950	23 %	910
10	1310	1070	18 %	960
100	1130	820	27 %	670

#### 4- Influence de la pression totale

Nous avons étudié l'influence de la pression totale sur le comportement électrochimique de nos matériaux. Des couches minces ont été préparées sous des pressions totales respectivement égales à 1 Pa et 4 Pa et sous une pression partielle d'oxygène de 10 mPa. Les deux couches cyclées entre 3 V et 0.02 V et sous une densité de courant de  $75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  présentent des courbes de 1<sup>ère</sup> décharge très semblables (figure IV.9a). Ainsi, pour la couche élaborée sous une pression de 4 Pa nous observons à nouveau un plateau vers 1.7 V qui s'étend sur un peu plus de 1 lithium puis une décroissance progressive du potentiel qui permet l'intercalation de 6 ions lithium (1 ion restant piégé irréversiblement au 1<sup>er</sup> cycle) au lieu de 7 dans le cas de la couche préparée sous une pression totale de 1 Pa.

L'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles (figure IV.9b) nous montre que cette dernière est légèrement plus faible au cours des premiers cycles pour la couche préparée à 4 Pa, mais qu'après dix cycles, les valeurs sont quasiment identiques, indépendamment de la pression totale appliquée dans l'enceinte de dépôt. Il semble donc que la pression totale dans l'enceinte a peu d'influence sur les propriétés électrochimiques des couches minces. Ce résultat n'est pas très surprenant en ce sens que ni la composition, ni la morphologie des couches ne sont très différentes si les couches minces sont élaborées sous une pression totale égale à 1 ou 4 Pa. En effet, même si les couches minces préparées sous 4 Pa sont légèrement déficitaires en lithium ( $\text{Li}_{0.9}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{3.9}$  au lieu de  $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$ ), la différence n'est pas suffisante pour permettre l'intercalation d'une quantité de lithium plus importante. D'autre part, l'étude de la microstructure de ces couches par microscopie électronique à balayage (cf. paragraphe IIIB.1b du chapitre III) a montré que les couches sont relativement denses (même si les couches élaborées sous une pression totale de 4 Pa font apparaître une croissance colonnaire, la porosité entre les colonnes est néanmoins très faible). De plus, ces deux types de couches sont caractérisées par une surface rugueuse (la rugosité étant légèrement plus importante pour la pression totale la plus élevée).



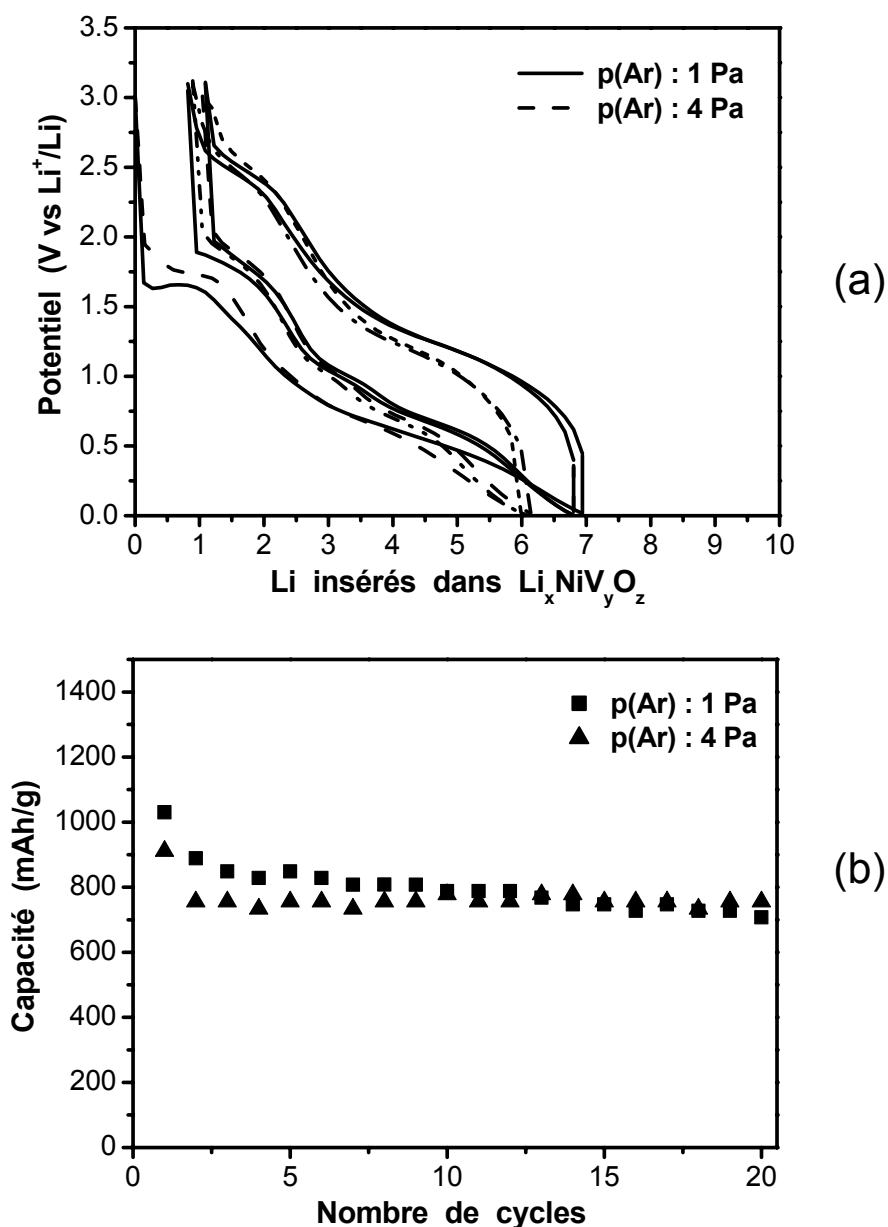


Figure IV.9 : a) Courbes de cyclage de 2 couches minces préparées sous  $pO_2 = 10$  mPa et sous des pressions totales respectivement égales à 1 Pa (—) et 4 Pa (---). Le cyclage a été effectué entre 3 V et 0.02 V, sous une densité de courant de  $75 \mu A/cm^2$ . b) Evolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles.

### 5- Influence de la température de recuit

Nous avons étudié l'influence de la température de recuit sur les propriétés électrochimiques de couches minces préparées sous une pression partielle de 10 mPa et sous une pression totale de 1 Pa. Ces conditions de dépôt nous ont permis d'obtenir jusqu'à présent les plus fortes capacités spécifiques. Les recuits ont été effectués respectivement à

300 °C, 450 °C et 600 °C pendant 8h sous un flux d'oxygène. Les couches recuites ont ensuite été cyclées entre 3 V et 0.02 V sous une densité de courant de 75  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

**Tableau IV.2 : Teneurs en lithium inséré à la 1<sup>ère</sup> décharge et capacités à la 1<sup>ère</sup> décharge et à la 1<sup>ère</sup> charge en fonction de la température de recuit (après un recuit de 8 h).**

Température (°C)	Teneur en lithium inséré à la 1 <sup>ère</sup> décharge (x)	x irréversible au 1 <sup>er</sup> cycle	Capacité (1 <sup>ère</sup> décharge) mAh/g	Capacité (1 <sup>ère</sup> charge) mAh/g
300 °C	9	1.4	1330	1120
400 °C	7.2	1.2	1070	880
600 °C	6.2	0.8	920	800

La figure IV.10 représente les courbes de cyclages des deux premiers cycles pour les couches recuites à 300 °C (a), 450 °C (b) et 600 °C (c) pendant 8 h. La première constatation que nous pouvons faire est que plus la température de recuit augmente et plus la teneur en lithium insérée au 1<sup>er</sup> cycle est faible.

D'autre part, l'allure des courbes de 1<sup>ère</sup> décharge nous apporte une information sur le degré de cristallisation des couches minces. En effet, nous pouvons observer une évolution continue de la forme de la courbe de décharge en fonction de la température de recuit. Ainsi, pour la couche recuite à 300 °C (figures IV.10a), nous observons un pseudo-plateau à 1.7 V (aussi observé pour la couche non recuite) puis une diminution du potentiel jusqu'à 0.7 V (ce qui correspond à l'insertion d'environ 1.5 Li) où apparaît un plateau étendu.

Lorsque le recuit est effectué à une température supérieure ou égale à 450 °C, c'est-à-dire lorsque le début de la cristallisation a eu lieu, les courbes de 1<sup>ère</sup> décharge (figures IV.10b,c) présentent une chute brutale du potentiel entre 3 V et 0.8 V (ce qui correspond à l'insertion d'environ 0.2/0.3 ion lithium). Lorsque le recuit est effectué à 450 °C, cette chute de potentiel précède un long plateau à 0.7 V. Si le recuit est effectué à 600 °C, après

l'insertion d'environ 1.5 lithium, le potentiel diminue de nouveau mais très progressivement, puis un second plateau est observé à plus bas potentiel.

Les couches minces cristallisées sont donc caractérisées par une très forte chute de potentiel au début de l'intercalation, l'insertion de 0.2 lithium entraînant une chute de potentiel de 3 V à 0.8 V environ. Ce comportement ne peut pas s'expliquer si nous prenons en compte uniquement un processus d'oxydo-réduction. En fait, cette évolution est principalement due à l'existence d'une transformation structurale profonde. En effet, les études par EXAFS [7] menées sur le matériau massif cristallisé obtenu par recuit à 600 °C du matériau amorphe  $\text{LiNiVO}_4 \cdot 2.6 \text{ H}_2\text{O}$  ont montré que au cours de l'insertion initiale de 0.2 lithium, 2/3 des atomes de vanadium ont changé de coordination et sont passés d'un site tétraédrique de la structure spinelle inverse vers un site octaédrique. L'électrochimie peut donc être considérée comme une sonde locale de l'arrangement structural. Il ne nous a pas été possible d'obtenir des informations structurales par diffraction des rayons X sur la nature des phases présentes au niveau des plateaux de potentiel, les dépôts n'étant pas suffisamment épais (épaisseur de l'ordre de 0.3/0.4  $\mu\text{m}$ ).

L'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles et de la température de recuit (figure IV.11) nous montre que cette dernière passe par un maximum après un recuit à 300 °C. Ce type de comportement a déjà été observé pour des vanadates massifs. C'est le cas en particulier pour  $\text{FeVO}_4$  et  $\text{CrVO}_4$  pour lesquels la capacité passe par un maximum après un recuit à 400 °C [8] et décroît pour une température supérieure à 450 °C lorsque le matériau commence à cristalliser. Le recuit à 300 °C tout en conservant le caractère amorphe (du point de vue des rayons X) de la couche améliore considérablement les propriétés électrochimiques alors que l'intérêt d'un recuit n'était pas forcément évident pour des matériaux utilisés comme anode. Au-delà de 300 °C, le recuit provoque la cristallisation du matériau.

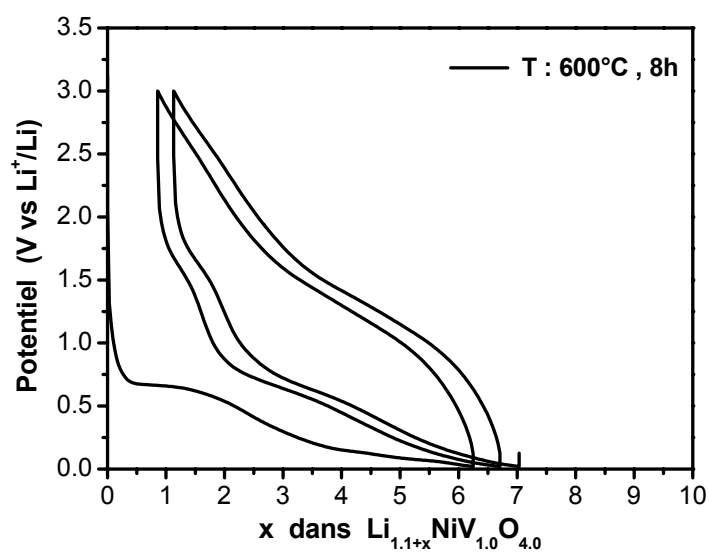
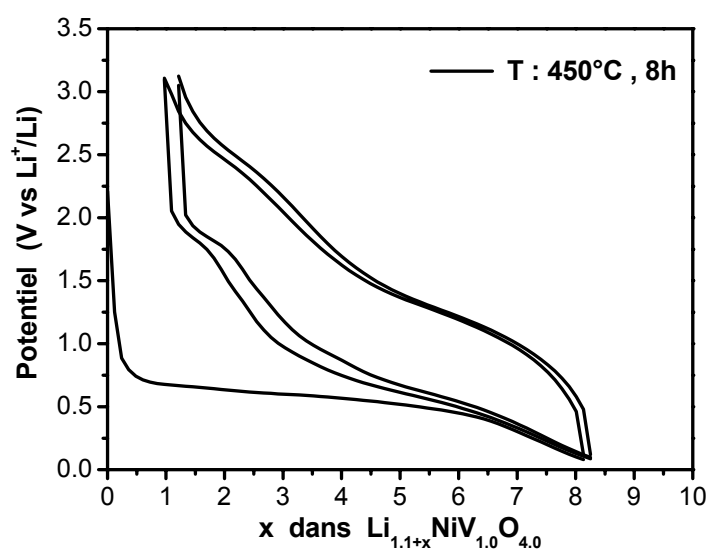
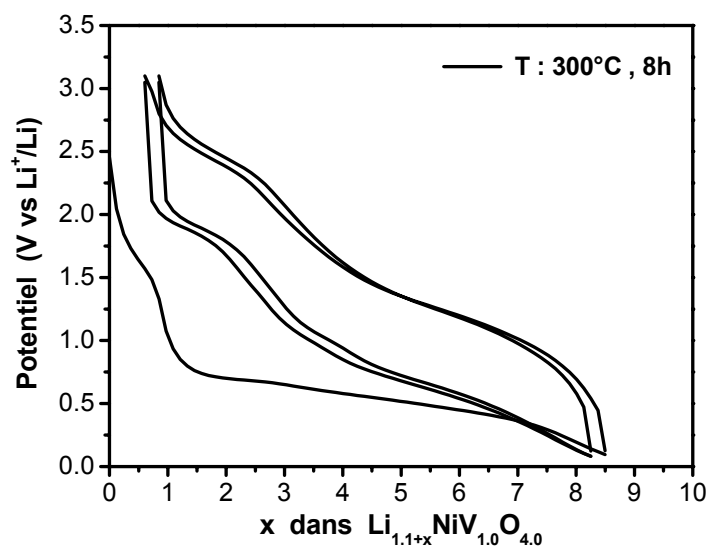


Figure IV.10 : Courbes de cyclage pour les couches minces recuites à 300°C (a), 450 °C (b) et 600 °C (c) pendant 8 h. Le cyclage a été effectué entre 3 V et 0.02 V, sous une densité de courant de 75  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

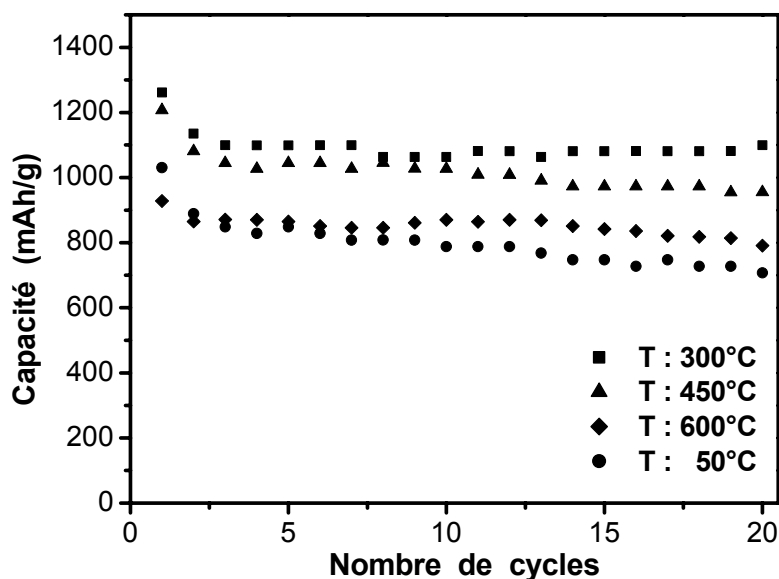


Figure IV.11 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles et de la température de recuit pour les couches minces recuites à 300°C (a), 450 °C (b) et 600 °C (c) pendant 8 h. Le cyclage a été effectué entre 3 V et 0.02 V, sous une densité de courant de  $75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

#### D) Compréhension des mécanismes d'oxydo-réduction

##### 1- Rappels des résultats des études EXAFS réalisées sur le matériau massif [7]

Cette étude a été réalisée sur  $\text{LiNiVO}_4$  massif élaboré par une méthode de précipitation et traité thermiquement à 600°C pendant 12 h. La courbe de cyclage obtenue est très proche de celle présentée sur la figure IV.10c pour une couche mince recuite à 600°C pendant 8 h.

Au tout début de l'intercalation, il se produit une réduction du vanadium et un déplacement de ces atomes des sites tétraédriques vers les sites octaédriques. Après l'intercalation de 0.2 ion lithium, 2/3 des vanadium ont changé de coordination. Pour un taux d'intercalation égal à 1.1, tous les atomes de vanadium sont en sites octaédriques (plus ou moins distordus), le nickel n'ayant subi quant à lui aucune modification, ni structurale, ni d'ordre électronique.

Au cours de la seconde chute de potentiel ( $2.7 < x < 3.7$ ), il se produit une réduction du nickel jusqu'au degré d'oxydation inhabituel +I et la formation de clusters de nickel (cette transformation étant irréversible), le vanadium ne subissant pas de modification.

Sur le grand plateau situé vers 0.5 V, aucun changement important concernant l'environnement du nickel ou du vanadium n'a été mis en évidence. Pour ce domaine de lithiation, les éléments de transition n'interviennent pas de manière significative dans le processus de transfert de charge. Une légère réduction du vanadium et du nickel n'est néanmoins pas exclue. Une augmentation de la distance Ni-O a été observée.

Le processus de charge fait uniquement intervenir les atomes de vanadium. Ainsi, à la fin du cycle, les atomes de vanadium ont retrouvé un environnement tétraédrique et un degré d'oxydation proche de +V. Le processus est régulier au moins au niveau structural (à mi-recharge, il y a autant de vanadium en environnement tétraédrique qu'en environnement octaédrique). La réversibilité ne concerne que le vanadium. Par contre, les clusters de nickel subsistent en fin de charge.

## **2- Comment un matériau amorphe peut-il intercaler autant de lithium ?**

Si nous considérons les matériaux cristallisés, la teneur en lithium qu'il est possible d'insérer est relativement faible et souvent proche de 1, à de rares exceptions près (ex : 3 Li/unité formulaire dans  $V_2O_5$ ). Il s'agit d'une vraie réaction d'intercalation du lithium dans les sites de la structure accessibles, le taux limite étant imposé par le nombre de ces sites. Au contraire, les teneurs en lithium qu'il est possible d'intercaler dans les matériaux amorphes (ou amorphisés en cours de cyclage) sont grandes. Il faut cependant noter que la capacité irréversible des matériaux cristallisés est inférieure à la capacité irréversible dans les matériaux amorphes. Ainsi, la quantité d'ions lithium qui restent piégés dans les matériaux amorphes est plus grande. Dans ces derniers, il semble difficile de considérer un processus classique d'intercalation/désintercalation pour interpréter la grande quantité de lithium qu'il est possible d'insérer. De plus, les processus d'oxydo-réduction sont relativement complexes et les éléments de transition ne sont pas toujours réduits au degré zéro même lorsque la teneur en lithium insérée est importante. Cependant, comment un matériau amorphe ou mal cristallisé, comme cela est le cas pour nos matériaux, peut-il intercaler autant de lithium ? Si nous nous intéressons à nos couches minces de type  $LiNiVO_4$ , plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour tenter de répondre à cette question :

1- Un mécanisme de destruction/reconstruction qui conduirait à une réduction complète du  $Ni^{II}$  et du  $V^V$  en éléments métalliques (agrégats) répartis plus ou moins uniformément dans une matrice de  $Li_2O$ . Ce type de mécanisme a été mis en évidence dans

$\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$  [9], dans  $\text{CoO}$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [10] mais aussi dans plusieurs chalcogénures de type  $\text{LiMX}_2$  avec  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ , et  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  qui contiennent un mélange de particules métalliques et de  $\text{Li}_2\text{X}$  [11]. Dans ce type de mécanisme, l'extraction partielle du lithium des composés lithiés s'interprète en terme de reconstruction de la structure initiale par diffusion du métal dans le réseau oxygéné.

Ce mécanisme paraît peu probable dans nos matériaux pour les raisons suivantes :

- les études réalisées par spectroscopies EELS et XANES sur  $\text{LiNiVO}_4$  massif [7] n'ont pas mis en évidence la présence de  $\text{Ni}^0$  et de  $\text{V}^0$  en fin de décharge.
- l'absence de plateau sur la courbe de charge à bas régime, qui pourrait correspondre à l'énergie libre de formation de  $\text{Li}_2\text{O}$ , comme cela a été observé pour  $\text{Li}_2\text{X}$  dans le cas des chalcogénures.

2- Un mécanisme de séparation de phase qui conduit dans le cas des matériaux à base d'étain à la formation d'alliages métalliques. Ainsi, Courtney et Dahn [12] ont montré dans le cas de  $\text{SnO}_2$  que, au cours de la décharge, il se produit une séparation de phase : une phase électrochimiquement active constituée de fines particules d'alliage métallique de composition  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  et une phase électrochimiquement inerte à base d'oxyde métallique qui joue le rôle de matrice. Cette formation d'alliages dans le cas de  $\text{LiNiVO}_4$  semble exclue car il n'existe pas d'alliage dans le système  $\text{Li-Ni}$  et  $\text{Li-V}$ .

D'autres études menées sur des oxydes de métaux de transition tels que  $\text{MnV}_2\text{O}_{6.6 \pm \delta}$  [13] ou  $\text{FeVO}_4$  [14] ont également mis en évidence l'existence d'une séparation de phase conduisant à une phase amorphe active finement divisée à base d'oxyde de vanadium  $\text{Li-V-O}$  et une phase inerte électrochimiquement à base d'oxyde (de manganèse ou de fer) qui jouerait le rôle de matrice. Nous pourrions imaginer un tel processus pour nos matériaux. Cependant, la réduction du  $\text{V}^{5+}$  en  $\text{V}^{2+}$  ne fait intervenir que 3 ions lithium par unité formulaire.

3- Une participation des anions aux processus d'oxydo-réduction. Ainsi, Wu et al. [15] ont montré récemment qu'au cours de l'intercalation du lithium dans  $\text{TiS}_2$ , il se produit un transfert de charge, pas seulement sur le titane mais également sur le soufre, mettant ainsi en évidence que l'anion ne joue pas simplement un rôle de spectateur durant la réaction d'intercalation. D'autres études par spectroscopie XPS menées par l'équipe de D. Gonbeau ont également démontré la participation du soufre lors de l'intercalation du lithium dans les oxysulfures  $\text{MO}_x\text{S}_z$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Ti}, \text{Mo} \dots$ ) [16]. Des calculs de modélisation effectués récemment par G. Ceder ont prévu une possible participation des anions oxygène lors de

l'intercalation ou de la désintercalation du lithium dans  $\text{LiMO}_2$  avec  $M = \text{Ti, V, Mn, Co, Ni, Zn}$  [17].

4- Une partie des ions lithium pourrait être greffée. La réduction électrochimique conduit à des matériaux finement divisés. Les particules de surface deviennent alors très réactives à l'échelle nanométrique. Les ions lithium pourraient être greffés à la surface et former des interactions  $\text{Ni-O-« Li »}$  et  $\text{V-O-« Li »}$ . Un mécanisme de greffage a été mis en évidence par J. H. Choy et al. [18] par une étude Raman de couches minces de  $\text{PAA-WO}_3$ . L'ion inséré interagit avec un oxygène terminal de  $\text{W}^{\text{VI}} = \text{O}$  pour former une liaison  $\text{W}^{\text{V}} = \text{O}^{(1-\delta)+} - \text{Li}^{\delta+}$ . Les auteurs concluent que ce mécanisme de greffage est envisageable avec des matériaux nanocristallins ayant une grande surface électrochimique active.

5- La formation d'une couche de type SEI (Solid Electrolyte Interface). Des études récentes menées par J. M. Tarascon [10,19] ont montré qu'il se forme une couche de type SEI entre le matériau cathodique et l'électrolyte au cours de l'intercalation du lithium dans  $\text{CoO}$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Il est bien connu depuis de nombreuses années que ce type de couche de passivation se forme à l'interface entre le lithium métallique et l'électrolyte dans les batteries au lithium métal ou entre l'électrode de graphite et l'électrolyte dans les batteries lithium-ion [20]. Des études actuellement en cours au laboratoire semblent montrer la formation d'une telle couche au cours du cyclage de couches minces d'oxysulfures de titane et d'oxyde de vanadium. Il semblerait que cette couche se forme au cours de la décharge, mais sa dissolution ne s'effectue que partiellement au cours de la charge. Des études effectuées par XPS après plusieurs dizaines de cycles montrent que cette couche peut devenir suffisamment épaisse pour masquer les signaux caractéristiques de la couche mince de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . La composition chimique précise de cette couche n'est pas actuellement connue ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ...). Un certain nombre d'ions lithium sont donc « utilisés » pour la formation de cette couche. La formation d'une telle couche est tout à fait envisageable pour nos matériaux. Des études complémentaires par XPS notamment, pourraient être réalisées afin de vérifier cette hypothèse.

A l'heure actuelle, aucune réponse n'a encore été définitivement retenue pour expliquer comment un matériau peut insérer de fortes quantités de lithium, mais plusieurs de ces hypothèses pourraient être prises en compte simultanément. Ainsi dans  $\text{FeVO}_4$ , un processus double a été proposé prenant en compte la séparation de phase à la première décharge conduisant à une matrice  $\text{Li-M-O}$  inerte et à une phase électrochimique active  $\text{Li-V-O}$  (qui pourrait contenir du fer), ainsi que le greffage de lithium conduisant à des liaisons  $\text{Fe-O-« Li »}$  et  $\text{V-O-« Li »}$  de telle sorte que les électrons seraient injectés dans la bande de



conduction du matériau conduisant à des états électroniques délocalisés et à un renforcement du caractère covalent des liaisons Fe-O et V-O [12].

### E) Pourquoi $\text{LiNiVO}_4$ présente peu d'intérêt en tant que matériau cathodique

Même si  $\text{LiNiVO}_4$  a la particularité de pouvoir être utilisé comme anode (l'objet de ce mémoire) mais aussi comme matériau cathodique avec un potentiel très élevé ( $> 4.5 \text{ V}$ ), des études approfondies réalisées sur le matériau massif ont montré que ce dernier utilisé comme cathode est caractérisé par une forte chute de capacité au cours des premiers cycles [21-23]. Ce comportement est d'autant plus surprenant que d'autres composés de type  $\text{LiMM}'\text{O}_4$  et  $\text{Li}_2\text{MM}'_3\text{O}_8$  (avec par exemple  $\text{MM}' = \text{CoMn}$ ,  $\text{CrMn}$  et  $\text{MM}'_3 = \text{FeMn}_3$  ou  $\text{NiMn}_3$ ) qui cristallisent avec une structure spinelle se comportent très différemment et montrent une bonne cyclabilité entre 3 et 5V avec des capacités élevées [24]. Bien que  $\text{LiNiVO}_4$  soit le seul matériau exempt de manganèse, cela ne suffit pas à justifier cette différence de comportement; une approche structurale a été proposée afin d'expliquer ce phénomène [24]. En effet,  $\text{LiNiVO}_4$  se distingue des autres composés cités précédemment par le fait qu'il cristallise dans une structure spinelle inverse. Ainsi, dans  $\text{LiNiVO}_4$ , les ions lithium occupent les sites octaédriques (sites 16d) alors que les sites tétraédriques (sites 8a) sont occupés par les ions vanadium. Pour les matériaux avec une structure de type spinelle « normale », il a été supposé que lors de la désintercalation du lithium [25,26], la migration du lithium s'effectuait le long du chemin de diffusion suivant : sites tétraédriques 8a – 16c (sites octaédriques vides) – sites 8a. Etant donné que dans  $\text{LiNiVO}_4$  les ions vanadium occupent les sites 8a, une diffusion du lithium le long du chemin décrit précédemment n'est pas possible. De plus, la distance entre deux atomes d'oxygène est trop petite pour le passage direct du lithium entre deux octaèdres qui partagent une arête. Par conséquent, une diffusion facile du lithium dans le matériau, qui est nécessaire pour une désintercalation efficace du lithium, ne semble pas possible pour un composé de structure spinelle inverse. Cela pourrait expliquer la mauvaise cyclabilité de  $\text{LiNiVO}_4$  comme cathode. Les mauvais résultats observés pour le matériau massif ne nous ont pas encouragés à poursuivre nos efforts sur l'étude des propriétés électrochimiques de nos couches minces en tant que cathode.

## Conclusion

Les couches minces de type  $\text{LiNiVO}_4$  sont des matériaux prometteurs en tant qu'électrode négative dans des microbatteries au lithium. La chute de capacité au cours des premiers cycles est moins prononcée que dans le cas du matériau massif. Cela pourrait s'expliquer par l'existence d'une polarisation plus faible dans le cas des films due à une meilleure cinétique, une taille de grains plus faible et une longueur des chemins de diffusion plus faible.

Il semble que la pression totale appliquée pendant l'élaboration (dans la gamme 1 - 4 Pa) n'a pas d'influence sur les propriétés électrochimiques des couches minces. Par contre, la pression partielle d'oxygène est un paramètre expérimental qui a une influence considérable sur les potentialités électrochimiques. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une pression partielle de 10 mPa qui correspond à un composé dont les proportions en nickel et en vanadium sont stoechiométriques. Cette composition particulière conduit à une capacité de 1000 mAh/g au 5<sup>ème</sup> cycle, légèrement supérieure à la capacité obtenue pour  $\text{LiNiVO}_4$  massif (920 mAh/g).

Un recuit à 300 °C d'une couche élaborée sous une pression partielle d'oxygène de 10 mPa, tout en conservant son caractère mal cristallisé au matériau améliore notablement la capacité. Ainsi, la capacité après 5 cycles se stabilise et avoisine 1100 mAh/g quand le matériau est cyclé sous une densité de courant de 75  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (ce qui correspond à l'insertion réversible de 7.5 ions lithium).

### **Bibliographie du chapitre IV**

- [1] Z. Y. Yuan:, Master Thesis, National Central University, Taïwan, 1999.
- [2] F. Orsini, E. Baudrin, S. Denis, L. Dupont, M. Touboul, D. Guyomard, Y. Piffard, J. M. Tarascon, Solid State Ionics 107 (1998) 123.
- [3] S. Denis, E. Baudrin, F. Orsini, G. Ouvrard, M. Touboul, J. M. Tarascon, J. Power Sources 81-82 (1999) 79.
- [4] S.-J. Lee, H.-Y. Lee, T.-S. Ha, H.-K. Baik, S.-M. Lee, Electrochem. & Solid State Lett. 5(6) (2002) A138.
- [5] E. B. Ali, J. C. Bernède, D. Guyomard, Thin Solid Films 402 (2002) 215.
- [6] F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, B. J. Wilkens, App. Phys. Lett. 59 (1991) 1260.
- [7] C. Rossignol, G. Ouvrard, E. Baudrin, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A869.
- [8] S. Denis, E. Baudrin, M. Touboul, J. M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 144(12) (1997) 4099.
- [9] M. M. Thackeray, W. I. F. David, J. B. Goodenough, J. Solid State Chem. 55 (1984) 280.
- [10] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin, J. M. Tarascon, C. R. Acad. Sci. Paris, série IIc, Chimie 3 (2000) 681.
- [11] L. S. Selwyn, W. R. M. Kinnon, U. V. Sacken, C. A. Jones, Solid State Ionics 22 (1987) 337.
- [12] I. A. Courtney, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2045.
- [13] F. Leroux, Y. Piffard, G. Ouvrard, J. L. Mansot, D. Guyomard, Chem. Mater. 11 (1999) 2948.
- [14] S. Denis, R. Dedryvère, E. Baudrin, S. Laruelle, M. Touboul, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, J. M. Tarascon, Chem. Mater. 12 (2000) 3733.
- [15] D. Y. Wu, G. Ouvrard, S. Lemaux, P. Moreau, P. Gressier, F. Lemoigneau, J. Rouxel, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 2201.

- [16] J. C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, *Applied Surface Science* 173 (2001) 140.
- [17] G. Ceder, M. K. Aydinol, A. F. Kohan, *Computational Materials Science* 8 (1997) 161.
- [18] J. H. Choy, Y. I. Kim, B. W. Kim, G. Campet, J. Portier, P. V. Huong, *Journal of Solid State Chemistry* 142 (1999) 368.
- [19] M. Dollé, P. Poizot, L. Dupont, J. M. Tarascon, *Electrochem. & Solid State Lett.* 5(1) (2002) A18.
- [20] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *Solid State Ionics* 148 (2002) 405.
- [21] G. T.-K. Fey, D. L. Huang, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 295.
- [22] Q. Y. Lai, J. Z. Lu, X. L. Liang, F. Y. Yan, X. Y. Ji, *Int. J. Inorg. Mat.* 3 (2001) 381.
- [23] P. Kalyani, N. Kalaiselvi, M. Muniyandi, *Mat. Chem. Phys.* 77 (2003) 662.
- [24] H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, A. R. West, *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 67.
- [25] N. Hayashi, H. Ikuta, M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1351.
- [26] S. Ma, H. Noguchi, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A589.



*Conclusion*  
*générale*

Les procédés d'assemblage des composants électroniques sur carte, tels que la soudure à la vague d'étain liquide nécessitent des températures allant jusqu'à 250°C. Afin d'intégrer les microbatteries rechargeables, pouvant servir de source d'énergie indépendante dans ces circuits électroniques, il serait préférable qu'elles puissent satisfaire à ces exigences. Si nous considérons les batteries rechargeables au lithium, cette condition empêche l'utilisation d'une anode de lithium métallique car ce dernier possède un point de fusion relativement bas (181°C).

C'est pourquoi nous nous sommes intéressés en particulier à des couches minces de type  $\text{LiNiVO}_4$  pour une utilisation en tant qu'électrode négative dans des microbatteries au lithium. Nos couches minces ont été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron à partir d'une cible de  $\text{LiNiVO}_4$  et sous différentes atmosphères plasmagènes (argon pur ou mélange gazeux argon/oxygène). Cette technique de dépôt qui est très utilisée dans l'industrie électronique conduit souvent à l'obtention de matériaux présentant des compositions et propriétés nouvelles. Cependant, c'est une technique complexe qui nécessite l'optimisation d'un certain nombre de paramètres tels que la puissance, la pression totale, la distance cible-substrat, la pression partielle d'oxygène....

Nous avons étudié dans un premier temps l'influence de ces divers paramètres sur la vitesse de dépôt. Il s'avère que l'augmentation de la puissance de pulvérisation entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt dans la gamme 30–50W, une plus grande quantité d'ions argon arrivant sur la cible. A l'inverse, la vitesse de dépôt diminue lorsque nous accroissons la distance cible–substrat (de 8 à 10 cm), la pression totale (de 1 à 4 Pa) ou la pression partielle d'oxygène (de 0 à 10 %).

Nous avons ensuite étudié l'influence des différents paramètres sur la composition, la morphologie et la structure de nos couches minces. La spectroscopie Auger nous a montré que la composition des dépôts est bien homogène avec l'épaisseur. Seule, la pression partielle d'oxygène a une influence importante sur la composition des couches. Ainsi, le rapport atomique V/Ni passe de 0.8 à 1.6 lorsque nous augmentons la pression partielle d'oxygène de 0 à 10 % (ce qui correspond aux compositions suivantes  $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$  et  $\text{Li}_{1.4}\text{NiV}_{1.6}\text{O}_{5.7}$ ). Une augmentation de la pression totale (de 1 à 4 Pa) n'affecte pas le rapport V/Ni mais induit une diminution de la teneur en lithium dans les couches d'environ 20 %.

Nous avons également montré qu'il existe une dépendance entre la composition de la cible et la composition des dépôts. En effet, l'analyse de la composition de la surface de deux cibles après leur utilisation dans une atmosphère d'argon pur ou mixte a mis en évidence des différences importantes. Ainsi, la surface d'une cible utilisée sous une pression partielle d'oxygène de 1 % a une composition proche de  $\text{LiNiVO}_4$ , les couches déposées à partir de cette dernière étant caractérisées par un rapport Ni/V égal à 1 ( $\text{Li}_{1.1}\text{NiV}_{1.0}\text{O}_{4.0}$ ). En l'absence d'oxygène, d'importantes quantités de NiO ont été trouvées à la surface de la cible utilisée, et les dépôts élaborés à partir de celle-ci sont plus riches en nickel ( $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$ ).

La morphologie des couches minces dépend également de la pression partielle d'oxygène et de la pression totale pendant le processus de pulvérisation. Les matériaux élaborés avec la plus grande vitesse de dépôt (faible pression totale et atmosphère d'argon pur) sont denses et présentent une surface lisse. Les couches préparées à plus faible vitesse de dépôt sont légèrement poreuses et font apparaître une croissance colonnaire.

La diffraction des rayons X a montré que les couches sont mal cristallisées, la microscopie électronique à transmission ayant néanmoins mis en évidence l'existence de nanodomaines cristallisés de NiO et de  $\text{LiNiVO}_4$  de structure spinelle inverse. Le diffractogramme d'un dépôt élaboré sous une atmosphère d'argon pur indique la présence d'au moins une raie large attribuable à la présence de NiO dans le matériau ( $\text{Li}_{1.0}\text{NiV}_{0.8}\text{O}_{3.5}$ ). Celui du dépôt préparé sous 10 % d'oxygène indique l'existence d'une réaction entre le substrat et le gaz réactif. Quatre raies larges sont observées sur le diffractogramme, enregistré en incidence rasante, de la couche mince préparée sous 1 % d'oxygène qui pourraient correspondre à une phase cubique dans laquelle les cations sont repartis de façon peu ordonnée, un ordonnancement de ces derniers conduisant à la structure cubique de type spinelle inverse de  $\text{LiNiVO}_4$  (avec un paramètre de maille deux fois plus grand) lors du traitement thermique.

Une caractérisation structurale a également été effectuée sur des couches recuites entre 200 et 730°C. La diffraction des rayons X ainsi que la microscopie à force atomique nous montre que le début de cristallisation a lieu entre 300 et 400°C. Indépendamment des conditions de dépôt et notamment de la pression partielle d'oxygène, une réaction chimique se produit entre les couches minces et les substrats pour les matériaux déposés sur silicium pendant un recuit à 700°C. Par contre, une telle réaction n'a pas lieu pour des couches élaborées sur des substrats en acier inoxydable.



La morphologie des couches recuites à 730°C pendant 8 h semble liée à la composition des dépôts. Les couches préparées sous argon pur ou sous une faible pression partielle d'oxygène ( $p_{O_2} = 1\%$ ) sont caractérisées par des grains de forme géométrique mal définie (mais présentant des arêtes bien marquées) identiques à ceux observés pour  $LiNiVO_4$  massif. La couche préparée sous une forte pression partielle d'oxygène ( $p_{O_2} = 10\%$ ) est constituée de bâtonnets enchevêtrés. La température et la durée du recuit ne modifient que la taille des grains.

Finalement, l'étude des propriétés électrochimiques de nos couches minces de type  $LiNiVO_4$  nous a montré que ces matériaux sont très prometteurs en tant qu'électrode négative dans des batteries au lithium. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des couches minces préparées sous une pression partielle de 1 %, ce qui correspond à un composé stœchiométrique de composition  $Li_{1.1}NiV_{1.0}O_{4.0}$ . Cette composition particulière conduit à une capacité spécifique de 1000 mAh/g au 5<sup>ème</sup> cycle, légèrement supérieure à celle obtenue pour  $LiNiVO_4$  massif (920 mAh/g). La principale différence avec le matériau massif provient du fait que la chute de capacité au cours des premiers cycles est moins prononcée et que la capacité se stabilise très rapidement. De plus, un recuit à 300°C de cette couche stœchiométrique, tout en conservant son caractère amorphe, améliore encore sa capacité jusqu'à atteindre une valeur de 1100 mAh/g après 5 cycles (pour un matériau cyclé sous une densité de courant de  $75 \mu A/cm^2$ ). Même si  $LiNiVO_4$  est potentiellement utilisable comme électrode positive, il est caractérisé en massif par une chute importante de capacité au cours des premiers cycles qui le rend peu attractif.







## Résumé :

Une forte demande en systèmes électrochimiques rechargeables s'est développée durant la dernière décennie afin d'alimenter en énergie des systèmes miniaturisés. Parmi ces nouveaux systèmes figurent notamment les microbatteries. Les avancées technologiques récentes laissent entrevoir un large champ d'applications quant à l'utilisation prochaine de ces dernières. Les couches minces de  $\text{LiNiVO}_4$  sont des matériaux prometteurs pour une utilisation en tant qu'anode dans des microbatteries au lithium. Toutes les couches minces ont été préparées par pulvérisation cathodique radio-fréquence à effet magnétron à partir d'une cible de  $\text{LiNiVO}_4$  sous argon pur ou bien un mélange argon/oxygène. Nous avons en particulier étudié l'influence de certains paramètres de dépôt tels que la pression partielle d'oxygène, la puissance, la distance cible-substrat ou la pression totale sur la composition, la microstructure et les propriétés électrochimiques. L'étude de la composition des couches minces déterminée par RBS, NRA et AES a montré que le rapport V/Ni augmente lorsque la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte passe de 0 à 10 %. La diffraction des rayons X montre que les couches brutes sont amorphes. Les meilleurs résultats électrochimiques ont été obtenus pour une couche quasi-stoechiométrique, de composition  $\text{Li}_{1.12}\text{NiV}_{1.02}\text{O}_{4.11}$ . Cette composition particulière conduit à l'insertion de 7 ions lithium par unité formulaire ce qui correspond à une capacité spécifique de 1000 mAh/g (quand le cyclage est effectué entre 3 V et 0.02 V). Cette dernière est même légèrement améliorée lorsque la couche est recuite à 300°C.

## Mots clefs :

- pulvérisation cathodique
- couches minces
- microbatterie au lithium
- vanadates

## Abstract :

Since fifteen years, considerable effort has been invested in developing thin film solid state microbatteries as possible integrated components in microelectronics. The recent technological improvement concerning miniaturised systems opens a large field of applications for the future use of microbatteries.  $\text{LiNiVO}_4$  thin films are promising materials as anodes for lithium microbatteries. All the thin films have been prepared by radio-frequency magnetron sputtering using a  $\text{LiNiVO}_4$  target. The discharge gas was either pure argon or a mixture of argon and oxygen. We have studied the influence of some experimental parameters such as the oxygen partial pressure, the sputtering power, the target-substrate distance, the total pressure and the substrate temperature on the composition, the microstructure and the electrochemical properties. The chemical composition of the thin films has been determined by Rutherford backscattering spectroscopy combined with nuclear reaction analysis. Among all experimental parameters investigated, only the partial pressure of oxygen has a considerable influence on the thin film composition. Auger spectroscopy has revealed a good homogeneity of the thin films. X-ray diffraction shows that the as-deposited thin films are amorphous. The near-stoichiometric composition  $\text{Li}_{1.12}\text{NiV}_{1.02}\text{O}_{4.11}$  has highlighted good electrochemical properties in the potential range [3 V - 0.02 V]. This particular composition displays a high capacity of 1000 mAh/g which is enhanced when the film is annealed at 300°C.

## Keywords :

- sputtering
- thin films
- lithium microbattery
- vanadates

