

# Thèse de doctorat



Etablissement : Université Lille 1

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Discipline : Sciences des matériaux

Unités de recherche : Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) et Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS)

---

## Elaboration de matériaux pour microbatterie 3D Li-ion par dépôt de couches atomiques (ALD) et caractérisations structurales operando

---

Soutenue le 15 décembre 2016, par

**Manon LÉTICHE**

### JURY :

Rapporteurs : Rita BADDOUR-HADJEAN, Directeur de recherche, CNRS, ICMPE, Thiais

Thierry DJENIZIAN, Professeur, Mines de Saint-Etienne

Président du jury : Christian MASQUELIER, Professeur, LRCS, Université de Picardie Jules Vernes, Amiens

Examineurs : Arnaud DEMORTIERE, Chargé de recherche, CNRS, LRCS, Amiens

Directeur de thèse : Pascal ROUSSEL, Directeur de recherche, CNRS, UCCS, Lille

Co-directeur de thèse : Christophe LETHIEN, maître de conférences HDR, IEMN, Université de Lille





<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Généralités sur les microbatteries Li-ion</b> .....	<b>5</b>
1. Les accumulateurs Li-ion .....	6
1.1 Historique des générateurs électrochimiques.....	6
1.2 Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion.....	7
1.3 Grandeurs caractéristiques.....	8
1.3.1 Capacité (Q) : .....	9
1.3.2 Energie (E) : .....	9
1.3.3 Puissance (P) : .....	9
1.3.4 Durée de vie en cyclage .....	10
1.3.5 Résistance interne (R).....	10
2. Microbatteries Li-ion.....	10
2.1 Description du dispositif : spécificités et applications.....	10
2.2 Quelques dates clés .....	13
3. Vers un micro-dispositif tridimensionnel.....	14
3.1 Différentes configurations 3D.....	15
3.2 Matériaux développés pour microbatteries 3D .....	23
4 - Mon projet de thèse.....	31
<b>Chapitre 2 : Elaboration et caractérisations de couches minces sur substrat planaire et structuré</b> .....	<b>35</b>
2.1 Structuration du substrat.....	36
2.2 Elaboration de couches minces.....	36
2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	37
2.2.2 <i>Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)</i> .....	39
2.3. Techniques de caractérisations des couches minces.....	42
2.3.1 Caractérisations morphologiques .....	42
2.3.2 Caractérisations structurales.....	44
2.3.3 Caractérisations électrochimiques .....	58

<b>Chapitre 3 : Elaboration d'un électrolyte solide : <math>\text{Li}_3\text{PO}_4</math> par dépôt de couches atomiques (ALD)</b> .....	<b>67</b>
3.1 ALD du $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .....	68
3.1.1 Principe et mécanisme de l'ALD du $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .....	68
3.1.2 Détermination de la fenêtre ALD en fonction des paramètres de dépôt par réflectivité des rayons X (XRR) .....	70
3.2 Caractérisations structurales et électrochimiques.....	75
3.2.1Caractérisations structurales du matériau déposé.....	75
3.2.2 Caractérisations électrochimiques du matériau déposé .....	78
3.3 Validation sur substrat tridimensionnel .....	82
3.3.1 Conformité du dépôt.....	82
3.3.2 Test de l'empilement $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4$ .....	84
3.4 Conclusion .....	92
<b>Chapitre 4 : Développement d'une électrode positive : <math>\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4</math> (LMNO) par pulvérisation cathodique radiofréquence (pulvé RF)</b> .....	<b>95</b>
4.1 Pulvérisation cathodique RF du LMNO : cible et paramètres en jeu.....	96
4.1.1 Caractérisation de la cible.....	96
4.1.2 Dépôt de LMNO : substrat et paramètres en jeu .....	96
4.1.3 Apparition d'une phase additionnelle lors des recuits : l'alliage PtSi .....	97
4.2 Détermination de la température de recuit idéale.....	100
4.2.1 Influence de la température de recuit sur la morphologie et la microstructure .....	101
4.2.2 Influence de la température de recuit sur la structure du matériau.....	102
4.2.3 Influence de la température de recuit sur les propriétés électrochimiques du matériau .....	104
4.3 Optimisation de la pression de dépôt .....	106
4.3.1 Influence de la pression de dépôt sur la morphologie et la microstructure.....	106
4.3.2 Influence de la pression de dépôt sur la structure des films de LMNO .....	109
4.3.3 Influence de la pression de dépôt sur le comportement électrochimique des films de LMNO	111
4.4 Optimisation de l'efficacité du matériau en cyclage : influence de l'épaisseur .....	118



4.5 Gravure du LMNO .....	120
4.6 Conclusion .....	121
<b>Chapitre 5 : Développement d'une cellule électrochimique pour suivi <i>in situ/operando</i> par diffraction des rayons X (DRX) .....</b>	<b>125</b>
5.1 Contraintes liées au suivi <i>operando</i> .....	126
5.1.1 Cas de matériaux massifs.....	127
5.1.2 Cas des couches minces .....	128
5.2 Elaboration d'un prototype $\alpha$ .....	130
5.2.1 Sélection de la fenêtre DRX.....	131
5.2.2 Test dans la cellule $\alpha$ .....	132
5.2.3 Absorption de l'électrolyte.....	133
5.3 Amélioration de la cellule : prototype $\beta$ .....	134
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>139</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>145</b>



AAO : Oxydation anodique d'Aluminium

AEF: Facteur d'élargissement de surface (Area Enlargement Factor)

AFM : microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)

ALD : Dépôt par couches atomiques (Atomic Layer Deposition)

BP : Basse Pression

CVD: Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)

CP: Chronopotentiométrie

CV : Voltammétrie cyclique

DEC : Carbonate de diéthyle

DMC : Carbonate de diméthyle

DMT : double micro tube

DRX : Diffraction des Rayons X

DRXHR : Diffraction des Rayons X Haute Résolution

DXHT : DRX à Haute Température

EC : Carbonate d'éthyle

EDS : spectroscopie à énergie dispersive

EIS : Spectroscopie d'Impédance électrochimique complexe

FIB : sonde ionique focalisée (Focused Ion Beam)

HP : Haute Pression

HPE : Hybrid Polymer Electrolyte

ICP-OES : Spectroscopie à Emission Optique par plasma à couplage induit (Inductive coupled plasma –optical emission spectroscopy)

LiTFSI : Lithium bis(trifluorosulfonyl)imide

LMNO:  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$

LPCVD: Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (Low Pressure CVD)

MCMB : micro perles de méso carbone

MEB : Microscopie électronique à balayage

MEMS : microsystème électromécanique

MET : Microscopie électronique à Transmission

METHR : Microscopie électronique à Transmission haute résolution

MOCVD : dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques (metalorganic CVD)

MP : micro pilier

PLD : Dépôt par laser pulsé (Pulse laser deposition)

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

PVD : Dépôt physique en phase vapeur (Physical vapordeposition)

PVdF : polyfluorure de vinylidène

SAED : diffraction électronique sur zone sélectionnée

SMT : simple micro tube

SO : spinelle ordonné

SD : spinelle désordonné

TXM : microscopie par transmission des rayons X

XRR : Réflectivité des rayons X





## *Remerciements*

Les travaux de cette thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN) et l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à Lille. Ils n'auraient pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Mes remerciements vont dans un premier temps à mes encadrants. Christophe Lethien pour sa constante disponibilité, ses compétences scientifiques et sa passion pour sa thématique de recherche partagée quasi quotidiennement. Les longues discussions que nous avons eues pour me pousser à exploiter au maximum les résultats témoignent de sa rigueur.

Je tiens à remercier Pascal Roussel, co-encadrant de ces travaux, pour sa disponibilité, ses précieux conseils et la pertinence de ses remarques qu'il qualifie "d'amateur" qui m'ont permis de prendre du recul et de murir tant scientifiquement que dans la communication scientifique.

Tous les deux m'ont apporté leur soutien avec un caractère et différentes compétences mais je souligne leur complémentarité, leur enthousiasme ainsi que leur bonne humeur permanente qui ont très largement contribué à l'aboutissement de ce travail. Un grand merci à tous les deux.

Je remercie Laurence Morgenroth pour sa patience et son expertise en dépôt couche mince par couches atomiques (ALD).

Je remercie Charlène Brillard pour son expertise en microscopie à force atomique (AFM).

Je remercie Marielle Huvé pour les analyses effectuées sur le spinelle LMNO par microscopie électronique à transmission (TEM).

Dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Réactivité et de Chimie du Solide (LRCS) et le Laboratoire d'Argonne, je remercie Arnaud Demortière et Vincent De Andrade pour leur expertise d'analyse structurale et d'imagerie par microscopie électronique à transmission (TEM) et de reconstitution par nanotomographie.

Un grand merci à toutes les personnes des deux laboratoires; techniciens, secrétaires, ingénieurs, informaticiens et chercheurs notamment Jérémy Maton, Anne Protin, Edouard Capoen, Frédéric Capet, Guillaume Cochez, Christophe Boyaval, Dominique Vignaud...

Je souhaite remercier Thierry Djenizian pour les moments partagés à Marseille dans le cadre de mon stage de M2 et pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Merci à Rita Baddour-Hadjean pour avoir accepté d'être rapporteur de ces travaux également ainsi que Arnaud Demortière pour ses remarques constructives et Christian Masquelier pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier l'ensemble de mes collègues et amis thésards (ou pas) pour les moments de convivialité partagés au laboratoire en salle blanche et en pause café et au bar. Une mention spéciale à Etienne pour son rôle de grand frère et ses blagues, à Céline pour le shopping (la mode est à nous), à Nicolas pour son rôle de maître nageur, à Nohora pour les nuits les plus festives, à Dr Guy alias Franklin pour ses blagues parfois non intentionnelles, à Jérémy pour les 10 crémaillères et ses péripéties, à Floriane pour le blind test, à l'équipe juste une bière (Fanny, Florent et Tanguy) avec qui je compte mes bières du vendredi ainsi qu'un séjour au Portugal, à Fanny qui m'a appris à apprécier le vin, à Florent pour l'utilisation du Rigaku, Tanguy à qui aucune fille ne résiste, à Colin pour la grimpe, à Astrid pour sa future babyshower, à Saliha pour sa discrétion innée, à Mohammed et Meryem pour les moments partagés en soirée organisées par Philippe et au Venezuela, à Kévin : Combien pèse une aubergine? réponse 375g et à Maxime mon padawan. Et je souhaite autant de réussite et de plaisir aux nouveaux arrivants Romain, Cassandra et Bottayna.

Je tiens à remercier également mes amis non scientifiques qui affichent souvent un air perplexe quand je leur explique mon sujet de thèse: Camille, Elodie, Anne Sophie, Adrien, Pascal.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille pour leur soutien et leur confiance inconditionnelle: mes parents, mon frère Quentin, ma cousine Prisci et Arnaud que j'aime.







# Introduction

Depuis quelques décennies, le monde de la technologie est en plein essor, notamment avec le développement des technologies nomades et autonomes et nous assistons à ce jour à un phénomène de miniaturisation où les systèmes doivent être de plus en plus performants et de plus en plus petits. La raison principale est liée aux grandes avancées réalisées dans le déploiement des systèmes micro électromécaniques (MEMS) qui peuvent aisément s'insérer dans des dispositifs intégrés grâce à leurs petites dimensions.

En 2000, le groupe de Kristopher S. J. Pister à l'université de Berkeley, a proposé la mise au point d'un objet intégré miniature comprenant divers composants (fig 1a) fabriqués sur la technologie des MEMS dont plusieurs capteurs tels que des capteurs de température, de pression, de mouvements..., un microprocesseur, une microbatterie<sup>2-4</sup>, appelé « Smart Dust ». En termes de volume, le « Smart Dust » (fig1b) est de l'ordre du  $\text{mm}^3$ . Pour simplifier nous tenons compte que cet objet a une forme cubique ainsi l'empreinte surfacique de la batterie qui l'alimente en énergie doit être de l'ordre du  $\text{mm}^2$ . L'énergie requise pour l'alimentation d'un tel circuit est de l'ordre de  $50 \text{ mWh.cm}^{-2}$  ce que les microbatteries commerciales les plus performantes ne peuvent pas fournir pour le moment. En effet, les microbatteries Li-ion commerciales actuelles ne fournissent pas plus de  $0.8 \text{ mWh.cm}^{-2}$  pour une empreinte surfacique de  $4 \text{ mm}^2$  (<http://www.cymbet.com>).

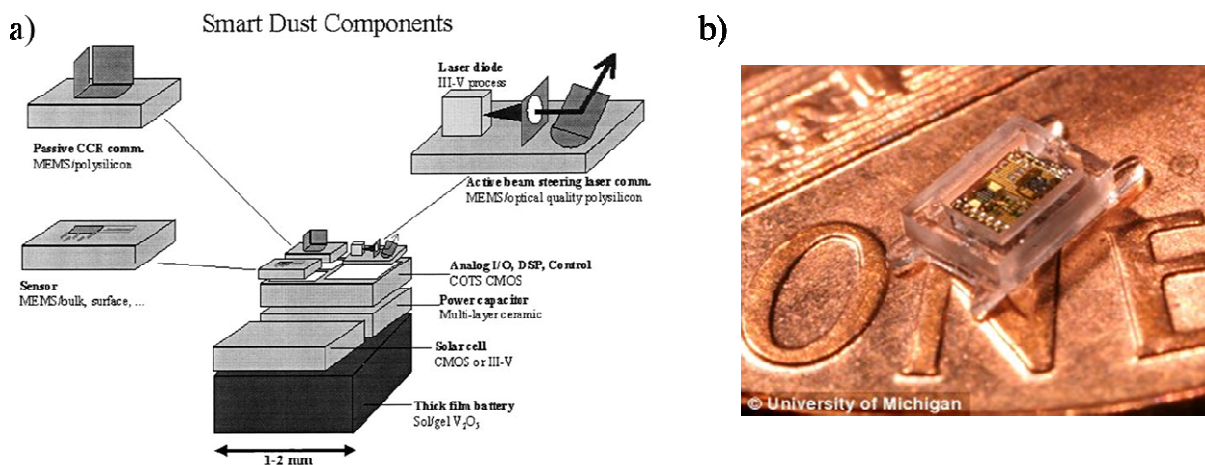


Figure Intro.0.1: a) Composants intégrés dans le "Smart Dust"<sup>3</sup>. b) Image d'un microcapteur autonome de  $1.5 \text{ mm}^3$ . D'après D. Sylvester et al.<sup>5</sup>

L'énergie fournie par les microbatteries planaires, qui sont la plupart du temps constituées d'un empilement de couches minces, est limitée par la quantité de matériau actif donc par l'épaisseur de la couche et la surface en contact avec l'électrolyte. Or, cette surface, dans le cas d'une microbatterie planaire, correspond également à son empreinte surfacique qui doit être conservée voire réduite. L'épaisseur des matériaux actifs est limitée par la stabilité mécanique des couches minces et la diffusion ionique du lithium dans ces couches. L'empreinte surfacique ne peut être augmentée. La solution consiste donc à « créer » de la surface développée tout en gardant la même empreinte surfacique pour travailler dans le volume, ce qui implique une structuration du substrat. On parle de topologie tridimensionnelle.

Le développement fulgurant des technologies de dépôt de couches minces permet d'envisager la superposition de plusieurs couches épousant la forme du substrat structuré, notamment grâce au dépôt par couches atomiques (atomic layer deposition, ALD). Ce projet s'inscrit dans la continuité des travaux menés dans le cadre de la thèse d'Etienne Eustache<sup>6</sup>, qui portaient sur la structuration de substrat tridimensionnel et sur le développement d'une électrode négative de  $\text{TiO}_2$  par ALD<sup>7</sup>. C'est dans ce contexte, que s'inscrit mon projet de thèse qui vise l'élaboration d'une microbatterie Li-ion tridimensionnelle tout solide. Pour cela un électrolyte solide ainsi qu'une électrode positive doivent être développés. Ces études feront l'objet des chapitres 3 et 4 respectivement.

Suite aux problèmes d'autonomie rencontrés par les (micro)batteries actuelles, pour en comprendre les raisons, de nombreux groupes de recherche se tournent vers le suivi *in situ/operando* des matériaux d'électrodes par des techniques de caractérisation structurales et/ou de surfaces afin de comprendre les modifications de surface et structurales engendrées par le transfert d'ions lithium lors des cycles de charge/décharge. Une partie de ce projet est donc consacrée à la conception d'une cellule électrochimique en vue d'un suivi *in situ/operando* par diffraction des rayons X (DRX) avec les contraintes associées aux couches minces et à l'utilisation de substrat de silicium.

Cette thèse est principalement axée sur le développement et la caractérisation structurale et électrochimique des matériaux. Elle a été co-dirigée par le Dr Christophe Lethien à l'Institut d'Electronique, de Micro-électronique et Nanotechnologie (IEMN), et le Dr Pascal Roussel à l'Unité de Catalyse et de chimie du Solide (UCCS).

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres :

Le premier chapitre rappelle dans un premier temps le fonctionnement des batteries Li-ion, puis détaille les spécificités des microbatteries et l'intérêt de la structuration du substrat. Un état de l'art sur les différents dispositifs tridimensionnels est ensuite proposé suivi d'une revue des différents matériaux d'électrode (positive et négative) et des différents électrolytes solides. Une attention particulière sera portée aux électrolytes à base de phosphate ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$  et LiPON) ainsi qu'à l'électrode positive  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  qui feront l'objet des chapitres suivants.

Le deuxième chapitre détaille brièvement les différentes techniques de dépôt et de caractérisation employées dans le cadre de cette thèse. Ce chapitre se veut non exhaustif et introduit seulement les concepts sur lesquels reposent les techniques de dépôt et de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre est consacré au développement d'un électrolyte solide ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) par dépôt de couches atomiques (ALD). Les paramètres de dépôts notamment les temps de pulses de chacun des précurseurs ainsi que la température du réacteur seront ajustés en fonction de leur influence sur les propriétés structurales et électrochimiques du matériau de façon à obtenir des conditions de dépôt optimales. Les paramètres seront ensuite optimisés afin d'obtenir des dépôts conformes sur des substrats 3D présentant un fort rapport d'aspect.

Le quatrième chapitre est dédié au développement d'une électrode positive ( $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ) sur substrat plan dans un premier temps afin d'expérimenter le matériau et d'étudier son comportement électrochimique par pulvérisation cathodique radiofréquence. L'influence des différents paramètres de dépôt sur la microstructure, la structure ainsi que le comportement électrochimique sera étudiée et optimisée ainsi que la température de recuit.

Les premiers résultats sur la conception d'une cellule électrochimique permettant le suivi *in situ/operando* par diffraction des rayons X, d'électrodes (positives ou négatives) déposées en couches minces sur des substrats de silicium seront présentés dans un cinquième et dernier chapitre.

## Introduction

---

---

# Chapitre 1 : Généralités sur les microbatteries Li-ion

---

Ce premier chapitre décrit, dans une première partie, les accumulateurs Li-ion, leurs grandeurs caractéristiques ainsi que leur fonctionnement à l'échelle macroscopique. Dans une seconde partie, les spécificités liées aux microbatteries Li-ion sont détaillées ainsi que les motivations du passage à un dispositif tridimensionnel. Enfin, la dernière partie présente un état de l'art des différentes architectures 3D existantes ainsi qu'une revue des différents matériaux d'électrodes et d'électrolytes développés en couches minces.

## 1. Les accumulateurs Li-ion

### 1.1 Historique des générateurs électrochimiques

Par définition, un générateur électrochimique est un système qui permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. Ainsi l'histoire des générateurs électrochimiques est liée à celle de l'électricité. Les prémices de la compréhension des phénomènes électriques datent du XVIII<sup>ème</sup> siècle avec notamment la découverte des charges électriques par Du Fay en 1733, puis les travaux de Franklin sur la nature de ces charges et l'énonciation des lois de l'électrostatique par Coulomb.

Inspiré par ces travaux, le physicien italien L. Galvani formule en 1791 l'hypothèse d'une électricité animale suite à ses expériences sur une cuisse de grenouille. L'hypothèse a été reprise et approfondie par A. Volta qui sera en 1800 à l'origine du premier générateur électrochimique : la pile Volta, constituée d'un empilement de rondelles de zinc, d'argent et de carton imbibé d'eau salée. Lors de la décharge, les rondelles de zinc sont dissoutes et du dihydrogène se dégage sur les rondelles de cuivre.

En 1835, Daniell propose la pile Daniell constituée d'une électrode de zinc et d'une électrode de cuivre séparées par un pont salin. Ce dispositif présente l'avantage d'éviter le dégagement gazeux (les deux électrodes sont consommées) et d'améliorer la stabilité du courant délivré.

En 1867, la pile Leclenché constituée d'une électrode de zinc et d'une électrode à base d'oxyde de manganèse a fait son apparition. Elle sera ensuite améliorée jusqu'à devenir la pile saline cylindrique que nous connaissons (figure 1.1).



Figure 1.1: Schéma des éléments constituant une pile saline cylindrique.

La première batterie (générateur électrochimique rechargeable) a été inventée par Planté en 1859. Couramment appelée batterie plomb/acide, elle met en jeu les couples redox du plomb  $PbSO_4(s)$ /



Pb et PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub>(s). Malgré l'apparition de batteries plus performantes, elle reste très largement utilisée, de nos jours, dans l'industrie et l'automobile.

La batterie nickel-cadmium fut ensuite découverte en Suède par W. Junger en 1899. Elle est constituée d'une électrode positive à base d'hydroxyde de nickel NiO(OH) et d'une électrode négative en cadmium séparées par un électrolyte aqueux (KOH). C'est seulement dans les années 1970 que ce dispositif a évolué avec la création de la batterie nickel hydrogène qui a équipé les satellites de la NASA puis de la batterie nickel métal hydrure (NiMH) en 1989. Elles sont actuellement utilisées dans certains véhicules hybrides.

Parallèlement, les batteries au Lithium, étudiés depuis 1912 (G. N. Lewis), ont connu un grand développement dans les années 1970. En 1976, Whittingham<sup>8</sup> fut le premier à rapporter la capacité des matériaux possédant une structure en feuillet à intercaler réversiblement des ions lithium et leur utilisation possible en tant qu'électrode positive pour batteries de haute énergie. A ce moment, le lithium métallique était utilisé comme électrode négative. Toutefois, l'emploi d'une électrode négative en lithium métallique conduit à une faible capacité de rétention ainsi qu'à la formation de dendrites, éventuelles source de court-circuit. Afin d'éviter ces problèmes de sécurité, une première solution fut de remplacer l'électrolyte liquide par un polymère<sup>9</sup>, mais un réel progrès fut la substitution du lithium métallique par le graphite<sup>10</sup>, matériau capable d'insérer réversiblement des ions lithium dans sa structure. On parlera alors de batterie lithium-ion ou de façon plus générale de système « rocking-chair ». Les batteries Li-ion ont été commercialisées en 1991 par Sony corporation. Ces dispositifs font l'objet de notre étude et seront détaillés dans le paragraphe suivant.

Les performances des différentes batteries sont regroupées dans le tableau I.1 ci-dessous.

	Electrode positive	Electrode négative	Tension de cellule	Energie spécifique
			V	Wh.kg <sup>-1</sup>
Plomb/acide	PbO <sub>2</sub>	Pb	2.4	20-40
Ni/Cd	NiO(OH)	Cd	1.3	20-55
Ni/MH	NiO(OH)	H <sub>2</sub> ads	1.3	50-80
Li-ion/C	Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>x</sub> C	3.7	120-150

Tableau 1.1: performances des différents types d'accumulateurs cités précédemment <sup>11</sup>

## 1.2 Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion

Une batterie Li-ion est constituée de deux électrodes l'une positive et l'autre négative séparées par un électrolyte. Les matériaux d'électrodes sont capables d'insérer de façon réversible des ions lithium. En général, l'électrode positive est lithiée. Ainsi, lors de la charge,

elle est le siège d'une réaction d'oxydation. Les ions  $\text{Li}^+$  diffusent à travers l'électrolyte pour s'insérer dans le matériau hôte de l'électrode négative alors siège d'une réduction, produisant ainsi un ou plusieurs électrons qui vont alimenter le circuit extérieur via les collecteurs de courant (fig 1.2). Lors de la décharge, les réactions inverses se produisent. Les électrons fournis par le circuit externe participent à la réduction de l'électrode négative (dépôt de Li dans le cas d'une anode en lithium métallique, insertion d'ions  $\text{Li}^+$  dans le cas d'un matériau hôte). Les matériaux d'électrodes doivent donc être aussi bons conducteurs ioniques ( $\text{Li}^+$ ) qu'électriques et posséder une structure atomique permettant une insertion réversible des ions  $\text{Li}^+$ . Or les matériaux d'électrodes positifs couramment employés possèdent une conductivité électronique très faible. Pour pallier à ce problème, du carbone noir ainsi qu'un liant (souvent du Polyfluorure de vinylidène (PVDF)) sont ajoutés au matériau d'électrode en poudre lors de l'assemblage du dispositif. L'électrolyte, quant à lui, doit être un très bon conducteur ionique afin de permettre aisément la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  d'une électrode à l'autre mais électriquement isolant pour limiter l'autodécharge de la batterie.

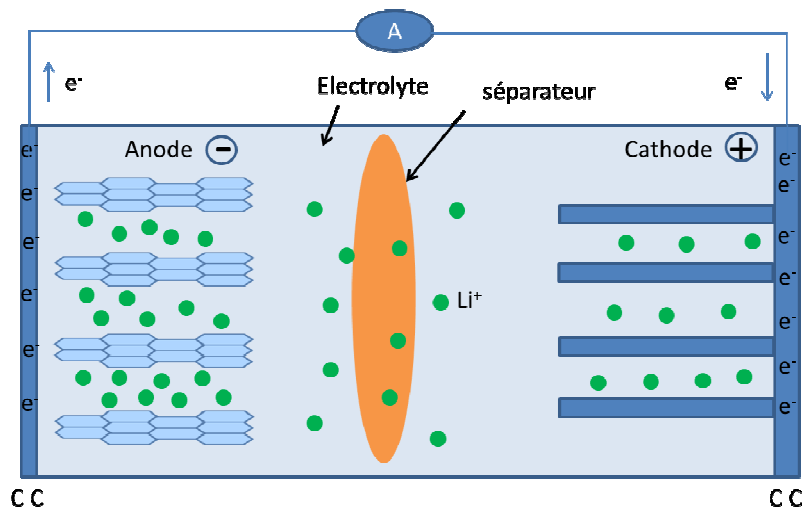


Figure 1.2: Fonctionnement en décharge d'une batterie Li-ion composée d'une électrode négative en graphite et d'une électrode positive de  $\text{LiCoO}_2$ .

### 1.3 Grandeurs caractéristiques

Les principaux critères d'évaluation des performances électrochimiques d'une batterie Li-ion sont sa capacité (mAh) liée à sa résistance interne  $R$ , son énergie (Wh), sa puissance (W) et sa durée de vie en cyclage. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, ces grandeurs sont généralement rapportées par unité de masse de matériau actif pour des dispositifs massifs. Dans le cadre de micro-dispositifs, elles sont rapportées par unité de surface ( $\text{cm}^{-2}$ ) ou de volume ( $\text{cm}^{-3}$ ). La tenue en cyclage a été évaluée par le pourcentage de perte de capacité par cycle.

### 1.3.1 Capacité (Q) :

La capacité (Q) d'une batterie Li-ion s'exprime généralement en mAh.g<sup>-1</sup>, elle représente la charge électrique totale délivrée par le système. La capacité est donnée par l'équation de Faraday :

$$\frac{Q}{m} = \int_0^t I dt \quad (1.1)$$

Où I est la quantité de courant traversant la batterie (A), m la masse de matériau actif (g) et t correspond à la durée de passage du courant (h).

L'équation de Faraday permet de remonter au nombre d'ions lithium insérés/extraits dans la structure du matériau hôte.

$$Q = \frac{m\mathcal{F}\Delta x}{3600 M} \quad (1.2)$$

où m correspond à la masse de matériau actif (g),  $\mathcal{F}$  désigne la constante de Faraday ( $\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $\Delta x$  le nombre d'électrons échangés par moles de matériau actif et M la masse molaire du matériau actif (g.mol<sup>-1</sup>).

### 1.3.2 Energie (E) :

L'énergie stockée par la batterie correspond à l'énergie totale qu'elle peut fournir lors de sa décharge. Elle s'exprime couramment en Watt-heure, mais le Joule est l'unité officielle. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$E = \int_0^t U.I dt \quad (1.3)$$

Où U désigne la tension de la batterie (V), I le courant la traversant (A), et t la durée de passage du courant (h)

### 1.3.3 Puissance (P) :

La puissance s'exprime en Watt et correspond à la quantité d'énergie par unité de temps fournie par la batterie. Elle se définit par :

$$P = U.I \quad (1.4)$$

Où  $U$  désigne la tension de la batterie (V) et  $I$  le courant le traversant (A).

### 1.3.4 Durée de vie en cyclage

La durée de vie en cyclage est le nombre de cycles de charge/décharge pour lequel la capacité est supérieure à la moitié de sa valeur initiale. Cette durée est liée au degré de réversibilité des réactions d'oxydoréduction.

### 1.3.5 Résistance interne (R)

La tension d'une batterie est définie par :

$$U = U_0 - R \cdot I \quad (1.5)$$

Où  $U$  est la tension de la batterie,  $U_0$  (V) sa force électromotrice (qui ne dépend que de la nature des électrodes),  $R$  ( $\Omega$ ) sa résistance interne et  $I$  le courant la traversant (A).

Lorsque la résistance interne est élevée, une polarisation à fort courant apparaît entraînant une forte chute de tension en décharge. La borne de potentiel est donc atteinte avec un faible taux de lithium inséré dans le matériau hôte. La capacité, fonction du taux de lithium inséré, est donc réduite. Ainsi, l'utilisation d'une batterie à haut et bas courant nécessite une résistance interne la plus faible possible afin d'atténuer la perte de capacité.

Au cours de ces vingt dernières, la technologie Li-ion a connu de grandes évolutions principalement liées au développement de nouvelles méthodes de synthèse et à la fabrication de nanomatériaux. Certains matériaux comme  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ <sup>12,13</sup> ou  $\text{LiFePO}_4$ <sup>14</sup> peuvent insérer/désinsérer davantage de lithium lors de la réduction de la taille des particules à l'échelle nanométrique ce qui accroît l'énergie délivrée.

## 2. Microbatteries Li-ion

### 2.1 Description du dispositif : spécificités et applications

L'évolution des microbatteries est aujourd'hui directement liée à l'évolution technologique des systèmes électroniques. En effet, des critères d'encombrement et de poids deviennent prépondérants pour de nombreuses applications. Aujourd'hui, les principales applications visées pour les microbatteries sont la sécurisation des cartes à puces (fig 1.3 a)), l'alimentation des étiquettes intelligentes (RFID), de capteurs autonomes et de microsystèmes électromécaniques (MEMS) (fig 1.3 b))<sup>15, 16</sup>. Elles trouvent également une utilité dans le domaine du biomédical, permettant d'alimenter des implants médicaux ou des nano robots (fig 1.3 c)d)).

On peut également citer des exemples dans le domaine militaire tels que le guidage ou la surveillance avec l'exemple du « bionichornet » capable de rechercher, photographier et de neutraliser une cible (Cf fig 1.3 e).

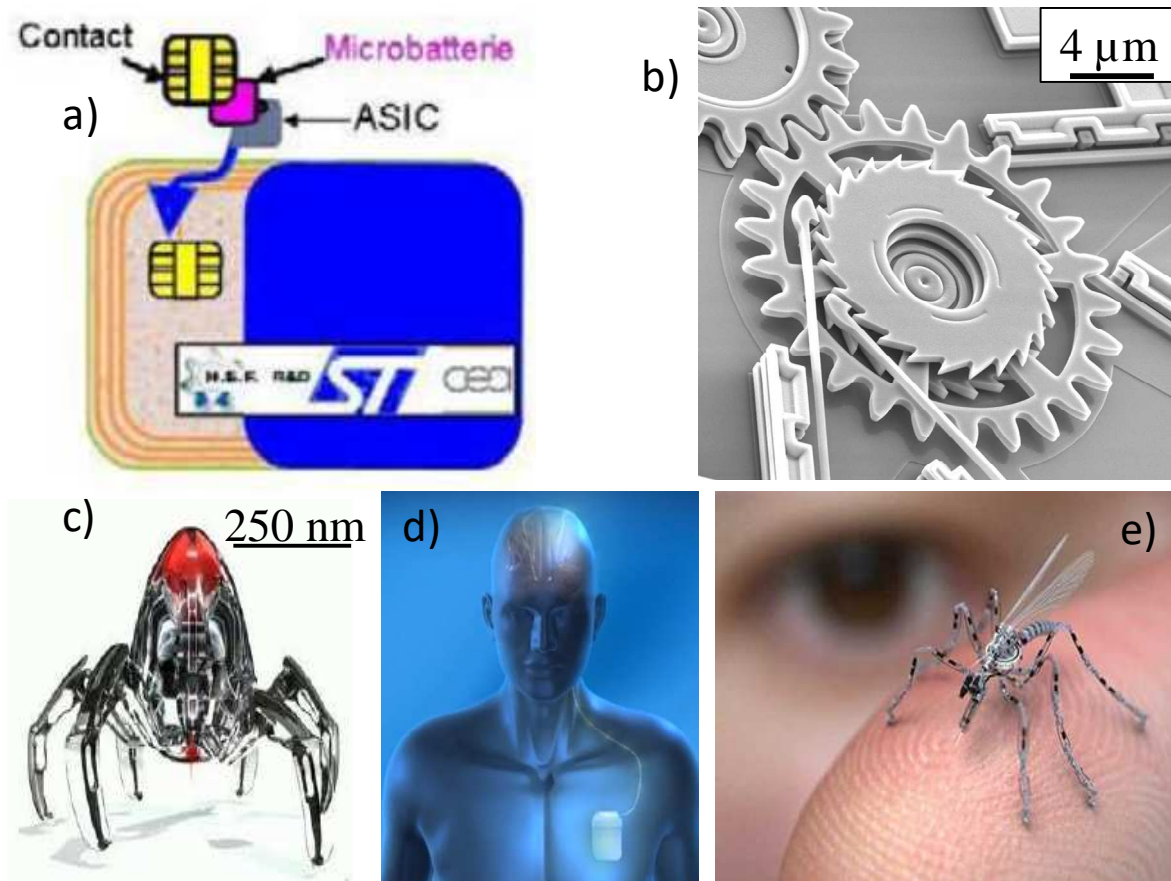


Figure 1.3: Potentielles applications pour les microbatteries telles que a) la sécurisation des cartes à puce, b) l'alimentation des systèmes micro-électromécaniques (MEMS), c) l'alimentation de nanorobots, d) de pacemakers, e) le « bionichorne ».

Une microbatterie, est une batterie miniaturisée. Elle fonctionne sur le même principe que la batterie Li-ion classique mais présente cependant quelques spécificités. En effet, elle est définie comme un assemblage d'électrodes séparées d'un électrolyte solide déposés en couches minces. L'épaisseur totale est de 10-15 µm, sans l'encapsulation finale. Ces systèmes tout solide ont fait leur apparition en 1993 suite à la synthèse d'un oxynitride de phosphore lithié (LiPON) au laboratoire national d'Oak Ridge par l'équipe de J. B. Bates<sup>17</sup>.

Les microbatteries sont réalisées par dépôts successifs de plusieurs couches sur un substrat : une couche isolante ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), un collecteur de courant (Cuivre ou Aluminium par exemple), une électrode positive, un électrolyte solide d'épaisseur de l'ordre du µm (LiPON) et une électrode

négative. Le substrat peut être flexible ou rigide. Le tout est ensuite encapsulé (film polymère) afin de les protéger de l'humidité. Un schéma de principe suivi d'une image vue en coupe d'une microbatterie Li-ion sont présentés figure 1.4- 1.5.

Ce type de configuration est possible grâce au développement des technologies couches minces telles que la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (RF), à courant direct (DC), évaporation flash et thermique, l'ablation laser, dépôt par laser pulsé et bien d'autres.

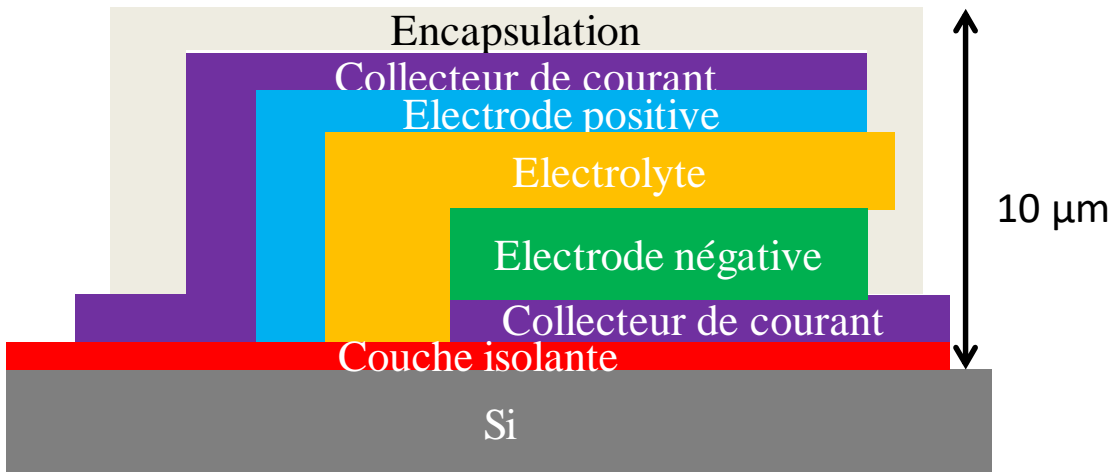


Figure 1.4: Schéma de principe d'une microbatterie Li-ion réalisée par dépôt de couches minces successives.

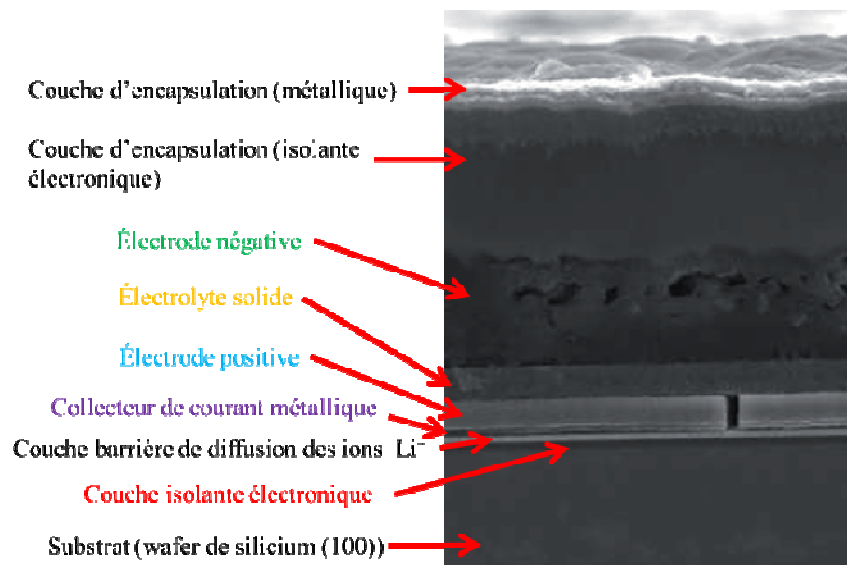


Figure 1.5: Image réalisée par microscopie à balayage d'une micro-batterie complète vue en coupe D'après B. Pecquenard et al.<sup>18</sup>

Compte-tenu des faibles épaisseurs des matériaux considérés, le facteur limitant n'est plus la masse mais l'encombrement. Les grandeurs caractéristiques généralement rapportées à une unité de masse pour les batteries classiques sont rapportées à une unité de surface ( $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ou de volume ( $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$  ou  $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  l'épaisseur des matériaux étant rarement supérieure au micromètre).

Cependant, quelques différences sont à noter entre les systèmes dits tout solide et ceux contenant un électrolyte liquide. Premièrement, l'absence de solvants organiques dans l'électrolyte réduit considérablement le risque d'inflammabilité ce qui améliore la sécurité intrinsèque de ces batteries. Ensuite, les problèmes de fuites liées à l'état liquide sont évités. Enfin, les techniques de fabrication utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs peuvent s'appliquer à ces microbatteries. Cela facilite leur l'intégration dans des systèmes intégrés conférant un large degré de liberté quant-au design.

### 2.2 Quelques dates clés

L'histoire des batteries tout solide a commencé en 1966 avec le premier rapport d'une batterie constituée du système  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SI}/\text{I}_2$  par le groupe de O. Yamamoto<sup>19</sup>.

En 1983, le groupe japonais de T. Kudo<sup>20</sup> a publié la fabrication d'une microbatterie réalisée en couche mince composée d'une électrode positive de  $\text{TiS}_2$ , d'un électrolyte vitreux inorganique à base de phosphosilicate et d'une couche de lithium métallique en tant qu'électrode négative. La tension de cellule est de 2.5 V et le système peut délivrer une capacité surfacique jusqu'à  $150 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec une perte de seulement 10% au bout de 200 cycles.

Une révolution majeure dans l'histoire des microbatteries est la création du LiPON au laboratoire national de Oak Ridge (ORNL) dans les années 1990<sup>17</sup>. En effet, réalisé par pulvérisation cathodique RF à partir d'une cible de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , le LiPON présente de bonnes stabilités thermique et électrochimique ainsi qu'une conductivité ionique acceptable de  $2\cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ce matériau a ensuite été très largement étudié. Il est aujourd'hui utilisé dans les microbatteries planaires commerciales (ex : ST microelectronics) (<http://www.st.com>).

La première microbatterie Li-ion a été publiée par le groupe de K. Nishidate<sup>21</sup> en 1999. Elle est composée d'une électrode positive à base d'oxyde de Vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) et d'une électrode négative de  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . L'électrolyte utilisé est le LiPON. Le système possède une tension de 3.5-3.6 V et est capable de délivrer, pour une densité de courant de  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , une capacité surfacique de  $15 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$  limitée par la faible épaisseur des électrodes.

Toutefois, l'utilisation d'électrolytes solides présente tout de même un inconvénient majeur, sa conductivité ionique est largement inférieure à celle des électrolytes liquides, ce qui entraîne une forte chute de tension. Ce problème peut être atténué par le dépôt d'une couche d'électrolyte



solide plus fine afin de rendre la chute de tension acceptable. Un autre désavantage, cette fois dû à la miniaturisation est la réduction de la surface active qui entraîne une baisse de la quantité de matériau actif affectant la capacité de stockage des batteries. Par définition, l'énergie délivrée étant fonction de la capacité, deux solutions sont envisageables pour augmenter la quantité de matériau actif : soit il nous faut augmenter l'épaisseur des matériaux d'électrode, soit augmenter la surface active (interface électrode/électrolyte). Dans le cadre de cette thèse, nous avons privilégié la seconde option par le développement et l'optimisation de supports tridimensionnels.

### 3. Vers un micro-dispositif tridimensionnel

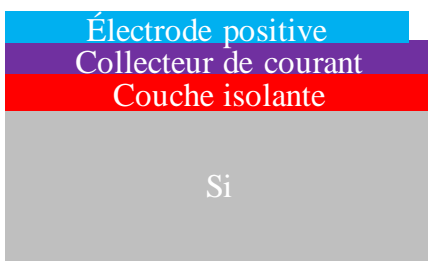
Les microbatteries conventionnelles actuelles sont capables de délivrer une densité d'énergie allant de 0.2 à 0.5 mWh.cm<sup>-2</sup> <sup>22</sup>. Or, l'alimentation de MEMS requière une densité d'énergie de 50 mWh.cm<sup>-2</sup> <sup>15</sup>.

L'énergie s'exprime de la façon suivante :

$$E \text{ (mWh.cm}^{-2}\text{)} = U \text{ (V)} \times Q \text{ (mAh.cm}^{-2}\text{)}$$

Augmenter l'épaisseur des couches est une solution séduisante. Ceci est malheureusement limité par des contraintes engendrées par le film mince déposé provoquant délamination et fissures. Une autre possibilité est d'accroître, pour une même empreinte surfacique (de l'ordre du mm<sup>2</sup>), la surface active. Pour cela, de nouvelles topologies de microbatterie basées sur un concept tridimensionnel sont proposées. Ainsi, passer d'une topologie plane (2D) à une topologie tridimensionnelle (3D), présente l'avantage d'augmenter la surface de matériau actif sur la même empreinte géométrique tout en préservant son énergie de puissance (fig 1.6). On peut alors définir le gain (G) ou l'AEF (Area Enlargement Factor) comme le ratio de la surface tridimensionnelle par la surface plane.

électrode 2D en couches minces



électrode 3D en couches minces

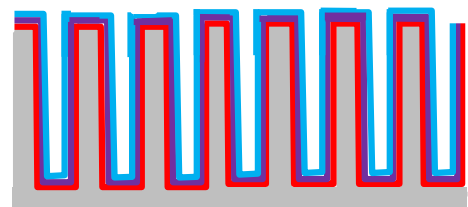


Figure 1.6: Représentation schématique d'un empilement Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/électrode positive sur substrat plan (à gauche) puis sur substrat structuré (à droite) soulignant la surface déployée.



### 3.1 Différentes configurations 3D

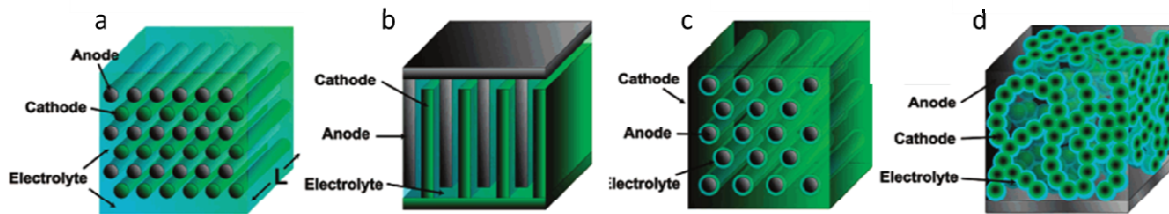


Figure 1.7: Différentes architectures proposées pour les microbatteries tridimensionnelles. D'après J. Long et al.<sup>15</sup>

Basé sur ce concept, différentes architectures tridimensionnelles ont été proposées. J. Long et al.<sup>15</sup> les ont alors représentées (Figure 1.7). Deux types de topologie peuvent être distingués. Une topologie de type interdigité, où les électrodes sont positionnées l'une à côté de l'autre, alternativement positives ou négatives séparées par un électrolyte continu (fig 1.7 a et b). Dans l'architecture a), les deux électrodes sont positionnées sur le même substrat. Cette architecture est très largement développée, notamment par le groupe de B. Dunn<sup>23,24</sup>, et sera détaillée dans le paragraphe 3.1.1. Dans le cas de la topologie b), les électrodes positives et négatives sont positionnées sur des substrats différents. L'espace entre les deux électrodes est ensuite rempli par l'électrolyte. A ce jour, aucun travail concernant le réseau b) n'a été rapporté. Bien que cette architecture présente l'avantage de permettre la préparation séparée des électrodes, il est difficile de les faire cycliser. En effet, l'étape critique de l'insertion de l'électrolyte entre les deux électrodes engendre régulièrement des courts circuits. La deuxième catégorie de topologie, initialement proposée par Martin et al.<sup>25</sup> est un empilement de couches successives ; sur un substrat texturé, les collecteurs de courant, une électrode, l'électrolyte puis la deuxième électrode sont superposés. On parle de système concentrique périodique (fig 1.7c) ou apériodique (fig 1.7 d). Le système périodique fera l'objet du paragraphe 3.1.2.

Un dernier système apériodique a été proposé (figure 1.7 d)) dans lequel un réseau d'électrodes positives avec une architecture de type « éponge » enrobée d'un électrolyte est insérée dans une matrice d'électrodes négatives. Ce système a été proposé par le groupe de D. Rolison<sup>26</sup>. En effet, il propose la préparation d'une microbatterie 3D interpénétrée en trois étapes (figure 1.8). D'abord, la formation d'un réseau de type « éponge » par une synthèse ambigel de  $MnO_x$ . Ensuite un dépôt électrolytique très fin et conforme d'un polymère (oxide de polyphénilène) utilisé comme électrolyte/séparateur, est réalisé. Cette étape est particulièrement cruciale, car il faut éviter le colmatage des pores du réseau de l'ambigel. Enfin, les espaces nanoscopiques vacants interconnectés peuvent être comblés par un autre matériau actif ( $RuO_x$  colloïdes). Un dispositif complet  $ITO||Li_xMnO_x||PPO||RuO_2||Ga-In$  a été achevé. Malheureusement, probablement lors de l'étape du dépôt électrolytique de  $RuO_2$ , les propriétés électroniques de l'électrolyte ont été modifiées d'isolant à conducteur mixte électronique et ionique entraînant un court-circuit de la cellule<sup>27</sup>.

Les microbatteries 3D sont à l'origine d'une littérature très riche aujourd'hui. Une analyse non exhaustive et essentiellement basée sur les dispositifs complets des différentes architectures est proposée dans les paragraphes suivants. Le critère principal est le gain de surface spécifique de matériau actif sur une empreinte géométrique déterminée. Ce dernier permet de quantifier l'effet 3D, la capacité sera alors exprimée en fonction de l'empreinte géométrique du substrat ( $\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

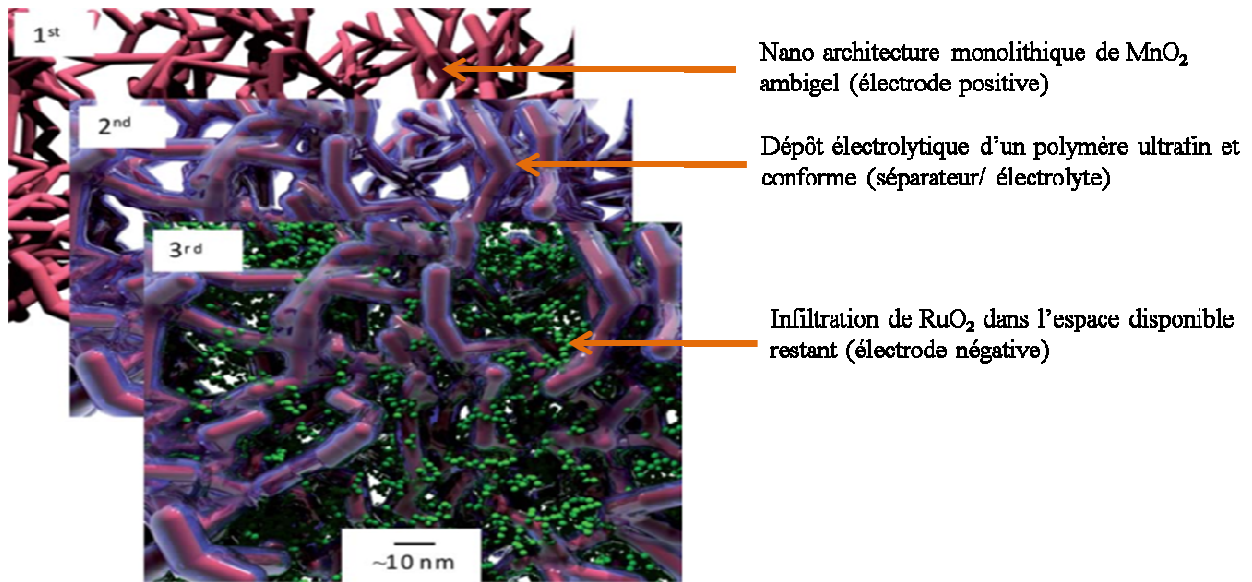


Figure 1.8: Représentation séquentielle des étapes menant à la réalisation d'un nano composite intégré avec des électrodes interpénétrées.<sup>27</sup>

### 3.1.1 Configuration inter digitée de plots d'électrodes positive et négative alternées

Cette configuration a majoritairement été étudiée par l'équipe de B. Dunn qui a été en mesure de réaliser deux microbatteries fonctionnelles<sup>23,24</sup>. La première est une microbatterie Ni/Zn<sup>23</sup>, basée sur la technique du lift-off, qui permet le dépôt ciblé des collecteurs de courant, puis la croissance des plots d'électrodes positive et négative par dépôt électrolytique (fig 1.9 a) et b)). La microbatterie 3D obtenue a été « fonctionnelle » sur six cycles de charge-décharge atteignant une capacité de  $2.5 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$  avant que l'électrode de zinc ne soit dissoute dans l'électrolyte (6M KOH). La seconde, basée sur les travaux de Wang et al.<sup>28</sup> qui ont réalisé un réseau cylindrique d'électrodes de carbone de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre et  $200 \mu\text{m}$  de longueur, est une microbatterie C/PPYDBS (poly pyrrole dopé par du dodécylbenzènesulfonate)<sup>24</sup>. Les techniques de photolithographie puis de pyrolyse sont utilisées pour former le réseau de plots de carbone ainsi que les collecteurs de courant en carbone. Ensuite, le polymère PPYDBS est déposé par électro polymérisation sur un rail de plots de carbone (fig 1.9 c)). La microbatterie obtenue a été

« fonctionnelle » sur quelques cycles de charge-décharge dans  $\text{LiClO}_4$  1M EC : DMC (1 :1) délivrant une capacité de  $10.6 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$  avant de montrer des signes évidents d'autodécharge.

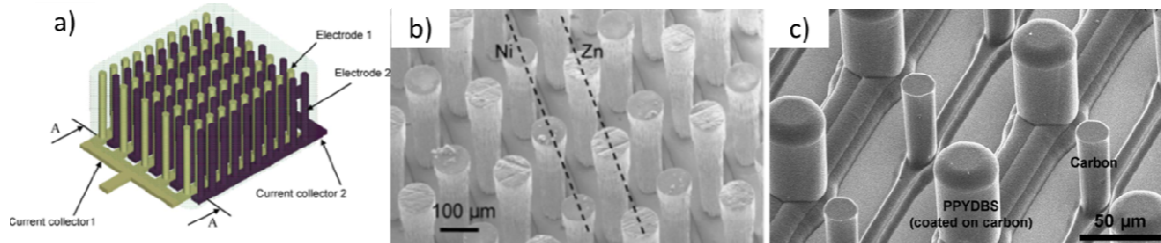


Figure 1.9: a) Schéma de l'architecture d'un micro-accumulateur 3D b) alternance des plots Ni-Zn c) carbone et carbone revêtu d'une couche de PPYDBS observée au MEB.<sup>23,24</sup>

En 2010 et 2011, le groupe de Yoshida<sup>29,30</sup>, réalise successivement deux microbatteries 3D Li-ion tout solide (les seules à ce jour). Un électrolyte commercial ( $\text{Li}_{0.55}\text{La}_{0.35}\text{TiO}_3$  (LLT)) est utilisé en tant que substrat, et perforé de façon alternative face avant/face arrière de manière à générer de la surface active (on parle de structure en nid d'abeilles) (fig 1.10 a). Le volume des nids est de  $180 \mu\text{m} \times 180 \mu\text{m} \times 180 \mu\text{m}$ . Les électrodes de  $\text{LiCoO}_2$  ou  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (pour l'électrode positive) et de  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  (électrode négative) sont imprégnées par sol-gel (fig 1.10b)). La microbatterie possède une tension de 2.35 V et délivre une capacité de  $30 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$  à un régime de 0.004 C, soit une densité d'énergie de  $0.038 \text{ mWh.cm}^{-2}$ .

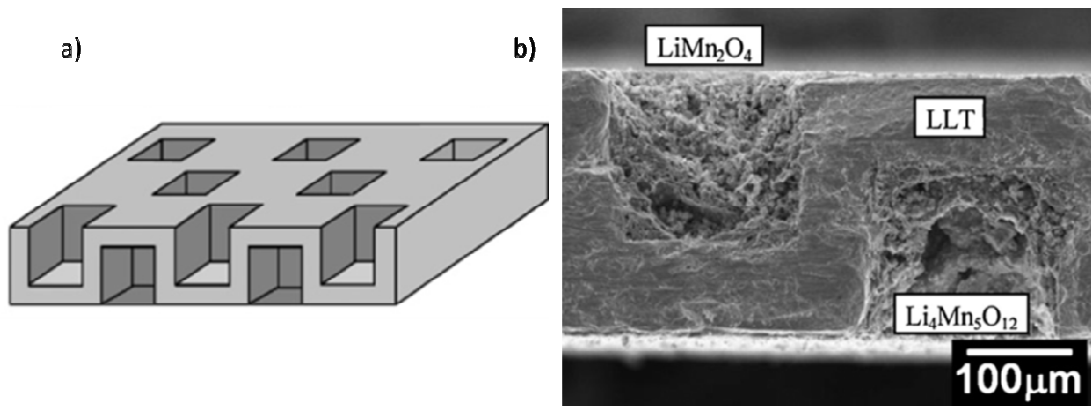


Figure 1.10: a) Vue schématique de la structure en nid d'abeilles b) Image MEB du système  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LLT}/\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  généré par l'architecture en nid d'abeilles.<sup>29</sup>

En 2013, deux groupes ont été en mesure de réaliser un dispositif 3D complet avec et sans encapsulation. En effet, Pikul et al.<sup>31</sup> sont parvenus à un réseau d'électrodes interdigitées macroporeuses. Au moyen d'un dépôt électrolytique, ils ont au préalable créé le réseau de collecteur de courant en nickel sur lequel ils ont électro déposé les matériaux d'électrodes positive ( $\text{LiMnO}_2$  à partir de  $\text{MnOOH}$ ) et négative ( $\text{NiSn}$  à partir d'un alliage Ni-Sn) (fig 1.11 a,

b, c)). Testé en électrolyte liquide ( $\text{LiClO}_4$  1M EC : DMC 1:1), le système présente une surprenante densité de puissance de  $93 \text{ mW.cm}^{-2}$  pour des temps de charge et de décharge de 4 minutes de ce qui dépasse de loin les résultats publiés dans la littérature précédemment. Cependant, sa densité d'énergie n'est que de  $0.0075 \text{ mWh.cm}^{-2}$ . Cette même année, un autre groupe a mis au point un système complet d'électrodes inter digitées avec encapsulation<sup>32</sup>. A l'aide d'une méthode d'impression laser, un réseau d'électrodes de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) et  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) a été imprimé. Après optimisation de la composition et de la rhéologie des encres afin d'éviter le colmatage des pointes d'impression et de faciliter l'adhérence entre les différentes encres et de procurer une stabilité structural des matériaux. Celles-ci ont été imprimées sur un réseau de collecteurs de courant en or. Les structures imprimées ont ensuite été recuites à  $600^\circ\text{C}$  et enfin, après insertion de l'électrolyte ( $\text{LiClO}_4$  1M EC : DMC 1:1), l'ensemble est encapsulé par un dépôt de polymère PMMA par ablation laser (fig 1.11 d, e, f). Une micro-batterie contenant 16 micro-accumulateurs possède des densités de puissance et d'énergie de  $2.7 \text{ mW.cm}^{-2}$  et de  $2.7 \text{ mWh.cm}^{-2}$ , supérieure à celle de Kanamura et al.<sup>33</sup> qui est de  $0.63 \text{ mWh.cm}^{-2}$ . Les données relatives aux dispositifs 3D complets sont regroupées dans le tableau 1.2.

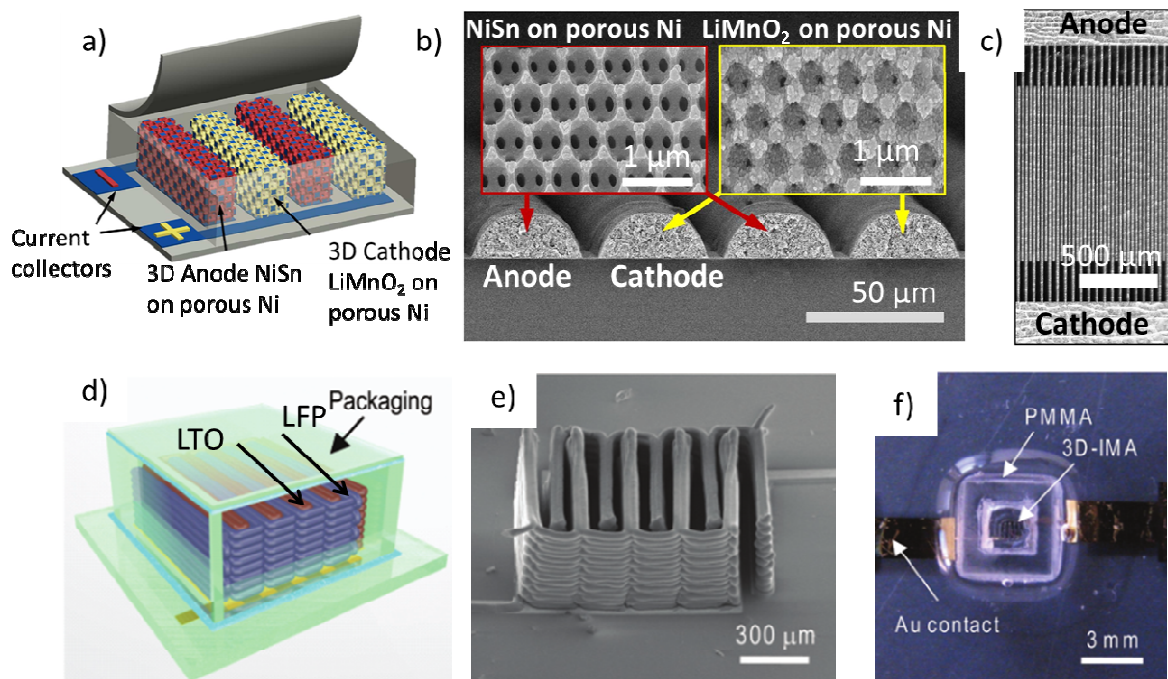


Figure 1.11: a) Topologie de la microbatterie 3D proposée par Pikul et al.<sup>31</sup>. Images MEB de la microbatterie b) vue en coupe c) vue de haut en bas. d) Schéma du dispositif encapsulé proposé par Sun et al. 29. e) Image MEB de l'impression, après recuit de 16 micro-accumulateurs et f) vue au microscope optique de l'ensemble après encapsulation.

Cette configuration interdigitée est cependant limitée par la non uniformité de la distribution du courant primaire entre les électrodes ce qui peut entraîner un déséquilibre mécanique et



thermique réduisant considérablement la stabilité des électrodes et donc l'efficacité du dispositif.<sup>34-37</sup>

Référence	Électrode positive	électrolyte	Électrode négative	Tension de cellule (V)	Densité d'énergie (mWh.cm <sup>-2</sup> )	Densité de puissance (mW.cm <sup>-2</sup> )
Nathan <sup>16</sup>	MoS <sub>2</sub>	HPE	MCMB	1.8	1.45	0.36
Min <sup>24</sup>	C	1M LiClO <sub>4</sub> 1:1 EC-DMC	PPYDBS	2.1	0.5	1.8
Kotobuki <sup>29</sup>	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>0.55</sub> La <sub>0.35</sub> TiO <sub>3</sub> (LLT)	Li <sub>4</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1.1	0.008	0.007
Kotobuki <sup>30</sup>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>0.55</sub> La <sub>0.35</sub> TiO <sub>3</sub> (LLT)	Li <sub>4</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1.2	0.038	0.2
Yoshima <sup>33</sup>	LiCoO <sub>2</sub>	Gel polymer PMMA	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2.35	0.63	-
Pikul <sup>31</sup>	NiSn	1M LiClO <sub>4</sub> 1:1 EC-DMC	LiMnO <sub>2</sub>	2.5	0.0075	93.2
Sun <sup>32</sup>	LiFePO <sub>4</sub>	1M LiClO <sub>4</sub> 1:1 EC-DMC	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1.8	2.7	2.7

Tableau 1-2 : Données relatives de toutes les microbatteries 3D réalisées à ce jour

### 3.1.2 Empilement de couches successives sur un substrat tridimensionnel

L'architecture 1.7 c) nécessite dans un premier temps la structuration du substrat afin de générer des pores, des piliers ou des tubes. Pour cela, il existe deux grandes voies d'élaboration. La première est une voie chimique qui consiste à utiliser une matrice « template » pour structurer le substrat. Souvent, il s'agit d'une membrane poreuse en aluminium (méthode AAO)<sup>38</sup>. Cette méthode a été largement explorée par le groupe de Patrice Simon qui a été en mesure de fabriquer par dépôts électrolytiques des collecteurs de courant de Cuivre et d'Aluminium, des électrodes négatives Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>39</sup>, Cu<sub>2</sub>Sb<sup>40</sup>, Ni-Sn<sup>41</sup> et Sn<sup>42</sup> ainsi que des électrodes positives, LiCoO<sub>2</sub><sup>43</sup>. Le groupe de K. Gerasopoulos a utilisé une membrane biologique, le virus de la mosaïque du tabac pour synthétiser une électrode de TiO<sub>2</sub><sup>44</sup>. Cependant, les gains restent faibles, limités par la

fragilité de la membrane d'une part, et d'autre part, l'insertion d'un électrolyte entre les deux électrodes paraît très compliqué, encore plus s'il s'agit d'un solide.

La seconde voie d'élaboration repose sur des procédés de micro-fabrication. Elle a d'abord été développée par le groupe de E. Peled<sup>16,45,46</sup>. En effet, sur des substrats perforés de silicium ou de verre, un dépôt de collecteurs de courant (Ni) est réalisé par dépôt chimique auto-catalytique (réduction du nickel sur le substrat). Les trous sont réalisés par gravure plasma. Une électrode positive de sulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) est ensuite déposée par dépôt électrolytique. L'ensemble est ensuite recouvert d'une membrane HPE (HybridPolymer Electrolyte) précautionneusement étalée en plusieurs étapes (spin-coating) et étirée sous vide. De la même manière, l'électrode négative de carbone (MCMB) est insérée dans les espaces laissés vacants par la perforation (figure 1.12 a, b)). Le dispositif a une tension de cellule de 1.5 V et présente une capacité 30 fois supérieure à son équivalent bidimensionnel<sup>16</sup>.

Ce même groupe de recherche a également étudié le comportement électrochimique de matériaux d'électrodes tels que l'oxysulfure de molybdène<sup>47-49</sup>, le sulfure de fer<sup>45</sup>, le sulfure de cuivre seul et le  $\text{LiFePO}_4$ <sup>50,51</sup> obtenus par dépôt électrolytique sur des substrats perforés de silicium. Ainsi, pour le système  $\text{LiFePO}_4 + \text{CuS}$ , une densité de puissance de  $200 \text{ mW.cm}^{-2}$  est atteinte.

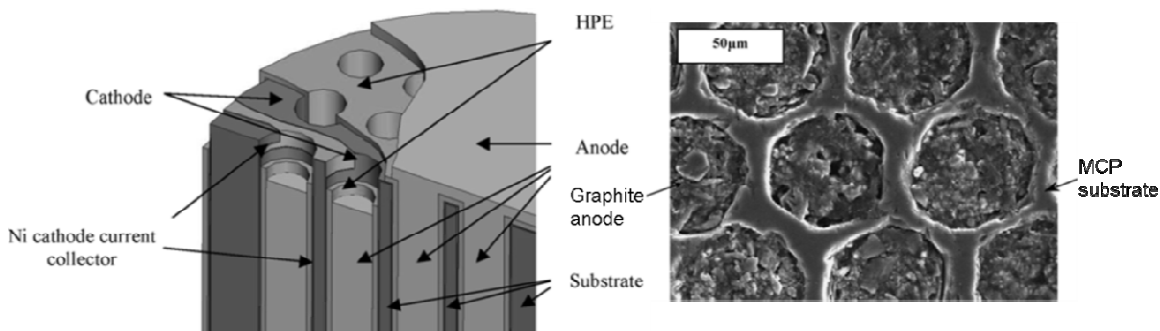


Figure 1.12: a) vue schématique du dispositif tridimensionnel et b) image MEB vue du dessus de la microbatterie complète avec une électrode négative en graphite proposée par P. Nathan et al.<sup>16</sup>

Une architecture en tranche (pouvant aussi être des pores, des piliers) a ensuite été proposée par le groupe de Peter Notten<sup>52,53</sup> (figure 1.13 a)). Un substrat en silicium est structuré et une couche de barrière de diffusion TiN ou TaN est ensuite déposée par dépôt de couche atomique (ALD) pour éviter les alliages substrat-lithium à bas potentiels<sup>54</sup>. Les autres composants sont une électrode négative (Si), un électrolyte solide (LiPON) et une électrode positive ( $\text{LiCoO}_2$ ). A ce jour, une électrode négative en poly-Si a été développée par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), sur un substrat de silicium, structuré avec des procédés de photolithographie et de gravure RIE (fig 1.13b, c, d). Pour un gain théorique de 7, une capacité surfacique de  $250 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$  est obtenue (soit un gain de 5). Cette différence peut s'expliquer par la faible conformité du dépôt (60%) qui limite ensuite la tenue en cyclage de l'électrode (la moitié de la capacité fournie est perdue après 50 cycles)<sup>55</sup>. En 2015, la mise au point d'un

électrolyte solide  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  par dépôt chimique en phase vapeur aux metalorganiques (MOCVD) est démontrée. Les performances électrochimiques de cet électrolyte (conductivité ionique de  $4.10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ ) sont bonnes, cependant, le dépôt reste non conforme ce qui diminue le gain généré par la structuration du substrat<sup>56</sup>.

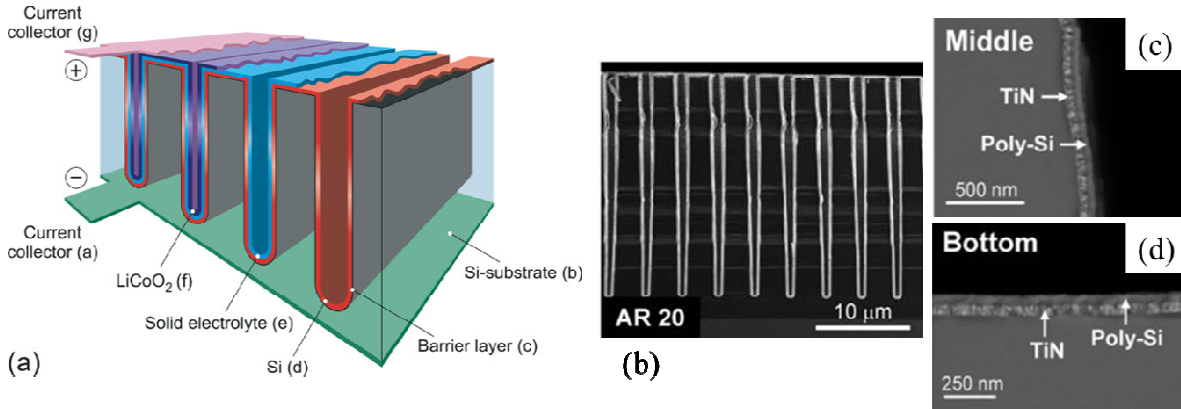


Figure 1.13: a) Schéma de l'empilement en tranche envisagé par P. Notten et al.<sup>55</sup>. b) Images MEB du substrat micro-structuré avec un rapport d'aspect 20 puis c) avec un dépôt TiN (ALD) + Poly-Si (LPCVD) au fond de la tranche d) et au niveau de la paroi..

L'étude évoquée ci-dessus, nous amène donc indubitablement à la question du choix de la technique de dépôt. En effet afin d'observer expérimentalement les gains calculés, il faut que les dépôts soient uniformes, donc de même épaisseur sur les parties planes et conforme, donc de même épaisseur sur les zones structurées. Autrement dit, les dépôts doivent épouser uniformément la forme du substrat texturé. Or, à notre connaissance, il n'existe que deux technique de dépôt le permettant : le dépôt électrolytique<sup>57</sup> et le dépôt par couches atomiques (ALD)<sup>58</sup>. A ce jour, mis à part les polymères qui peuvent être déposés par électropolymérisation, aucun électrolyte n'a été réalisé par dépôt électrolytique. De plus, ce dépôt électrolytique nécessite un substrat électriquement conducteur, il sera donc difficile d'employer cette technique pour réaliser l'empilement complet puisque l'électrolyte est par définition un isolant électrique.

Récemment, inspiré des travaux du groupe de Peter Notten, nous avons utilisé les procédés de microfabrication (photolithographie et gravure du Silicium (procédé Bosch)) avec pour objectif de structurer le substrat de façon à maximiser le facteur d'élargissement, estimé en tenant compte de différents paramètres géométriques (diamètres interne et externe, profondeur, dimensions de motif (tubes, piliers), périmètre) selon la formule suivante :

$$AEF = 1 + \frac{(d_{out} \times p_{out}) + (d_{in} \times p_{in})}{SP^2} \quad (1.9)$$

Avec,  $d_{out}$  et  $d_{in}$  les profondeurs externe et interne respectivement,  $p_{out}$  et  $p_{in}$  les périmètres externe et interne respectivement,  $SP$  la dimension du motif. Des structures de type piliers ( $p_{in} = d_{in} = 0$ ) et tubes ont alors été créées (figure 1.14). Des dépôts de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , puis de Pt (collecteur de

courant) sont ensuite réalisés par ALD. Dans le cadre de la thèse d'Etienne Eustache, après avoir optimisé la structuration du substrat pour un facteur d'élargissement de 30, une électrode négative de TiO<sub>2</sub> anatase a été développée puis déposée de façon conforme par ALD. Le dispositif est alors testé en électrolyte liquide LiTFSI 1M EC:DEC (1:1) et une capacité surfacique de 0.2 mAh.cm<sup>-27</sup> a été mesurée sur des microtubes pour une épaisseur de 150 nm de TiO<sub>2</sub>. Le groupe de Wang et al.<sup>59</sup> obtient une valeur similaire avec un dépôt de 16 nm de TiO<sub>2</sub> sur un réseau de nanofils de Ni. Cependant, contrairement à nous qui pouvons augmenter l'épaisseur de matériau d'électrode, eux sont limités par l'espacement entre leurs structures.

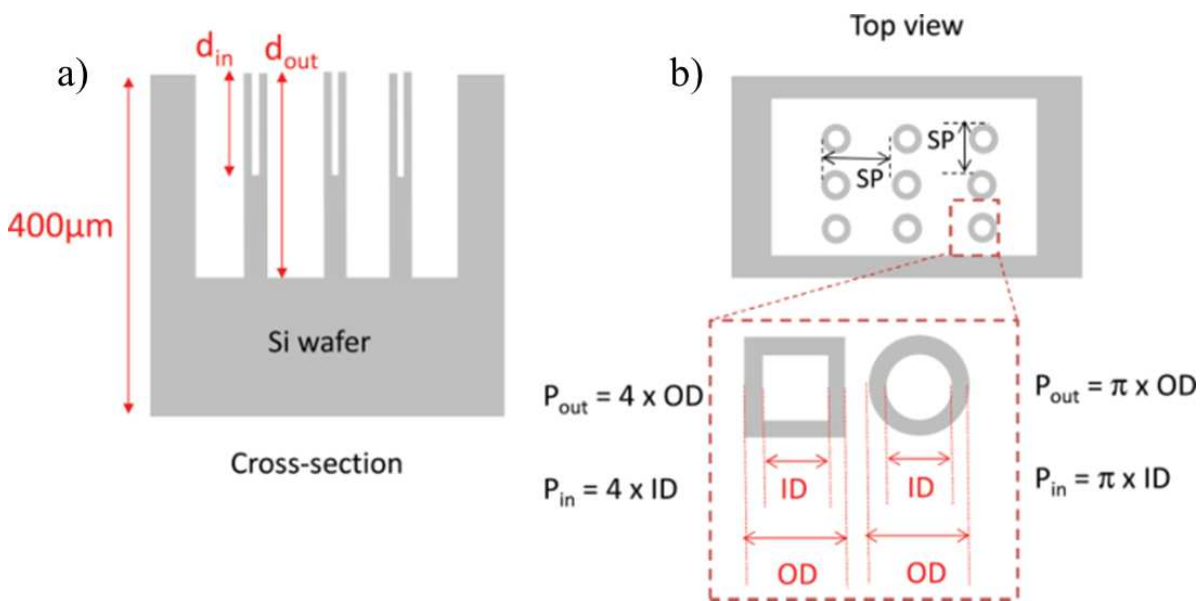


Figure 1.14: Vue schématique d'un microtube de Silicium a) vue en coupe et b) vue de dessus et visualisation des paramètres géométriques. D'après C. Lethien et al.<sup>7</sup>

Cette étude bibliographique met en évidence la complexité du dessin, étant donné que malgré la diversité et la qualité des moyens mis en œuvre de par le monde, à ce jour, aucune microbatterie 3D tout solide n'est réellement fonctionnelle. Pour atteindre l'objectif fixé, qui est de mettre au point une microbatterie capable de fournir une densité d'énergie de 50 mWh.cm<sup>-2</sup>, il est nécessaire de choisir :

- Une configuration tridimensionnelle la plus efficace possible (gain élevé).
- Un moyen de fabriquer l'architecture tridimensionnelle permettant de générer une surface active suffisante pour une empreinte géométrique donnée.
- Une technique d'élaboration des composants de la batterie (électrodes positives et négatives et électrolyte) qui convienne à la topologie choisie.



Au regard de l'analyse qui précède, le bénéfice du 3D n'est plus à démontrer. Cependant, le choix de la configuration tridimensionnelle la plus adaptée est discutable. Le modèle interdigité présente deux inconvénients majeurs : d'une part le vis-à-vis des électrodes divise la capacité par deux et la non uniformité du courant de distribution limite la durée de vie du système. Les performances réalisables sont donc restreintes. D'autre part, l'insertion d'un électrolyte solide semble compliquée d'un point de vue pratique. Le modèle d'empilement de couches successives qui s'affranchi de toutes ces limitations se positionne alors en favori. Pour ce faire, il faut structurer le substrat. Avec pour ambition un transfert industriel, le substrat en silicium s'impose car il est déjà utilisé et usiné dans l'industrie des semi-conducteurs par des procédés de micro-fabrication tels la photolithographie et la gravure. Le design des microstructures doit alors être réfléchi de manière à optimiser le gain de surface. Une fois le substrat structuré, vient le dépôt des couches actives. Pour conserver le gain de surface, les différentes couches doivent être parfaitement conformes. Le dépôt par couches atomiques (ALD) se présente alors comme la technique la plus prometteuse puisque divers matériaux d'électrodes positives et négatives, ainsi que bon nombre d'électrolyte solide ont d'ores et déjà été déposés par cette technique<sup>60</sup>. Un dernier critère, non discuté jusqu'à présent, reste à considérer. Il s'agit du choix des matériaux qui imposent, de par leurs propriétés intrinsèques, les performances de la batterie.

### 3.2 Matériaux développés pour microbatteries 3D

Il existe une grande variété de matériaux d'électrodes qui sont généralement les mêmes que nous utilisons pour les batteries Li-ion. Cependant, les matériaux privilégiés pour les microbatteries 3D sont ceux facilement réalisables en film mince et particulièrement par les techniques de dépôt conforme et possédant (dans le cas des électrodes) des capacités volumiques de choix. Toutefois, l'élaboration sous forme de film mince leur confère quelques spécificités : leur composition peut s'écarter de leur homologue massif et leur structure est souvent moins organisée modifiant sensiblement leurs propriétés électrochimiques.

#### 3.2.1 *Electrode négative*

Le lithium métallique est le matériau le plus couramment utilisé dans les microbatteries planaires pour sa capacité massique théorique élevée ( $204.4 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ) d'une part, et d'autre part, il s'agit de l'élément de la classification périodique le plus réducteur ( $E_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3.05 \text{ V vs ENH}$ ) ce qui permet d'obtenir des tensions de cellule relativement élevées (2.5 à 4.2 V) selon l'application visée. De plus, l'utilisation d'électrolyte solide permet de s'affranchir des problèmes de formation de dendrites responsable de court-circuit et d'emballement thermique rencontrés en électrolyte liquide. Cependant, sa manipulation reste très contraignante car tout contact avec l'air

ambient doit être évité car le lithium réagit violemment avec l'azote et l'eau. De plus, le lithium présente un point de fusion très bas (180°C) ce qui le rend incompatible avec les procédés de soudure utilisés dans la microélectronique, généralement pouvant atteindre 260°C. Pour finir, à ce jour, aucun dépôt ALD ou électrolytique de lithium métallique n'a été reporté. Il paraît donc difficile de l'envisager comme électrode négative.

Le graphite, actuellement utilisé dans les batteries Li-ion commerciales, est l'électrode négative la plus répandue sur le marché, et largement développée pour les microbatteries. Cependant, sa forte porosité rend difficile l'adhésion de tout autre dépôt. Par procédés de photolithographie puis de pyrolyse, il est possible de faire croître des piliers de carbone sur un substrat Si. Cependant sa résistance élevée limite les performances du système.<sup>24</sup>

Les métaux tels que Au, Ag, Sn ou le Si, peuvent également insérer réversiblement du lithium dans leur structure par des mécanismes d'alliage. Au regard du cahier des charges d'un industriel, le silicium fait un très bon candidat pour son faible coût, sa non toxicité et sa forte capacité volumique (833.4  $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ). De plus, son potentiel de travail est proche de celui du carbone graphite (fig 1.15). Cependant, il présente des problèmes d'expansion volumique très important menant à des phénomènes d'irréversibilité et donc à de faibles capacités de rétention.

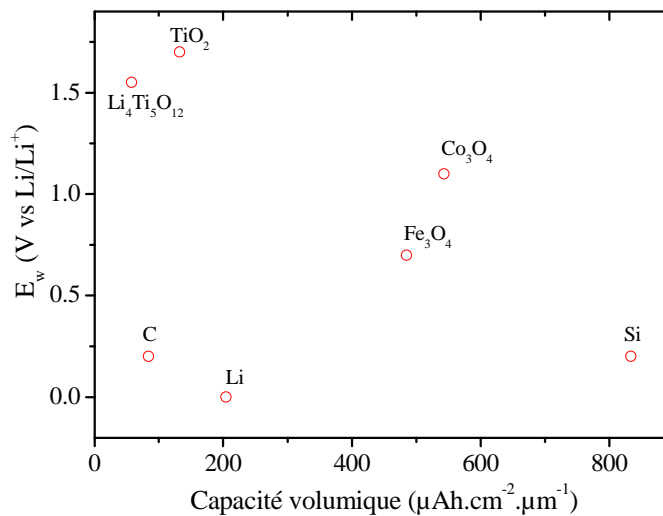
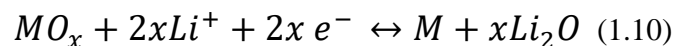


Figure 1.15: Quelques matériaux d'électrode négative représentés en fonction de leur capacité volumique et de leur potentiel de travail.

Un autre type d'électrode négative est celle utilisant un mécanisme de conversion. Il s'agit généralement d'un oxyde ou d'un nitrure qui se convertit en Li<sub>2</sub>O ou Li<sub>3</sub>N via la réaction suivante (dans le cas d'un oxyde) :



Ce type de mécanisme a été rapporté pour des oxydes avec Fe, Ni, Cu ou Co. Dans certains cas, plus de deux atomes de lithium peuvent être stockés.  $\text{Cu}_2\text{Sb}^{40}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4^{39}$  ont pu être synthétisés par dépôt électrolytique et  $\text{Co}_3\text{O}_4^{61}$  par ALD.

Un dernier mécanisme d'intercalation/insertion des ions lithium est possible, utilisant des oxydes avec un métal de transition, les plus connus étant les oxydes de titane ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ).  $\text{TiO}_2$  existe sous plusieurs formes : anatase, rutile, brookite, bronze... Parmi ces structures, l'anatase fournit la meilleure réponse électrochimique avec un potentiel d'insertion de 1.8 V vs ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). Lorsqu'il est synthétisé à l'échelle massive, il peut insérer jusqu'à 0.5 ions lithium dans sa structure. Il en résulte une capacité gravimétrique théorique de  $167 \text{ mAh.g}^{-1}$  ce qui équivaut à une capacité volumique de  $66.0 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  pour un volume de maille  $153 \text{ \AA}$ . A l'échelle nanométrique, ses propriétés électrochimiques sont exacerbées et jusqu'à un atome de lithium peut être inséré ce qui produit une capacité volumique de  $132.0 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-162}$ . Peu coûteux, non toxique, avec des propriétés électrochimiques moyennes mais connues et stables, l'anatase est une électrode négative de choix. De plus, les films minces de  $\text{TiO}_2$  sont assez faciles à déposer par des techniques permettant l'obtention de dépôts conformes telles que l'ALD<sup>63</sup> ou le dépôt électrolytique<sup>64</sup>. C'est donc l'électrode négative que nous avons retenue pour démontrer la faisabilité de notre concept tridimensionnel.

### 3.2.2 L'électrolyte solide

Malgré leur faible conductivité ionique, les électrolytes solides présentent de nombreux avantages par rapport à leurs homologues liquides ; pas de risque de fuite, une grande stabilité thermique ainsi qu'une fenêtre de stabilité électrochimique allant jusqu'à 5.5 V vs ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). Les électrolytes polymères gélifiés ou secs offrent une bonne alternative pour l'élaboration de films minces avec une conductivité ionique de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  et sont réalisables par des techniques de dépôt électrolytique notamment par électropolymérisation<sup>65-67</sup>. Cependant, toujours dans l'objectif de démontrer la faisabilité de notre concept tridimensionnel, l'étude portera sur des électrolytes inorganiques, dont l'élaboration est envisageable par ALD. Si leur conductivité ionique est plus faible (de l'ordre de  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ), elle ne limitera pas le transport des ions lithium grâce à la fine épaisseur du film (de l'ordre de quelques nanomètres).

On distingue trois grandes familles d'électrolytes solides inorganiques pour batteries Li-ion : les conducteurs ioniques cristallins, conducteurs-isolants Li-ion composites et les verres de lithium. Bon nombre d'entre eux ont été développés par ALD. Dans la première catégorie, on retrouve notamment le nitrure de lithium  $\text{Li}_3\text{N}^{68}$  qui se décompose malheureusement à bas potentiel<sup>69</sup> et les composés de types  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$  (LLTO) qui présentent de bonnes conductivités ioniques de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , mais sont instables au contact du lithium (oxydation du titane en  $\text{Ti}^{4+}$ )<sup>70</sup>. Les électrolytes composites, basés sur l'alumine, font partie de la deuxième catégorie dans

laquelle nous pouvons citer  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ <sup>71</sup> et  $\text{LiAl}_x\text{O}_y$ <sup>72</sup> qui présentent cependant une faible conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ . Une dernière catégorie, beaucoup plus développée, des verres de lithium, parmi lesquels  $\text{LiNbO}_3$ <sup>73</sup> et  $\text{LiTaO}_3$ <sup>74</sup> est à considérer. Cependant leur conductivité reste faible ( $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ ).  $\text{LiAl}_x\text{Si}_y\text{O}_4$ <sup>75</sup> et  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ <sup>76,77</sup> présentent une meilleure conductivité ( $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ) et sont plus répandus pour leur relative facilité de synthèse. Notamment, le  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  est à la base du LiPON que nous retrouvons actuellement dans les microbatteries commerciales. Les groupes de G. Rubloff<sup>78</sup> et M. Karppinen<sup>79</sup> ont réussi à élaborer du LiPON par ALD, seulement sa conductivité ionique reste inférieure à celle du LiPON couramment déposé par pulvérisation cathodique RF<sup>80</sup>. Cet électrolyte à l'avantage d'être facilement déposé par pulvérisation cathodique avec une structure amorphe et compacte, limitant les risques de court-circuit, notamment au regard de l'épaisseur déposée ( $1.4 \mu\text{m}$ ) et avec une conductivité ionique de  $3.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . Le tableau 1.2 regroupe les différents électrolytes élaborés par ALD.

Références	Composé	Précurseurs	Conductivité ionique ( $\text{S.cm}^{-1}$ )
Ostreg <sup>68</sup>	$\text{Li}_3\text{N}$	$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{NH}_3$	-
Aaltonen <sup>70</sup>	$\text{LiLaTiO}_3$	$\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu})$ , $\text{TiCl}_4$ et $\text{La}(\text{thd})_3$	-
Aaltonen <sup>71</sup>	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu}) + \text{TMA}$	-
Comstock <sup>72</sup>	$\text{LiAlO}_2$	$\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu}) + \text{TMA}$	-
Ostreg <sup>73</sup>	$\text{LiNbO}_3$	$\text{LiHMDS} + \text{Nb}(\text{Oet})_5$	-
Liu <sup>74</sup>	$\text{LiTaO}_3$	$\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu}) + \text{Ta}(\text{Oet})_5$	$2.10^{-8}$
Perng <sup>75</sup>	$\text{LiAl}_x\text{Si}_y\text{O}_4$	$\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu}) + \text{TMA} + \text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	$10^{-7} - 10^{-9}$
Hamalainen <sup>76</sup>	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu}) + \text{TMPO}$	-
Wang <sup>77</sup>	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu}) + \text{TMPO}$	$3.10^{-8}$
Kozen <sup>78</sup>	LiPON	$\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu}) + \text{TMPO} + \text{N}_2$ plasma	$10^{-7}$
Nisula <sup>79</sup>		$\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu}) + \text{DEPA}$	$7.10^{-7}$

Tableau 1-3 : Electrolytes solides réalisés par ALD

### 3.2.3 Electrode positive

La plupart des matériaux d'électrode positive en couche mince dérivent des matériaux massifs déjà reconnus pour leurs bonnes performances électrochimiques. En 1983, Kudo et al. rapporte la première microbatterie au lithium constituée de  $\text{TiS}_2$  comme électrode positive et  $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$  en tant qu'électrolyte solide<sup>20</sup>. Parmi les matériaux d'électrode positive, on distingue deux catégories (matériaux chargés et déchargés) et trois grands types de structure (structure lamellaire, de type spinelle et olivine), les plus connus sont représentés figure 1.16. Il s'agit généralement d'oxyde de métaux de transition. Les matériaux chargés (non lithiés) possèdent une structure lamellaire. Les plus connus et développés en films minces aussi bien pour des dispositifs plans que tridimensionnels sont  $\text{MoS}_2$ <sup>48</sup>,  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>81,82</sup>. Quelques matériaux déchargés (lithiés) possèdent également cette structure  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \dots$ ). Le plus développé est l'oxyde de cobalt, couramment utilisé dans les batteries commerciales, qui possède une tension de travail de 4.1 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  et une capacité volumique théorique de  $136.3 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , mais en pratique, seul 50 % de la capacité est réversible<sup>83</sup>. Il est cependant aisément élaboré en films minces par pulvérisation cathodique<sup>84-86</sup>, ablation laser<sup>87</sup> et ALD<sup>88</sup>.

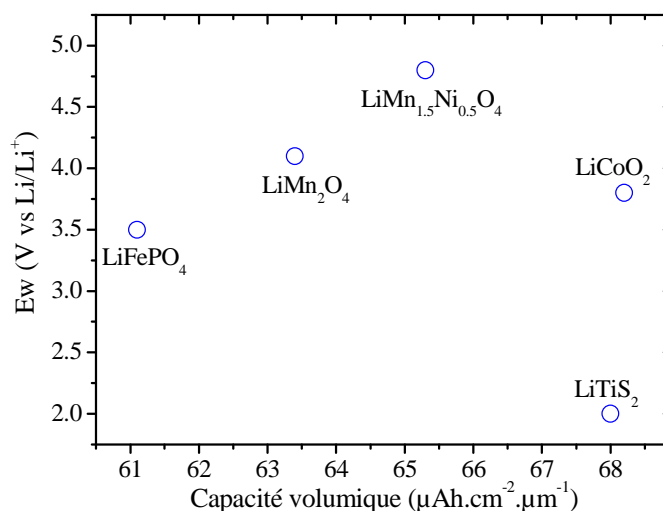


Figure 1.16: Principaux matériaux d'électrodes positives représentés en fonction de leur capacité volumique et de leur tension de travail.

Un autre type de matériaux concerne les composés à base de phosphate :  $\text{LiMPO}_4$  ( $M : \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \dots$ ). Ils possèdent une structure de type olivine. Le plus connu est  $\text{LiFePO}_4$  qui a une tension de travail de 3.5 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  et une capacité volumétrique de  $64.0 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ . Il peut être élaboré en couches minces par pulvérisation cathodique<sup>89</sup> et ablation laser<sup>90</sup>. Cependant un seul essai a été rapporté par ALD par le groupe de HelmerFjellvag<sup>91,92</sup>. Pour du  $\text{FePO}_4$ , ils ont

atteint une capacité de volumique de  $52.5 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , à 5C (1C équivaut à une heure de charge et une heure de décharge).

Les matériaux de type spinelle représentent la troisième grande famille structurale. Il s'agit de matériaux de type  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Mn, Ni, Fe, Co, Cr, \dots}$ )<sup>93</sup>. Le composé de base est  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , qui possède une tension de travail de 4.1 V vs  $\text{Li/Li}^+$  et une capacité volumique de  $63.4 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ . Cependant, l'inconvénient principal de ce composé, est la dismutation de  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  lors de l'utilisation d'électrolytes (réactions avec les solvants organiques et les sels fluorés) liquides, ainsi que l'effet Jahn-Teller (élongation de la liaison M-O selon la direction c) apparaissant lors de l'insertion/extraction du lithium, menant à de faibles capacités de rétention. Une solution consiste à substituer une partie du manganèse par un autre métal M ( $M = \text{Ni, Cr, Fe, Co, Al, Cu}$ )<sup>94-98</sup>. Le composé le plus étudié est  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (LMNO), électrode de choix pour sa non toxicité, sa tension de travail élevée (4.8 V vs  $\text{Li/Li}^+$ ) procurant des tensions de cellule plus importante ce qui accroît la puissance ainsi que la densité d'énergie de la batterie. Sa capacité volumique est de  $65.4 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour une masse volumique de  $4.45 \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ce matériau, fait l'objet du chapitre 4.

### Le spinelle $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ comme électrode positive

Le spinelle  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  peut cristalliser dans deux groupes d'espace selon les conditions de synthèse  $Fd-3m$  (spinelle désordonnée) ou  $P4_332$  (spinelle ordonné). Les deux structures tridimensionnelles sont représentées figure 1.17. Le spinelle désordonné (fig 1.17 a-c) peut être décrit comme une alternance de plan successifs d'octaèdres (Mn/Ni) (encadré rouge) et d'octaèdres (Mn/Ni)/tétraèdres (Li) mixte (encadré noir) interconnectés par des sommets de tétraèdre (fig 1.17 a)). Les plans d'octaèdres (fig 1.17 b)) consistent en des hexagones d'octaèdres interconnectés par un octaèdre. Ces derniers sont reliés par un partage d'arête. Les plans mixtes (fig 1.17 c)) consistent en un réseau d'octaèdres reliés chacun à six tétraèdres, dont les sommets sont alternativement orientés vers le plan d'octaèdres supérieur ou inférieur, par les sommets. Dans le cas du spinelle ordonné, les sites octaédriques occupés par les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  sont distingués (fig 1.17 d)). Dans le plan d'octaèdres (fig 1.17 e)) on peut distinguer une alternance de lignes d'octaèdres occupés par  $1/4, 1/2, 1/4, 0 \text{Ni}^{2+}$ . Dans le plan d'octaèdres/tétraèdres mixte (fig 1.17f)), on distingue une alternance de ligne d'octaèdres uniquement occupés par des ions  $\text{Mn}^{4+}$  et où un octaèdre sur deux est occupé par  $\text{Ni}^{2+}$ . La distinction entre les deux groupes d'espace en diffraction des rayons X (avec une source du cuivre) n'ai pas aisée à cause du faible contraste chimique entre le Mn et Ni, mais devient très claire en utilisant la spectroscopie Raman (fig 1.18)

1.

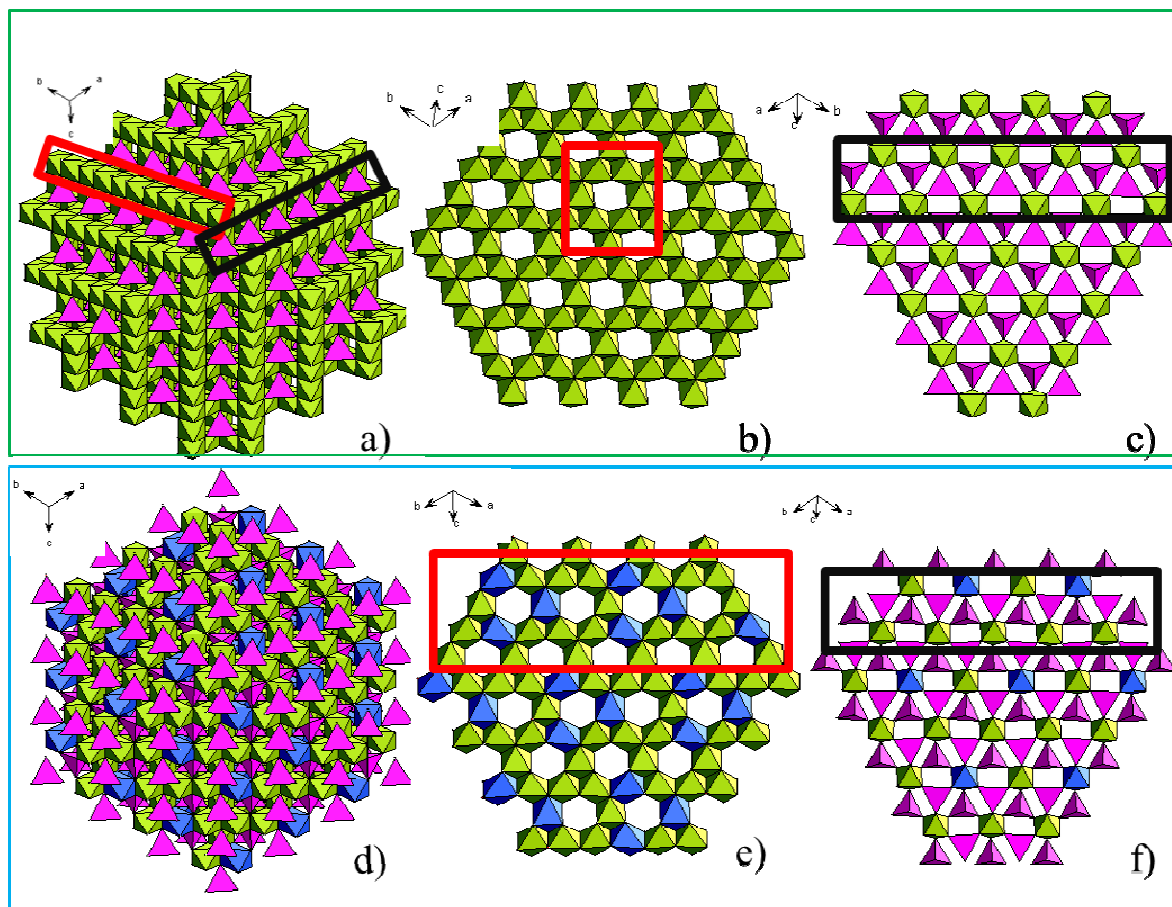


Figure 1.17: Représentation schématique des deux structures de type spinelle : (a-c encadré vert Li en rose, Mn/Ni en vert) désordonné et (d-f encadré bleu Li en rose, Mn en vert et Ni en bleu) ordonné. Pour les deux structures : une projection selon la direction (111) (a et d), un zoom sur un plan orthogonal (b et e), un zoom sur un plan mixte tétraèdre et orthogonal (c et f) sont présentés.

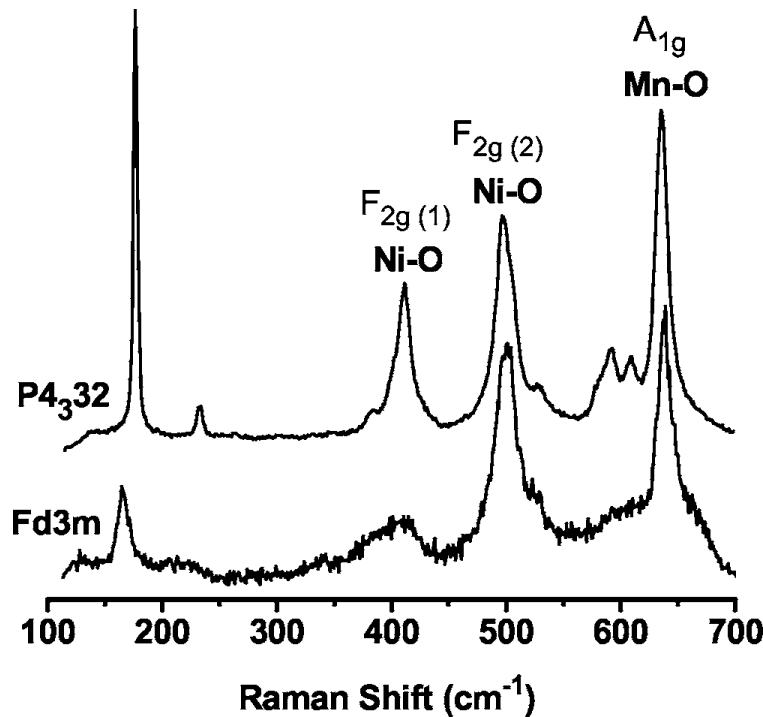
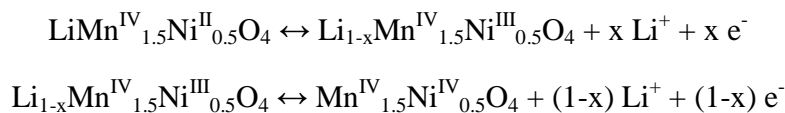


Figure 1.18: Spectres Raman du LMNO cristallisé dans les groupes d'espace Fd-3m (spinel désordonné) et P4<sub>3</sub>32 (spinel ordonné). D'après M. Kunduraci et al.<sup>1</sup>

La tension de travail du LMNO est de 4.75 V par rapport au lithium. La plupart des synthèses se font à haute température ce qui induit généralement une sous stœchiométrie en oxygène ( $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ ) conduisant à la phase désordonnée<sup>99</sup>. Le degré d'oxydation du manganèse devient donc mixte  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  afin de préserver la neutralité de la structure. Cela se traduit d'un point de vue électrochimique par l'apparition d'un pic aux alentours de 4.0 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  correspondant au couple  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , non visible dans le cas du spinelle ordonné (P4<sub>3</sub>32). Dans la région 4.7 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , le mécanisme d'insertion/extraction du lithium est différent selon la structure. En effet, deux pics d'oxydation 4.74 et 4.77 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  pour un seul pic de réduction à 4.69 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  sont à noter dans le cas du spinelle ordonné (ce qui montre que la réaction n'est pas totalement réversible) pour deux pics de d'oxydation à 4.69 et 4.76 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  et deux pics de réductions à 4.72 et 4.66 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  dans le cas du spinelle désordonné (figure 1.19). Ces pics correspondent aux réactions suivantes :





On note également une capacité gravimétrique plus élevée en faveur du spinelle désordonné. Elle est théoriquement de  $147 \text{ mAh.g}^{-1}$  soit  $65.4 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  pour une masse volumique de  $4.45 \text{ g.cm}^{-3}$ .

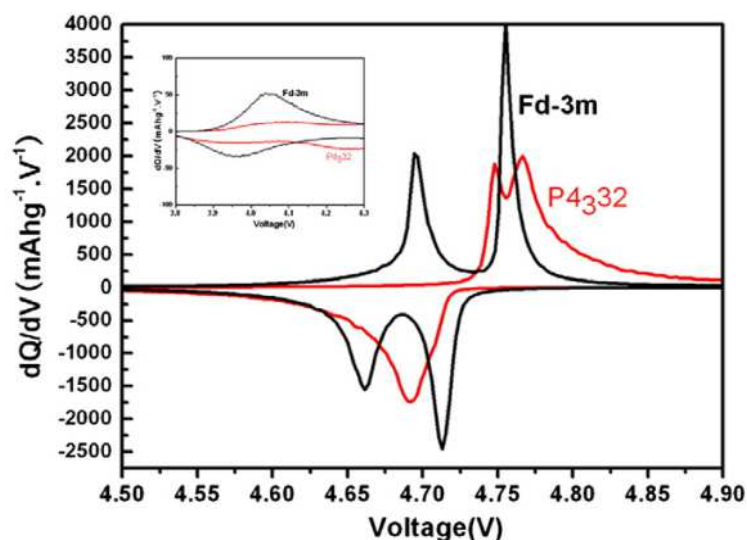


Figure 1.19: Courbes différentielles extraites des cycles de charge-décharge. D'après L. Wang et al.<sup>100</sup>

## 4 - Mon projet de thèse

Ma thèse a pour objectif, dans un premier temps de mettre au point une microbatterie 3D tout solide par dépôt de couches atomiques (ALD), puis, dans un second temps, de mettre en place un dispositif de caractérisation structurale en fonctionnement.

Pour le développement, de la microbatterie 3D, mon projet s'inscrit dans le prolongement des travaux d'Etienne Eustach<sup>7,101</sup> qui a démontré les bénéfices de la structuration du substrat par des procédés de microfabrication, obtenant des facteurs d'élargissement de 30 pour des microtubes et optimisé des dépôts conforme de  $\text{TiO}_2$  anatase par ALD. La structuration du substrat est optimisée dans le cadre de la thèse de Jérémy Freixas, qui après optimisation obtient un facteur d'élargissement de 80. Il est ensuite nécessaire d'élaborer un matériau d'électrolyte puis d'électrode positive par ALD. L'électrolyte solide le plus répandu étant le LiPON, le  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  a été sélectionné dans un premier temps et fera l'objet de la première partie de ce travail. Le matériau d'électrode positive choisi est le  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (LMNO). L'étude est dans un premier temps réalisée sur un système plan par pulvérisation cathodique RF, de manière à établir une référence et de prendre de l'expérience sur le matériau pour ensuite le développer par ALD sur substrat tridimensionnel. La deuxième partie de ce travail, sera dédiée à cette étude.

L'élaboration d'un dispositif de suivi *in situ/operando* a été amorcé et les premiers résultats seront présentés dans une troisième partie.





---

## **Chapitre 2 : Elaboration et caractérisations de couches minces sur substrat planaire et structuré**

---

Toutes les techniques de dépôt ainsi que les techniques de caractérisation de matériau utilisées dans le cadre de cette thèse sont sommairement décrites dans ce chapitre. Le but est de donner une idée du fonctionnement de chacune d'entre elle.

## 2.1 Structuration du substrat

Largement utilisés dans l'industrie, les procédés de micro-fabrication<sup>102</sup> du substrat de silicium sont bien maîtrisés tout particulièrement à l'Institut d'Electronique, de Micro-électronique, et de Nanotechnologie (IEMN). Ainsi, des procédés de photolithographie puis de gravure sèche plasma (DeepReactive Ion Etching DRIE) sont utilisés pour structurer le substrat<sup>6,7</sup>. En effet, la première étape (étape de photolithographie) consiste à déposer une résine suffisamment épaisse sur un wafer de silicium. Le wafer est alors insolé sous UV à travers les motifs d'un photomasque puis trempé dans un développeur de façon à obtenir les motifs. Une fois les motifs de résine révélés, le wafer est gravé par DRIE en utilisant un procédé Bosch. Il se décompose en deux étapes ; à savoir une étape de gravure suivi d'une étape de passivation que le répète jusqu'à l'obtention de la profondeur de gravure voulue. La résine restante ainsi que le polymère déposé sur le flanc des structures lors du procédé Bosch sont ensuite éliminés. De cette manière, afin d'augmenter la surface disponible, des piliers, des tubes ou des doubles tubes peuvent être fabriqués comme le montre les images MEB figure 2.1a-c).

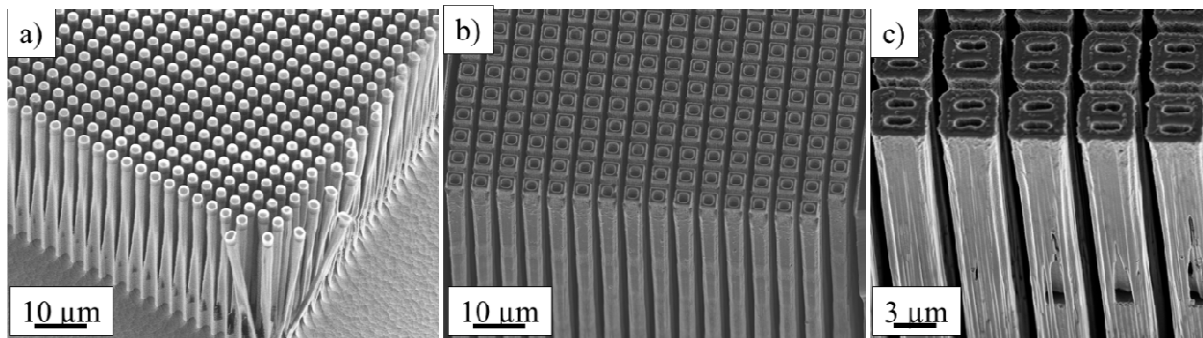


Figure 2.1: Image MEB des différents types de structure que nous sommes capables d'élaborer a) des piliers b) des tubes et c) des doubles tubes.

Une fois le substrat structuré, une première couche isolante d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est déposée par ALD. Les précurseurs utilisés sont le tri-méthyle d'aluminium (TMA) et l'eau. Afin de rendre conducteur ces structures 3D avant de recevoir les matériaux actifs, un collecteur de courant (platine) est ensuite déposé par ALD également avec le bâti Beneq TFS 200 à partir des précurseurs tri-méthyle de méthyle cyclopentadiényle de platine ( $\text{MeCpPtMe}_3$ ) et eau.

## 2.2 Elaboration de couches minces

Il existe trois grandes techniques d'élaboration de couches minces. Les dépôts par voies chimiques (sol-gel, dépôt électrolytique, spray pyrolyse ou encore ESD (Electrostatic Spray deposition), moins adaptées à l'environnement de la microélectronique que les techniques de

dépôt sous vide qui constituent les deux autres grandes familles, à savoir la CVD (Chemical vapordeposition) et la PVD (Physical vapordeposition).

### 2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

#### 2.2.1.1 CVD thermique

La technique de dépôt CVD la plus communément utilisée est la CVD thermique. Elle consiste à mettre en contact un composé volatil (précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz. Une ou plusieurs réactions chimiques sont alors provoquées donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits doivent être gazeux afin d'être évacués hors du réacteur. Le mécanisme de dépôt CVD (très proche de celui de l'ALD détaillé ci-après) peut se décomposer en cinq phases :

- Transport des espèces réactives gazeuses vers le substrat
- Adsorption de ces réactifs sur la surface
- Réaction en phase adsorbée et croissance du film
- Désorption des produits secondaires volatils
- Transport et évacuation des produits gazeux
- 

La création du dépôt ne peut se faire que dans des conditions thermodynamiques permettant la réaction. L'énergie nécessaire à la réaction doit être apportée sous forme thermique. L'inconvénient lié à la CVD thermique, est que les températures nécessaires à la réalisation des dépôts sont de l'ordre de 700 à 1000°C souvent supérieures à la température maximale que peut supporter le substrat. Afin de réduire la température de synthèse, il faut soit utiliser des précurseurs plus réactifs à basse température, soit changer de source d'énergie. Ainsi sont apparus plusieurs dérivées de la CVD, à savoir, la MOCVD (CVD à partir de précurseurs organométalliques), LPCVD (CVD à basse pression), la PECVD (CVD assistée par plasma), ou l'ALD (Atomic Layer deposition). Cette dernière méthode est d'un grand intérêt pour la réalisation de microbatteries 3D pour sa capacité à réaliser des dépôts conformes (c'est-à-dire de même épaisseur quel que soit l'angle d'arrivée des précurseurs sur la surface à couvrir (cf schéma 1.6 chapitre 1)).

#### 2.2.1.2 ALD (Atomic Layer Deposition)

A la différence des autres techniques de dépôts chimiques en phase vapeur, lors d'un dépôt par couches atomiques (ALD)<sup>103</sup>, les précurseurs sont introduits dans le réacteur séparément par séquence. En effet, un cycle ALD peut se décomposer en quatre temps :

- Une dose du précurseur A est envoyée dans le réacteur. L'espèce volatile réagit par chimisorption avec les sites disponibles sur la surface à revêtir. Lorsque tous les sites ont réagi, on dit que la réaction est à saturation ou qu'elle est autolimitante (Fig 2.2.a).
- Une séquence de purge suit alors. Seul le gaz porteur est envoyé afin d'évacuer les sous-produits formés lors de la réaction précédente (Fig 2.2.b).
- Une dose du précurseur B est alors envoyée dans le réacteur. Comme pour le 1<sup>er</sup> précurseur, l'espèce réagit avec les sites disponibles jusqu'à saturation (Fig 2.2.c).
- Une séquence de purge suit alors pour évacuer les sous-produits (Fig 2.2.d).

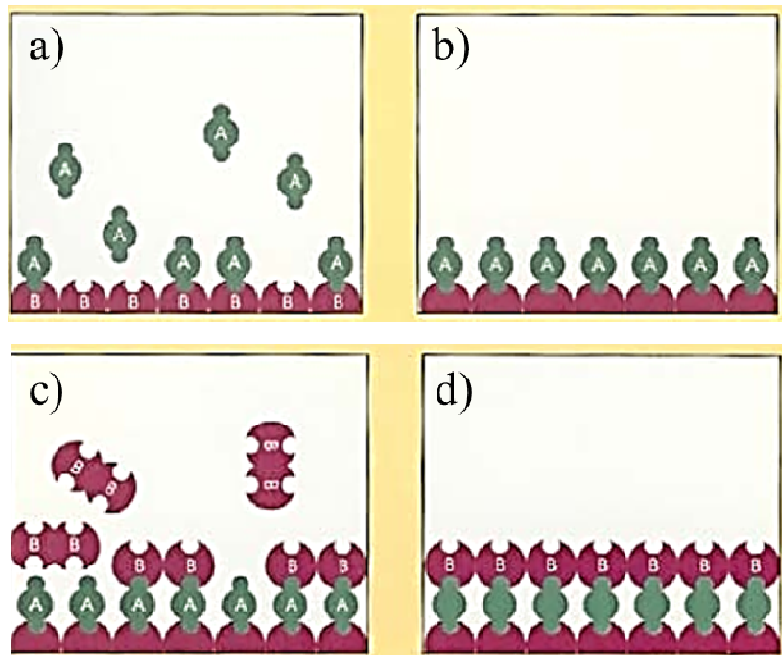


Figure 2.2: Schéma d'un cycle ALD: a) pulse du précurseur A, b) purge, c) pulse du précurseur B, d) purge. D'après J. Becker.<sup>104</sup>

L'épaisseur du dépôt est contrôlée par le nombre de cycles, elle ne dépend pas des flux de gaz réactif et de leur durée comme c'est le cas pour un dépôt CVD thermique. Les vitesses de dépôt sont cependant très faible (<1 nm/cycle). Le caractère autolimitant de chaque séquence assure un mode de croissance couche par couche ce qui produit des films minces continus, denses et surtout conformes, quelle que soit la forme de la surface du substrat à couvrir et particulièrement pour les structures à rapport d'aspect (rapport de la profondeur des structures sur leur espacement) élevé. La température du réacteur est généralement inférieure à 300°C car elle doit être inférieure à la température de décomposition des précurseurs. Elle doit cependant être suffisamment élevée pour assurer l'apport énergétique suffisant de façon à permettre thermodynamiquement la réaction du précurseur sur la surface du substrat. Cette gamme de température est appelée fenêtre ALD.



Les précurseurs peuvent être liquides, solides ou gazeux. Dans le cas où ils sont solides, il est nécessaire de les chauffer pour qu'ils atteignent leur pression de vapeur saturante, de manière à ce qu'ils puissent être transportés, lors de l'injection de la dose, par le gaz porteur.

Dans le cadre de cette thèse, deux bâtis ALD ont été utilisés avec l'argon comme gaz porteur : un réacteur Beneq TFS 200 pour les dépôts de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt et  $\text{TiO}_2$ . Le  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , qui fera l'objet du chapitre 3 a été développé sur un Picosun R200. Ce dernier bâti est exclusivement dédié au développement de composés lithiés. Une photographie du bâti Picosun R200 est proposée figure 2.3. On peut y distinguer les différents éléments qui constituent un bâti d'ALD, à savoir : des réservoirs de précurseurs, le réacteur en tant que tel, un sas d'introduction du substrat ainsi qu'une interface de contrôle grâce à laquelle tous les paramètres ALD peuvent être contrôlée (températures des précurseurs et du réacteur, séquence de dépôt (temps de pulses et de purges des différents précurseurs), les flux de gaz dans les différentes lignes et le nombre de cycles).

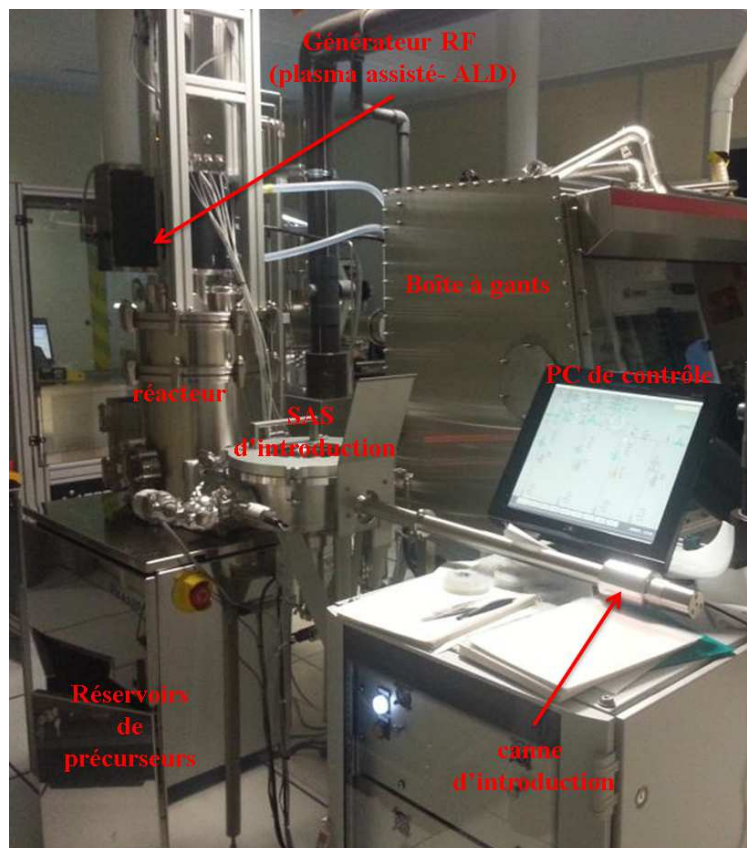


Figure 2.3: Photographie du bâti ALD Picosun R200.

### 2.2.2 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

#### 2.2.2.1 Généralités sur les dépôts PVD

Les techniques de dépôt en phase vapeur (PVD) nécessitent toutes un vide secondaire ( $10^{-7}$  mbar), alors qu'un vide primaire ( $10^{-2}$  mbar) suffit pour les dépôts par CVD.

Les techniques de dépôt PVD peuvent être scindées en deux catégories :

- Les dépôts par évaporation consistent à chauffer, dans une enceinte sous vide, un matériau dans un creuset jusqu'à évaporation. Les atomes qui constituent la vapeur vont alors se condenser sur un substrat placé en regard du creuset. Il est possible d'ajouter un gaz réactif qui réagit avec la vapeur et change la composition chimique du dépôt. Il existe plusieurs techniques de dépôt par évaporation, dont l'évaporation thermique, évaporation par faisceau d'électrons (e-beamevaporation) et évaporation par faisceau d'électrons assisté par plasma (plasma assisted e-beamevaporation).
- Les dépôts par pulvérisation consistent à bombarder une cible avec des particules énergétiques, des ions argon (pulvérisation cathodique), ou un faisceau laser (ablation laser), afin d'en éjecter les atomes. Ces atomes pulvérisés viennent ensuite se condenser sur la surface du substrat placé en regard de cette cible pour former une couche mince. Il existe de nombreuses techniques de pulvérisation dont les pulvérisations cathodiques magnétron radio fréquence (RF), à courant direct (DC), à courant direct pulsé (DC pulsé). Si on ajoute un gaz qui participe à la réaction comme  $O_2$  ou  $N_2$ , on parle de pulvérisation réactive.

Pour la synthèse de matériaux d'électrode positive, qui souffre d'une conductivité électronique très faible, les techniques de pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence (pulvé RF) et d'ablation laser sont alors souvent privilégiées. Cependant, à l'échelle du wafer (pour nous des wafer de trois pouces), les dépôts par pulvé RF sont plus uniformes grâce aux plus grandes distances cibles-substrat. C'est donc la technique de dépôt que nous avons utilisée pour l'optimisation de l'électrode positive  $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$  afin d'enrichir nos connaissances sur ce matériau avant de le développer par ALD dans l'objectif de réaliser une microbatterie tridimensionnelle complète.

### 2.2.2.2 Pulvérisation cathodique magnétron RF

Comme dit dans le paragraphe précédent, lors de la pulvérisation, la première étape consiste à produire les particules énergétiques qui vont aller bombarder la cible. Un des moyens d'y parvenir consiste à créer un plasma, c'est-à-dire d'initier et d'entretenir une décharge luminescente en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes (la cible constituant la cathode) dans un faible flux d'argon. Les premiers électrons libres contenus dans le gaz, provenant de l'ionisation par les rayons ultraviolets ambiants, sont alors accélérés. Dans le cas de la pulvérisation RF<sup>105</sup>, le champ électrique appliqué est couplé à la capacité d'un générateur RF haute fréquence (13.56 MHz) ce qui crée une polarisation négative de la cible qui va, de ce fait, attirer les ions accélérés. Ils vont ensuite percuter des atomes ou des molécules à la surface de la cible qui est positionnée sur la cathode du dispositif. L'impact des ions sur la cible provoque

l'éjection d'atomes ou de molécules de la cible. Il est également à l'origine de l'émission d'électrons secondaires qui contribuent à l'entretien du plasma. Lors de l'impact, les ions du plasma se neutralisent. La cible récupère les électrons manquants par l'intermédiaire du circuit extérieur et ne développe donc pas de charge positive à sa surface (un schéma de principe est donné figure 2.4).

La plupart des bâtis sont équipés d'un système magnétron. Il s'agit d'un aimant placé sous la cible qui engendre un champ magnétique parallèle à celle-ci. Cela permet de concentrer les électrons au voisinage de la cible et donc d'augmenter le taux d'ionisation du gaz et donc le rendement de pulvérisation (rapport du nombre d'atomes éjectés de la cible par le nombre d'atomes qui la bombardent).

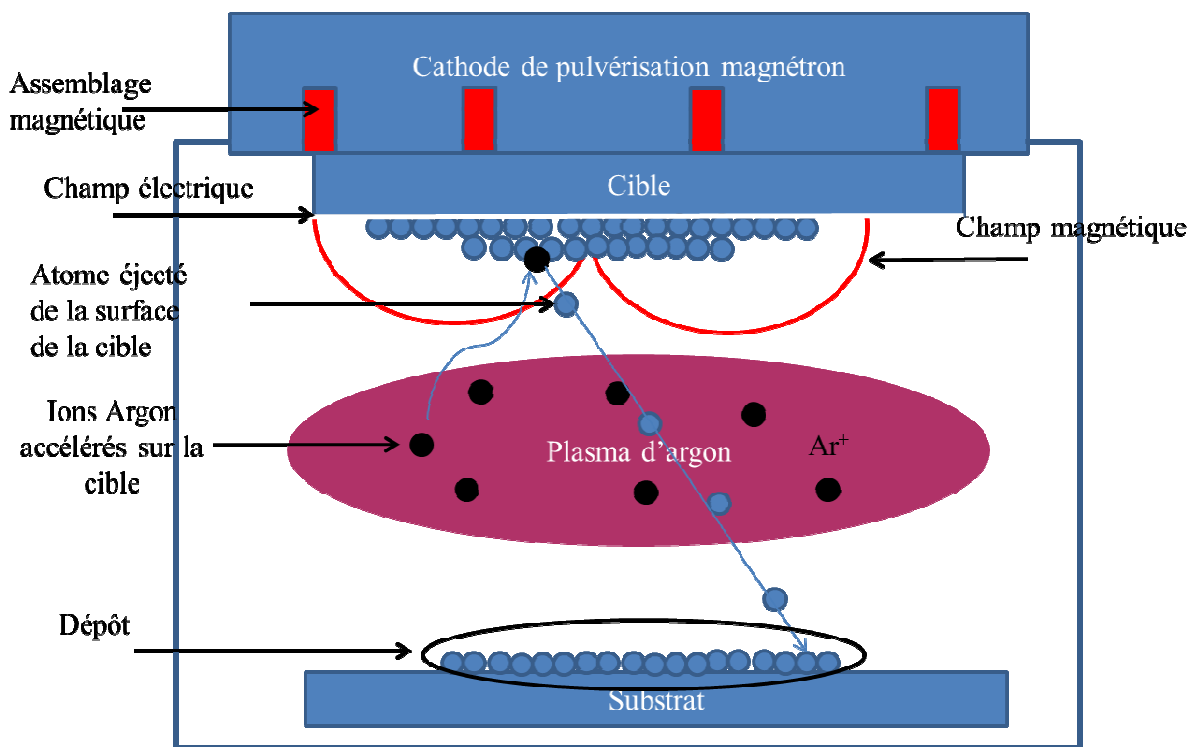


Figure 2.4: Schéma du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique RF.

Les dépôts PVD sont directs ; ils sont donc uniformes sur des substrats plans mais la technique est peu adaptée pour des substrats structurés. La pulvérisation RF réalise des dépôts avec une vitesse de croissance de l'ordre de  $10 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Tous nos dépôts ont été réalisés sur un bâti Alliance Concept CT200. Comme le montre le schéma du principe de fonctionnement, lors d'un dépôt plusieurs paramètres sont donc à prendre en considération, comme la pression dans la chambre de dépôt, le flux d'Argon, la puissance

fournie par le générateur RF et la température du substrat (qu'il est possible de chauffer jusqu'à 900°C). Le chapitre 4 discutera de l'influence des différents paramètres sur le dépôt.

## 2.3. Techniques de caractérisations des couches minces

Au cours de cette thèse, de nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées. Nous les avons réparties en trois catégories, à savoir, les caractérisations morphologiques, structurales et électrochimiques.

### 2.3.1 Caractérisations morphologiques

#### 2.3.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'imagerie MEB est utilisée pour analyser la microstructure des dépôts ainsi que l'épaisseur des différentes couches. Un MEB est constitué d'un canon à électrons, d'une colonne électronique, d'une chambre sous vide dans laquelle l'échantillon est inséré et d'un détecteur d'électrons secondaires connecté à une interface informatique qui reconstitue l'image. Un faisceau d'électrons est dirigé sur l'échantillon et l'interaction du faisceau d'électrons avec la matière produit des électrons secondaires recueillis par le détecteur.

Le MEB utilisé dans cette étude est un Zeiss Ultra 55 sous une tension d'accélération de 5KV pour le  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  et de 2 KV pour le  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  et une distance de travail de 3 mm. Les dépôts réalisés sur wafer de Si (100) sont clivés afin d'être imagés en vue en tranche.

#### 2.3.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La technique AFM est basée sur l'interaction entre les atomes de l'apex d'une pointe positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible et les atomes constituant la surface de l'échantillon à analyser. L'analyse des flexions du micro-levier permet de remonter au parcours de la pointe et donc à la topologie de la surface de la zone balayée. Elle permet d'analyser une zone allant de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$  et de mesurer des forces allant jusqu'au pico newton.

Dans le cadre de cette thèse, les analyses ont été menées par Charlène Brillard à L'IEMN, sur un AFM dimension ICON, équipé d'un levier Tap300-Al, Mikromasch. Les images sont obtenues en mode Tapping et Peak force Tapping (beaucoup plus précise que le Tapping) sur des zones de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ , avec une résolution de 256 pixels à une fréquence de 1Hz et  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  avec une résolution de 512 pixels à une fréquence de 0.5 Hz. Avec ces paramètres d'imagerie, il est possible d'obtenir, une image topographique, une vue 3D et les rugosités RMS normalisées par rapport à la surface couverte.

### 2.3.1.3 Mesure des contraintes résiduelles dans le film par la méthode de la courbure

Les contraintes résiduelles, dans un film mince, sont représentées par un tenseur d'ordre 2 à 9 composantes où par convention, les directions x et y sont celles dans le plan du film et z la normale à la surface du film. Dans l'hypothèse d'une contrainte biaxiale et à symétrie de révolution dans le film, les conditions d'équilibre mécanique permettent de réduire le tenseur d'ordre 2 à 2 composantes égales.

Dans ces conditions, lorsque l'épaisseur du film est très inférieure à celle du substrat, on peut appliquer la formule de Stoney simplifiée :

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) (1)$$

Où  $R_0$  est le rayon de courbure du substrat avant dépôt,  $R$  le rayon de courbure du substrat après dépôt,  $t_f$  l'épaisseur du film déposé,  $t_s$  l'épaisseur du substrat,  $E_s$  le module d'Young du substrat et  $\nu_s$  son coefficient de Poisson. Pour les substrats de Si monocristallin (100) utilisés,  $E_s = 131$  GPa,  $\nu_s = 0.27$  et  $t_s = 380 \mu\text{m}$ .

Par convention, la contrainte biaxiale dans une couche d'oxyde en compression sur un wafer de silicium est exprimée par une valeur négative. Ainsi pour  $\sigma < 0$ , on parlera de contrainte en compression, et pour  $\sigma > 0$ , on parlera de contrainte en tension.

Le rayon de courbure est calculé à partir d'une mesure au profilomètre optique le long d'un diamètre du wafer 3 pouces.

### 2.3.1.4 Spectroscopie d'émission optique par couplage inductif (ICP-OES)

Afin d'identifier la stœchiométrie du matériau déposé, aussi bien pour LMNO que pour  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , des analyses de spectroscopie d'émission optique par couplage inductif ICP-OES ont alors été réalisées au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) avec le professeur Gabriel Billon. Une étape antérieure à l'analyse appelée minéralisation en voie humide, consiste à dissoudre le dépôt dans un acide. Pour nos matériaux, l'eau régale (2/3 HCl + 1/3  $\text{HNO}_3$ ) a été sélectionnée. Après nettoyage des tubes, les dépôts à analyser sont introduits dans 3 mL de mélange et chauffé à  $110^\circ\text{C}$  pendant 24h. Une fois le dépôt dissout, on laisse le mélange s'évaporer jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une goutte que l'on dilue ensuite dans de l'eau déionisée. La solution obtenue est alors prête pour l'analyse.

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon. Les atomes des différents éléments sont alors excités, et émettent des photons lors de leur retour à l'état fondamental. Chaque photon émis possède une énergie (donc une longueur d'onde) caractéristique de chaque élément.

Ensuite, une courbe d'étalonnage est réalisée pour chacun des éléments à doser avec une référence. Les longueurs d'ondes d'émission utilisées sont 460.289 nm pour le Lithium, 213.618 nm pour le Phosphore, 259.372 nm pour le Manganèse et 221.348 nm pour le Nickel. La lumière émise par l'élément recherché est détectée et située sur la courbe d'étalonnage pré établie, ce qui permet de remonter à sa concentration.

### 2.3.2 Caractérisations structurales

#### 2.3.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

##### 2.3.2.1.1 Principe de la DRX

Pour toutes les couches réalisées lors de cette thèse, la structure cristalline a été étudiée par DRX. Cette technique consiste à envoyer des rayons X possédant une certaine longueur d'onde  $\lambda_0$ , sur l'échantillon. Lorsque les RX rencontrent un atome, ils sont absorbés par celui-ci ce qui provoque l'éjection d'un électron dans les couches électroniques profondes. Afin de retourner à son état fondamental, un électron des couches supérieures est transféré dans les couches profondes, ce qui crée des oscillations et provoque la ré-émission d'un RX. La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions constituent le phénomène de diffraction des rayons X.

Lorsque le matériau est polycristallin, il est composé d'une multitude de grains, eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , comme décrit figure 2.5. Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2)$$

où n est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, du même ordre de grandeur que les distances sondées, et  $\theta$  est l'angle d'incidence dans le cas où la normale aux plans diffractants est confondue avec la normale à la surface de l'échantillon c'est-à-dire en géométrie dite  $\theta$ - $2\theta$  ou diffraction symétrique.

Lors de la mesure, le détecteur enregistre l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$ . Lorsque pour un angle de diffraction les interférences sont constructives, un pic d'intensité va être enregistré.



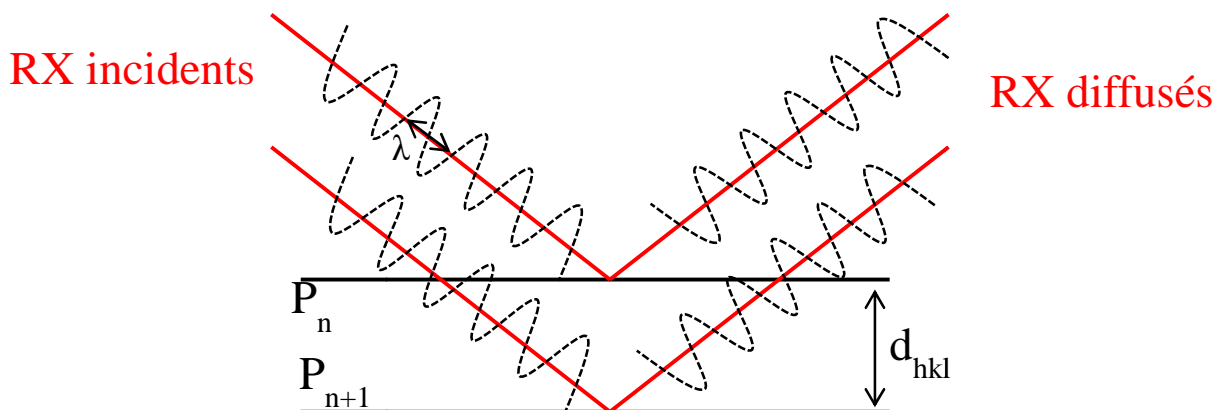


Figure 2.5: Schéma du principe de la diffraction des RX par des plans atomiques équidistants.

### 2.3.2.1.2 Instrumentation

Toutes les mesures DRX ont été réalisées à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS). Comme le montre la photographie fig 2.6a, le diffractomètre utilisé pour toutes les mesures DRX au cours de cette thèse est un Rigaku-Smartlab équipé d'une anode tournante d'une puissance de 9KW, de 6 degrés de liberté (figure 2.6b) (la source de RX se déplace selon l'axe  $\omega$ , le porte échantillon peut se déplacer selon l'axe Z,  $\Phi$  et  $\varphi$ , et le détecteur selon l'axe  $2\theta$  ou  $2\theta\chi$ ) et d'une source de Cuivre  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ .

Cet équipement est idéal pour l'étude de couches minces car une multitude de configurations est possible pour obtenir diverses informations de plus que l'identification de phase, telles que l'orientation et la mosaïcité des films.

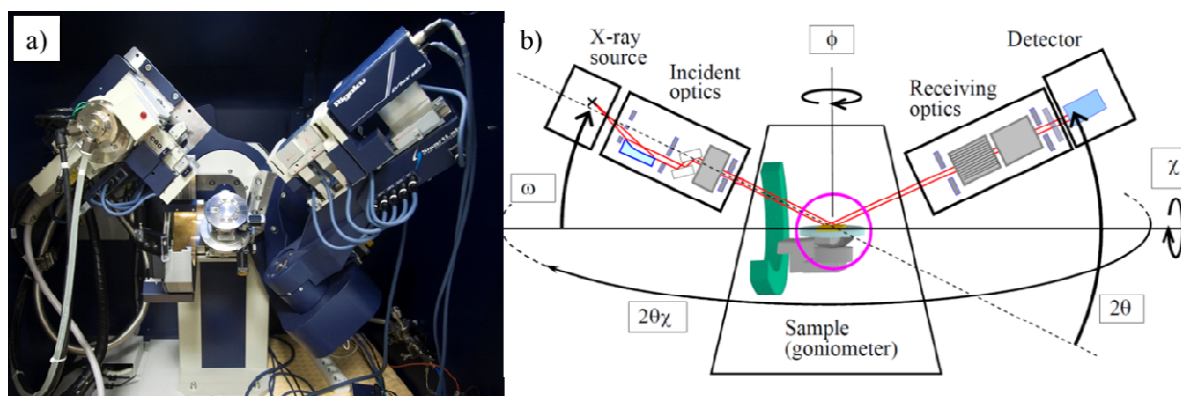


Figure 2.6: a) Photographie du RigakuSmartlab utilisée lors de cette thèse. b) Schéma des 6 axes selon lesquels la source RX, le porte échantillon ou le détecteur peuvent se déplacer. D'après T. Endo et al.<sup>106</sup>

### 2.3.2.1.3 Analyse DRX d'une couche mince

Les dépôts réalisés au cours de cette thèse vont d'une dizaine de nm pour le  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  à  $1\mu\text{m}$  pour le LMNO. Le substrat utilisé est le silicium (100) et lorsque des tests électrochimiques sont planifiés, une couche isolante d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , puis un collecteur de courant Pt sont déposés en amont.

Lors de l'analyse DRX d'une couche mince<sup>107</sup>, la première mesure consiste à vérifier la présence ou non d'une orientation préférentielle. Afin de s'affranchir des raies « parasites » de l'anode de cuivre ( $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta}$ ) et du filament en tungstène ( $L_{\alpha}$ ), qui complique l'interprétation du diffractogramme, un monochromateur de Germanium (220) à 2 lames (afin de corriger la faible divergence du faisceau) a été utilisé. Il s'agit d'une configuration pour faire de la DRX haute résolution (HRDRX). Si elle est très précise, en revanche, il faut compter 1h ou 2h par mesure selon la plage angulaire car le signal enregistré est faible de par la finesse du faisceau parallèle et la présence des monochromateurs. Pour permettre l'observation de raies fortes (celles du substrat) et de raies faibles (celles du matériau couche mince), il est nécessaire d'afficher les diffractogrammes en échelle logarithmique.

Les diffractogrammes (fig2.7 a) et b)) montrent l'intérêt de l'utilisation de la HRDRX par rapport à la DRX conventionnelle sur un substrat Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Pt. Aucune raie parasite n'est présente en dehors de la  $\lambda/2$  du Si sur le diffractogramme haute résolution. Seules les réflexions (100) du Si (fiche pdf (00-027-1402)) à  $69.132^\circ$ , et (111) du Pt (refpdf (01-087-0646)) à  $39.797^\circ$  sont visibles. Le silicium est donc orienté selon la direction (100) et le Pt selon la direction (111).



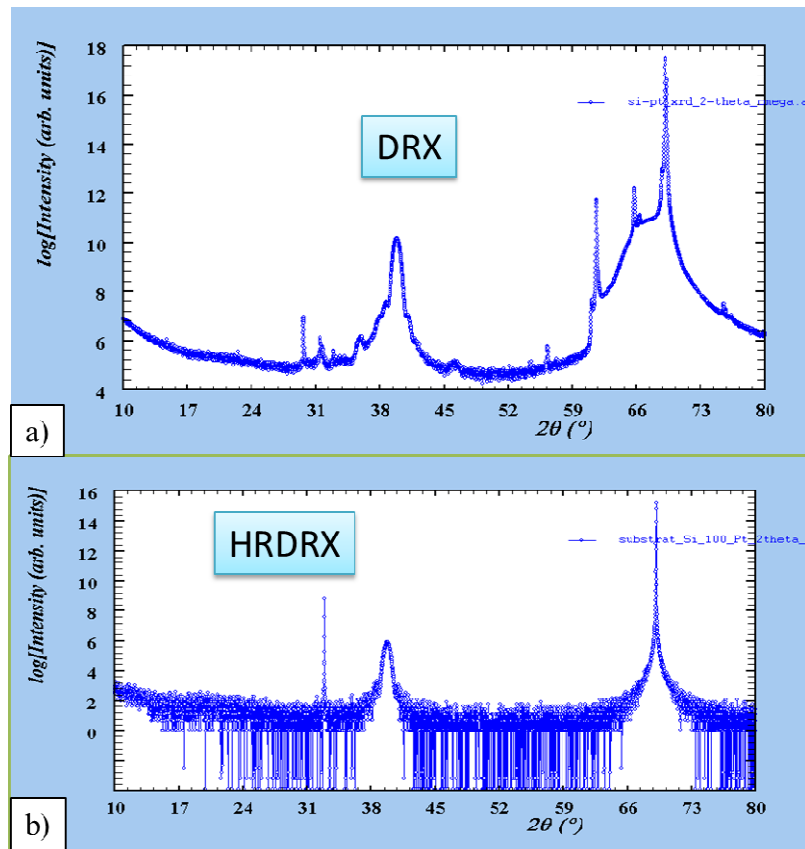


Figure 2.7: Intérêt de l'utilisation de la configuration DRX ou HRDRX. Diffractogrammes du substrat (Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt) obtenu a) en DRX et b) en HRDRX.

Etant donné que l'épaisseur du substrat (380  $\mu\text{m}$ ) est beaucoup plus importante que celle du matériau déposé (30 nm pour le Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et 400 nm pour LMNO), si le matériau est polycristallin, il est préférable de repasser en géométrie Bragg-Brentano qui va fournir une intensité de signal beaucoup plus importante et les scans sont enregistrés en 15 min. Cependant, pour 1) éviter d'endommager le détecteur, 2) favoriser la visibilité du signal due au matériau, il faut créer un décalage de façon à ce que l'angle incident ne soit plus égal au double de l'angle diffracté. Comme le montre le schéma a fig 2.8 pour un matériau parfaitement orienté, lorsque les rayons incidents et diffractés sont symétriques, la loi de Bragg est vérifiée pour les plans (100) et un pic est observé à 69.132°. Si le rayon incident est légèrement décalé, les plans (100) ne sont plus perpendiculaires à la surface et ne rencontrent pas le rayon incident et le rayon diffracté (schéma c). Le pic à 69.132° n'est donc plus observé (fig 8b). Comme nous pourrons le constater dans les chapitres 3 et 4, les matériaux étudiés au cours de cette thèse ne sont pas épitaxiés. Cette dernière configuration sera donc celle privilégiée.

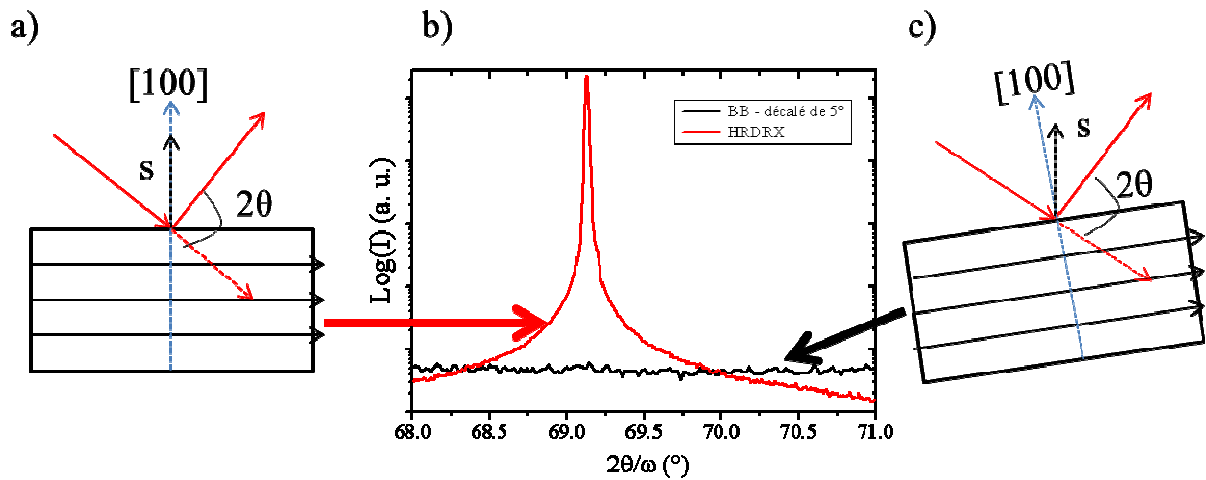


Figure 2.8: a) Schéma géométrie  $\theta$ - $2\theta$  b) Diffractogrammes montrant l'influence du décalage sur le pic du Si c) Schéma du décalage.

Pour savoir de combien de degrés le décalage doit être fait, il convient d'étudier la mosaïcité du substrat et du platine. La mosaïcité qualifie l'arrangement des cristallites les unes à côté des autres. Comme le montre les schémas figure 2.9, plus la mosaïcité est élevée, moins les cristallites sont ordonnées.

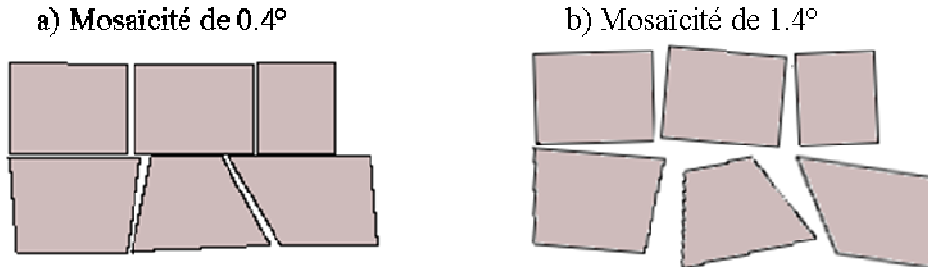


Figure 2.9: Schéma illustrant la mosaïcité.

Une façon de mesurer la mosaïcité consiste à réaliser une « rockingcurve », c'est-à-dire un  $\omega$  scan autour de la position du pic de Bragg. Donc, pour le silicium, on fixe l'angle  $2\theta$  à  $69.132^\circ$  ( $\omega = 34.566^\circ$ ) et on réalise un  $\omega$  scan entre  $34$  et  $35^\circ$ . Plus la largeur à mi-hauteur du pic est faible, moins il y a de mosaïcité dans la couche. Les « rockingcurve (RC) » du silicium (100) et du platine (111) sont tracées figure 2.10. On observe une large différence de largeur à mi-hauteur et donc de mosaïcité entre les deux ( $0.01^\circ$  pour le silicium et  $4^\circ$  pour le platine), ce qui explique pourquoi lorsqu'on décale de  $5^\circ$  lors des mesures DRX le pic du silicium est absent et le pic du platine présent.

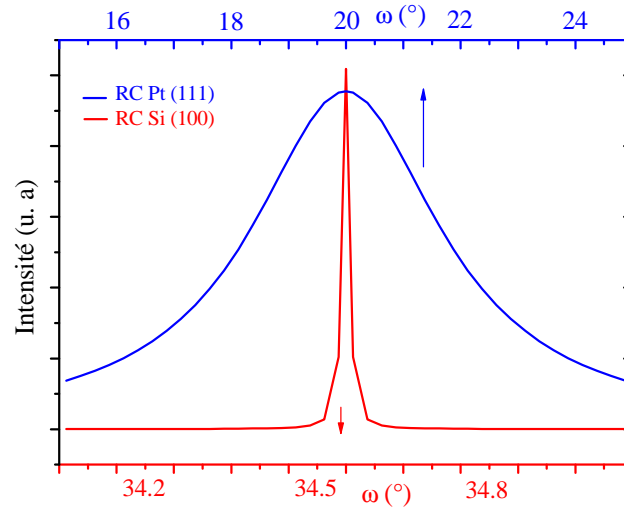


Figure 2.10: "Rocking Curve" du silicium (100) et du platine (111)

Ainsi, dans ce compromis, qualité de mesure (absence de raies parasites et orientation des couches), intensité du signal et temps d'acquisition, trois configurations différentes ont été utilisées pour l'analyse des films minces de LMNO :

- La configuration HRDRX (décrite ci-dessus) en faisceau parallèle avec l'utilisation de monochromateurs. Scans  $2\theta/\omega$ .
- La configuration PBDRX (DRX en faisceau parallèle), sans l'utilisation de monochromateurs ce qui permet de conserver une bonne intensité du signal. Scans  $2\theta/\omega$  avec une géométrie décalée de quelques degrés pour atténuer le signal du substrat. Par rapport à la configuration haute résolution, le temps d'acquisition est également réduit à 30 min.
- La configuration Bragg-Brentano qui utilise un faisceau divergent sur l'échantillon, ce qui permet de balayer une plus grande surface de l'échantillon. Le signal obtenu est donc beaucoup plus intense et le temps d'acquisition est de 15 min. Scans  $2\theta/\omega$  avec une géométrie décalée de quelques degrés. Un filtre  $K_\beta$  est ajouté.

Pour le  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , d'épaisseur très faible (10 à 60 nm), la diffraction des rayons X appliquée en configuration Bragg-Brentano avec un scan  $2\theta/\omega$ , n'est pas adaptée aux couches minces (quelques nm) car le signal enregistré provient principalement du substrat et non de la couche que l'on souhaite analyser. Une solution consiste à fixer l'angle d'incidence à une très faible valeur ( $<1.5$ ), on parle alors d'incidence rasante (Grazing Incidence X-Ray Diffraction : GIXRD). Cette configuration, consiste à fixer l'angle d'incidence à une valeur légèrement au-dessus de l'angle critique pour éviter la réflexion totale et d'enregistrer un  $2\theta$  scan (seul le détecteur se déplace). Le faible angle d'incidence limite la profondeur de pénétration des RX et par conséquent, le signal enregistré provient principalement de la couche à analyser. De plus, à angles faibles la zone irradiée est plus importante ce qui maximise la quantité de matière prise en compte. Le faisceau

de rayons X atteint donc le dépôt avec une faible incidence allant de 0.4 à 1.5° et couvre alors une surface plus importante. L'intérêt de l'utilisation de la diffraction en incidence rasante est illustré figure 2.11.

Pour chacune des mesures effectuées par DRX, que ce soit pour l'étude du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou pour l'étude du LMNO, la configuration utilisée a été optimisée de façon à obtenir le meilleur compromis entre le temps d'acquisition et le signal exploitable.

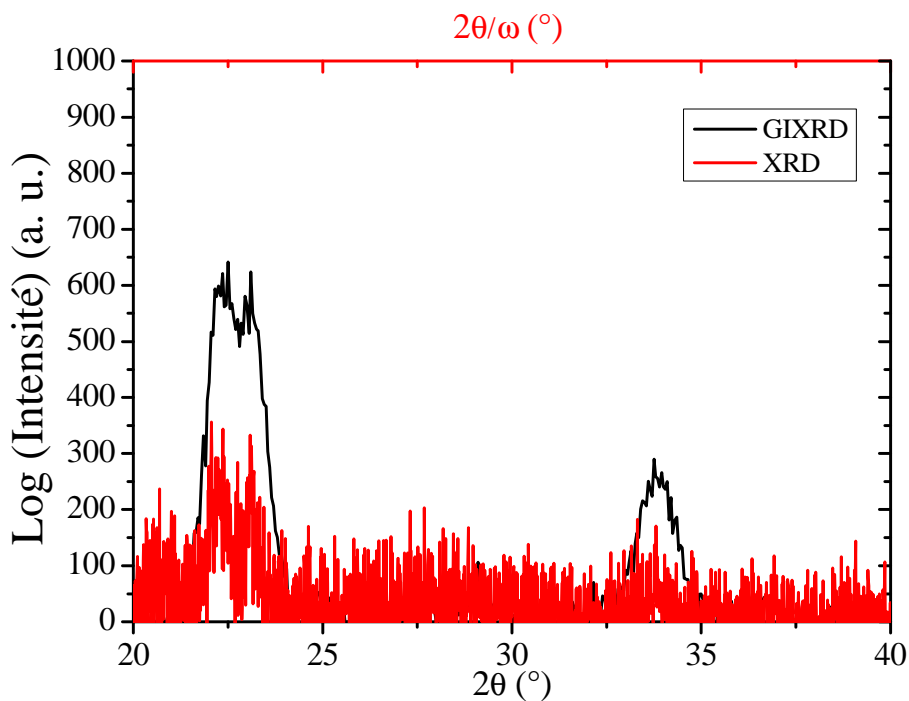


Figure 2.11: Comparaison GIXRD/PBXRd avec des temps de scan similaire.

#### 2.3.2.1.4 Calcul de taille de cristallite

La taille de cristallite  $T$  des couches a été déterminée de deux façons avec le logiciel Winplotr.

- Utilisation de la formule de Scherrer

$$T = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3)$$

Où  $T$  est la taille de cristallite,  $k$  la correction de la largeur à mi-hauteur ( $\beta$ ) souvent prise égale à 1,  $\lambda$  la longueur d'onde de l'onde incidente ( $\text{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$ ) et  $\theta$  la moitié de l'angle de déviation (position du pic).

- Utilisation de la méthode de Hagner-Wagner-Langford (HWL)

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{T} \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (4)$$

Avec  $\beta^* = \frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda}$  et  $d^* = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}$

Où  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur,  $\theta$  est la moitié de l'angle de déviation (position du pic),  $\lambda$  la longueur d'onde de l'onde incidente, T la taille de cristallite et  $\varepsilon$  correspond à la distorsion dans le film.

### 2.3.2.2 Réflectivité des rayons X (XRR)

La réflectivité des rayons X<sup>108</sup> permet d'obtenir des informations quantitatives sur l'épaisseur, la densité et la rugosité aux interfaces des films minces. Une mesure de réflectivité consiste à diriger un faisceau incident de rayons X sur la surface de l'échantillon à un angle d'incidence  $\theta$  et à recueillir l'intensité réfléchie spéculairement, comme l'indique la figure 2.12.

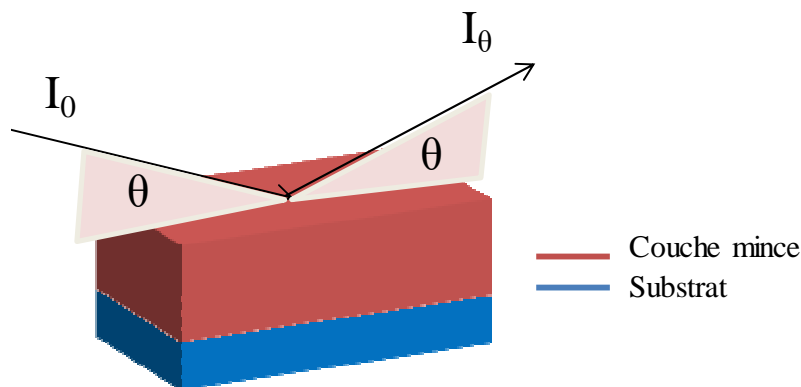


Figure 2.12: Schéma de principe de la XRR.

La réflectivité d'un matériau est alors le rapport de l'intensité réfléchie spéculairement par un matériau plan sur l'intensité du faisceau incident :

$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_0}$$

Le chemin optique d'un rayon X est représenté sur schéma 2.13. A la surface de l'échantillon, le rayon passe de l'air, à un milieu d'indice n supérieur à l'indice de l'air. Une partie du rayon est réfléchi, l'autre est réfractée. Or pour un angle d'incidence  $\theta$  inférieur à un angle limite, qu'on appellera angle critique  $\theta_c$ , le rayon ne pourra pas être réfracté. La réflexion sera alors totale. L'angle critique de réflexion totale  $\theta_c$  d'une surface s'exprime en fonction de l'indice de réfraction n.

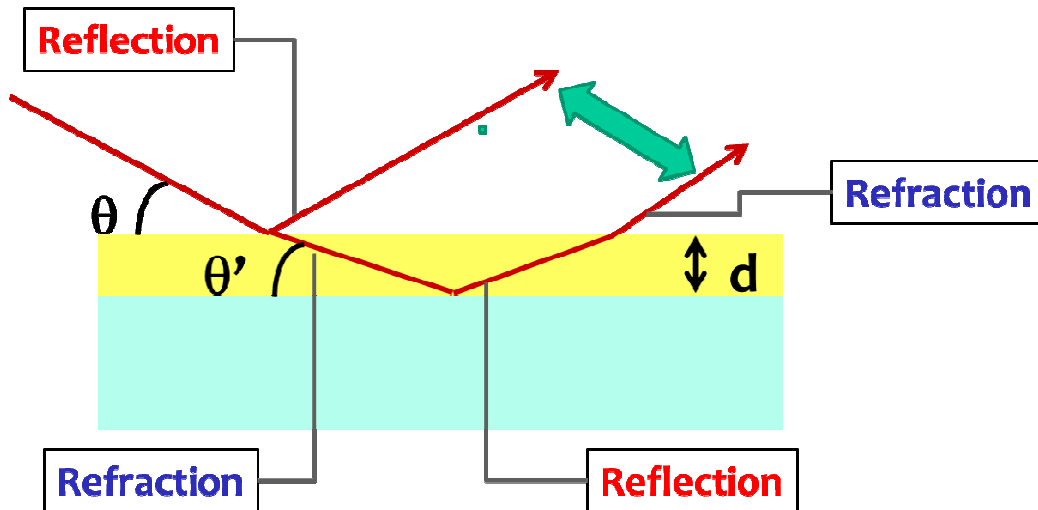


Figure 2.13: Chemin optique d'un rayon X pénétrant dans l'échantillon.

La XRR est une technique d'interférométrie. Pour obtenir un signal non nul, les interférences doivent être constructives (fig 2.13), ce qui signifie que la différence de marche du faisceau de rayons X doit être multiple de  $m\lambda$ , où m est l'ordre de réflexion. En effet, les rayons X sont partiellement réfléchis et réfractés. La différence de marche du faisceau est fonction de l'épaisseur de la couche de matériau (d) de l'indice de réfraction du matériau (n) des angles incidents ( $\theta$ ) et réfractés ( $\theta'$ ). Elle s'exprime de la manière suivante :

$$m\lambda = 2d \left( \frac{n}{\sin \theta'} - \frac{\cos \theta}{\tan \theta'} \right) \quad (5)$$

La loi de Bragg que l'on dérive en utilisant la relation ci-dessus et celle liant l'indice de réfraction à l'angle critique donne :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 m^2}{4d^2} + \sin^2 \theta_c \quad (6)$$

Une courbe de réflectivité classique est constituée de 3 éléments :

- A  $\theta < \theta_c$ , un plateau de réflexion totale
- A  $\theta = \theta_c$ , une forte chute de la réflectivité

- A  $\theta > \theta_c$ , une décroissance en  $1/\theta^4$  (une décroissance supérieure est un indicateur de rugosité de surface) sous forme d'oscillations dont la période est fonction de l'épaisseur.

En pratique, au préalable d'une mesure, il est important d'effectuer un alignement précautionneux de la surface qui influe énormément sur la qualité des données enregistrée (en cas de mauvais alignement, une absence de signal ou une rugosité non due à la couche peut être enregistrée). L'alignement se fait en deux phases :

- Phase 1 (commune à toutes les configurations) : réglage de la hauteur de l'échantillon (Z scan (fig 2.14a)) et alignement de la surface qui doit être parfaitement horizontale : « Rockingcurve » (fig 2.14 b)). L'échantillon doit couper le faisceau à la moitié de son intensité et sa surface être parallèle au faisceau (fig 2.14c).

- Phase 2 (spécifique à la réflectivité) : Alignement de la surface de l'échantillon (inclinaison de l'échantillon parallèlement au faisceau de manière à ce que l'angle incident soit égale à l'angle réfléchi ( $\theta = \omega$ ) ( $\theta$  scan (fig 2.15a)) et perpendiculairement au faisceau ( $\chi$  scan (2.15b))) de façon à centrer le goniomètre.

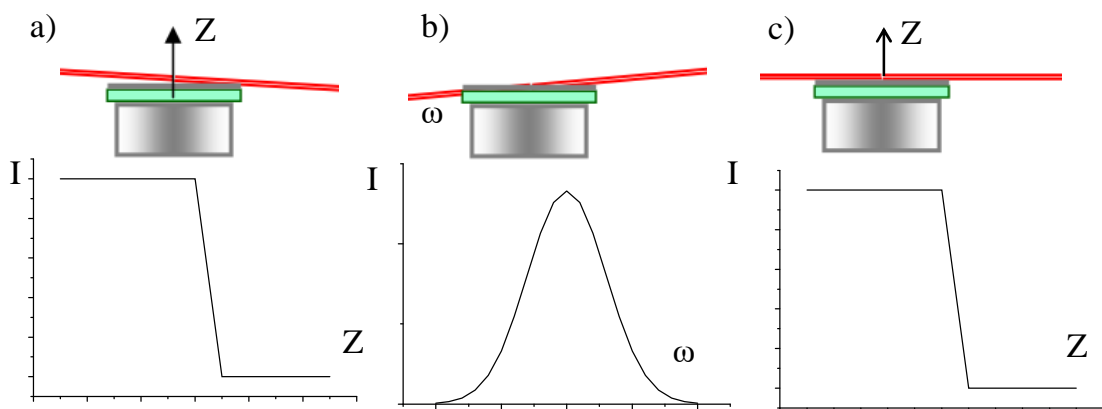


Figure 2.14: Condition d'alignement de l'échantillon. a) Z scan : réglage de la hauteur, b) «rockingcurve»: surface de l'échantillon parallèle au faisceau, c) échantillon + faisceau après l'alignement de l'échantillon.

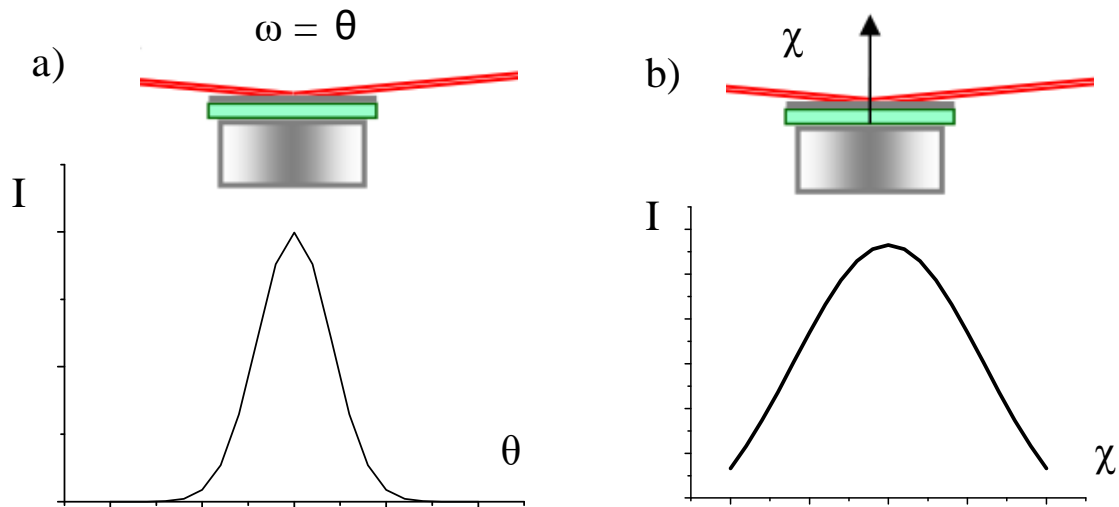


Figure 2.15: Alignement de la surface de l'échantillon. a)  $\theta$  scan : angle incident égale à angle réfléchi égale à la moitié de l'angle de diffusion. b)  $\chi$  scan : alignement axial et centrage du goniomètre.

### 2.3.2.3 Faisceau ionique focalisée (FIB : Focused Ion Beam)

Avant toute analyse au microscope électronique à transmission (MET) et/ou microscope par transmission des rayons X (Transmission X-Ray Microscope : TXM), l'échantillon doit être aminci et déposé sur une lame qui est ensuite fixée sur une grille MET. Les lames sont préparées à l'aide d'une sonde ionique focalisée (découpe FIB). L'instrument FIB est constitué d'une colonne ionique montée dans un microscope électronique à balayage. Le faisceau d'ions permet d'usiner l'échantillon et le MEB de faire une image électronique pour contrôler l'usinage. La gravure ionique est suivie in situ par le microscope électronique. Les machines FIB travaillent généralement avec des ions gallium. Une source d'évaporation métallique (platine, tungstène, ...) est incluse dans l'appareil pour déposer un film protégeant la surface à usiner. Afin de protéger la surface de la couche analysée, une couche de titane peut être déposée par pulvérisation cathodique RF peut également être déposée auparavant. Le FIB peut être équipé d'un micromanipulateur interne pour l'extraction de la lame. Un exemple d'une lame amincie est donné par l'image MEB figure 2.16. Dans le cadre de cette thèse, toutes les découpes FIB ont été réalisées par David Troadec à l'IEMN sur un FEI Strata DB 235.



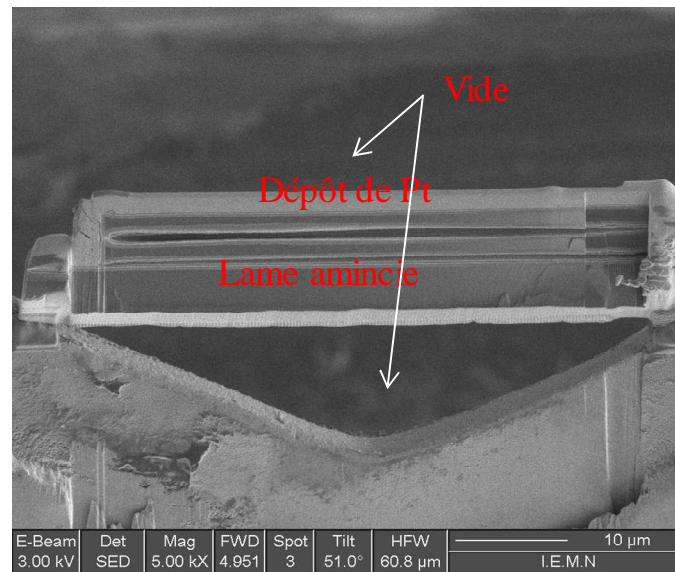


Figure 2.16: Image MEB d'une découpe FIB.

#### 2.3.2.4 Nanotomographie

La tomographie est une technique qui consiste à reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de mesures effectuées par tranche angulaire depuis l'extérieur de l'objet. La série de mesures est réalisée par transmission des rayons X (TXM) au laboratoire national d'Argonne sur la ligne 32-ID du synchrotron APS ce qui permet d'obtenir une multitude d'images 2D de vue en tranche. La série d'image est ensuite mathématiquement reconstruite à partir de l'algorithme ASTRA avec le logiciel Tomopy en une image 3D de l'objet analysé. Toute cette analyse a été effectuée par Vincent De Andrade, scientifique de la ligne de ligne APS et par Arnaud Demortière du Laboratoire de Réactivité et de Chimie du Solide d'Amiens (LRCS) sur des structures 3D (piliers et tubes sur lesquelles sont empilées les couches suivantes (Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

#### 2.3.2.5 Microscopie électronique par transmission (MET)

Avant toute analyse MET, l'échantillon est aminci par FIB et soudé sur la lame TEM, elle-même fixée sur une grille en cuivre.

Un MET est constitué d'un canon à électrons qui va fournir le faisceau électronique, d'un système condenseur, d'une lentille objectif, d'un système projecteur, d'une chambre d'observation puis d'un détecteur d'électrons. Plusieurs modes d'imagerie sont ici utilisés tels que le mode image et la microscopie à haute résolution qui permet d'observer la matière à l'échelle atomique. En sélectionnant un rayon diffracté particulier pour former l'image, on obtient un contraste. Selon l'orientation de l'échantillon, celui-ci laisse passer les électrons en ligne

droite, on a donc un contraste en champ clair (BF: brightfield), ou il dévie les électrons et on a un contraste champ sombre (DF: darkfield). On peut aussi utiliser le mode diffraction, pour cela, la tension des lentilles est modifiée de manière à se placer dans le plan focal du faisceau (fig 2.17). L'introduction d'un diaphragme de 200 nm en dessous des lentilles permet de réduire la zone participant à la diffraction (en anglais SAED) et donc d'obtenir un diagramme de diffraction plus précis. Des cartographies élémentaires ont également été réalisées par contraste Z (car très sensible à la variation du numéro atomique de l'atome) aussi appelé champ sombre annulaire à grand angle (HAADF: high angle annular darkfield).

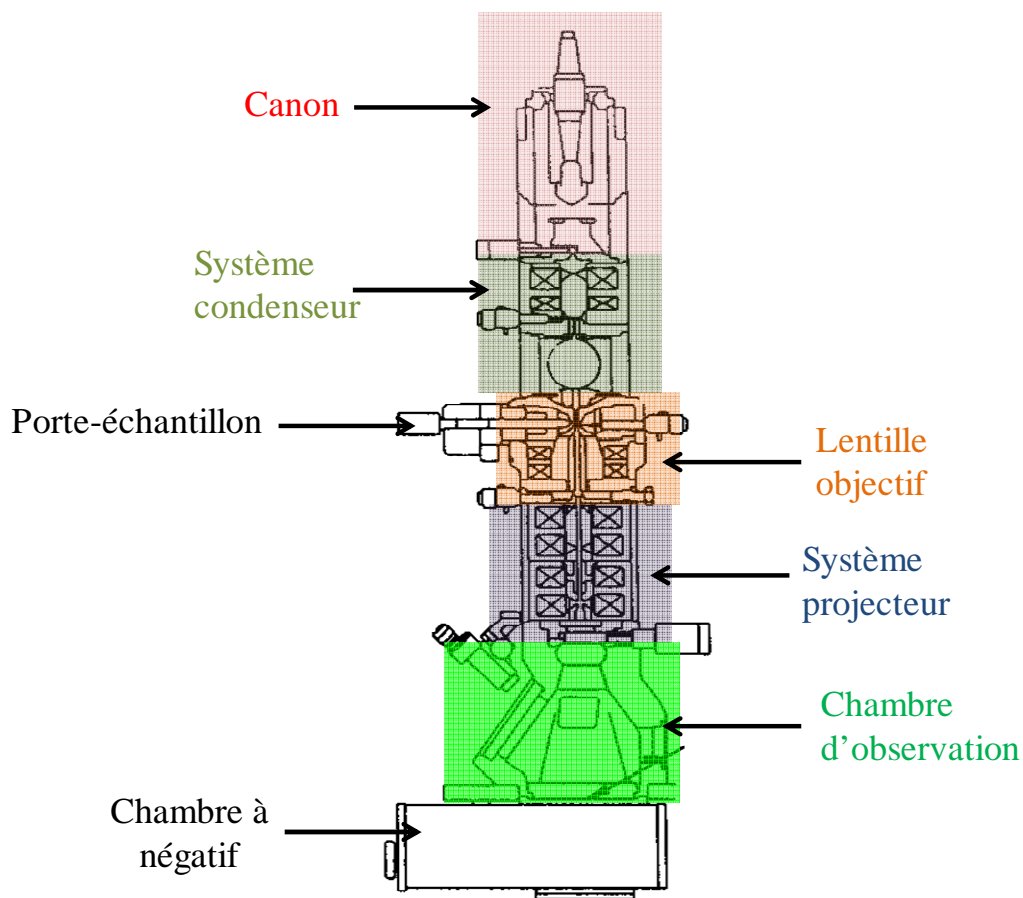


Figure 2.17: Schéma de fonctionnement d'un MET.

Les analyses sur le LMNO présentées dans le chapitre 4 ont été réalisées par Marielle Huvé à l'UCCS, sur un FEI Technai G220 et celles sur l'empilement (Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) du chapitre 3, par Arnaud Demortière du LRCS sur un JEOL-ARM200 F. Les images TEM ont été analysées sur les logiciels FIJI et Digital Micrograph et les clichés SAED sur MactempasX-2.

2.3.2.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique (classiquement de type laser). La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion car elle est directement proportionnelle à son énergie de vibration. Les photons sont majoritairement diffusés élastiquement (à fréquence égale à celle du photon incident), c'est ce qu'on appelle la diffusion Rayleigh. Seule une infime quantité de photons est diffusée inélastiquement (à fréquence différente de celle du photon incident), c'est qu'on appelle la diffusion Raman. Deux cas peuvent se présenter : soit le photon perd en énergie et on parlera de diffusion Raman Stokes, soit le photon gagne en énergie et on parlera de diffusion Raman anti-Stokes (schéma fig18).

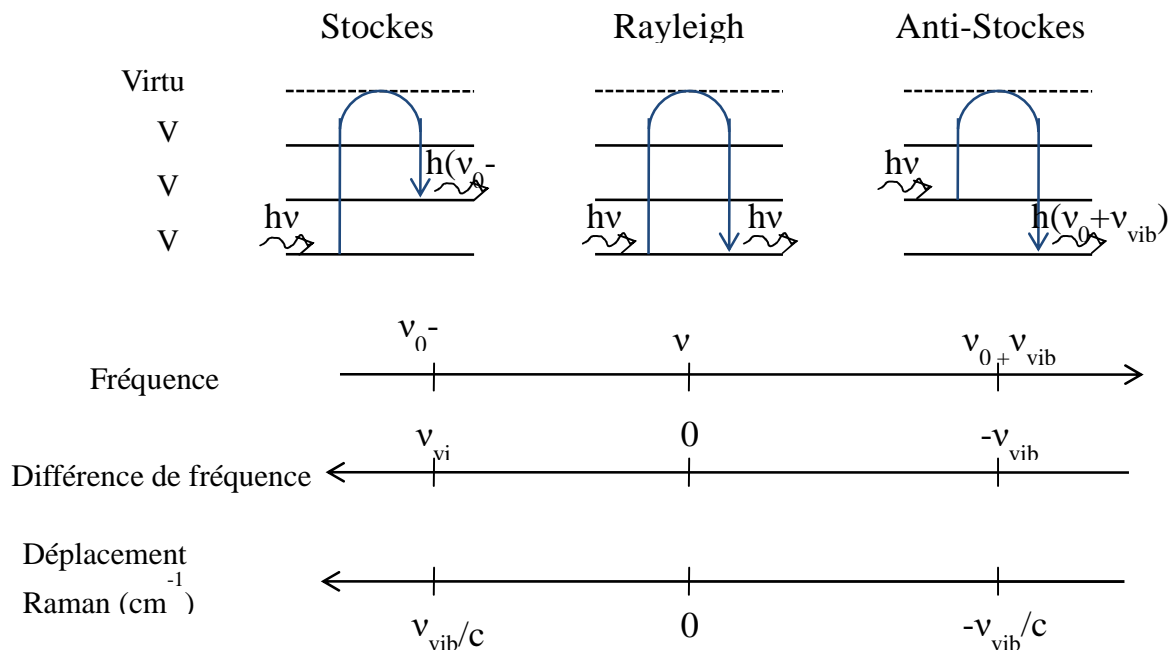


Figure 2.18: schéma des différentes interactions entre les photons incidents et la matière et leurs correspondances en termes de fréquence et de déplacement Raman.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photons incidents et photons diffusés : si on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, la différence de fréquence entre photons incidents et photons diffusés est convertie en nombre d'onde ( $= \frac{\nu}{c}$  où  $\nu$  est la fréquence de la radiation et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide).

Le microRaman est employé pour l'analyse structurale de nombreux matériaux d'électrode de batterie<sup>109</sup> et particulièrement dans le cadre de cette thèse pour sa sensibilité à la mise en ordre ou

non des spinelles. La différence se fait au niveau de la zone éclairée par le faisceau laser. Les mesures micro-Raman présentés ont été effectuées sur un Spectromètre HoribaJobin Yvon LabRam HR équipé d'un laser de longueur d'onde 471 nm avec une puissance de 10 mW. Cependant, afin d'éviter toute modification structurale induite par le laser<sup>110</sup>, un filtre a été employé pour réduire la puissance du laser à 1 mW.

### 2.3.3 Caractérisations électrochimiques

Tous les tests électrochimiques (chronopotentiométrie, voltammétrie cyclique et spectroscopie électrochimique d'impédance complexe) ont été effectués sur un appareil de type Biologic-VMP3, et les données analysées à l'aide du logiciel Equivalent-Circuit (EC-lab). Les « flat cell » (Photo figure 2.19) sont montées en boîte à gant sous argon. Il s'agit d'un montage en 3 électrodes où l'échantillon à tester est l'électrode de travail et le Li métallique agit en tant qu'électrode de référence et contre-électrode. L'électrolyte utilisé est LiTFSI (1M) EC:DEC (1 :1) pour l'empilement Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et LiClO<sub>4</sub> (1M) EC:DMC (1 :1) pour l'empilement Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/LiMn<sub>1,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub>. La zone de test est de 0.442 cm<sup>2</sup>.



Figure 2.19: Photographie d'une « flat cell ».

#### 2.3.3.1 Voltammétrie cyclique (CV)

Cette technique est classiquement utilisée pour étudier les potentiels auxquels interviennent les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu dans un accumulateur électrochimique et leur réversibilité. Partant d'une valeur initiale, le potentiel sera modifié de manière linéaire afin de balayer l'ensemble d'une gamme jusqu'à une valeur limite où le sens de balayage sera inversé.

Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité du courant en fonction du potentiel. L'écart de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction reflète la cinétique de la réaction. La formule de Randles-Sevcik lie l'évolution de la densité de courant de pic en fonction de la concentration d'espèce active dans le cas d'un système rapide à température ambiante :

$$j_p = -(2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} D_{ox}^{1/2} v^{-1/2} C_{ox} \quad (7)$$

où  $j_p$  est la densité de courant de pic ( $A \cdot cm^{-2}$ ),  $n$  le nombre de charge,  $D_{ox}$  le coefficient de diffusion de l'espèce active,  $v$  la vitesse de balayage ( $mV \cdot s^{-1}$ ) et  $C_{ox}$ , la concentration de l'espèce active. La CV permet notamment d'étudier la diffusion des ions lithium dans les matériaux en faisant varier la vitesse de balayage. La figure 2.20 présente une CV classique de l'empilement Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> testé en électrolyte liquide (LiClO<sub>4</sub> EC:DMC) à une vitesse de balayage de 0.2 mV.s<sup>-1</sup> entre 3.8 et 4.9 V vs Li/Li<sup>+</sup>.

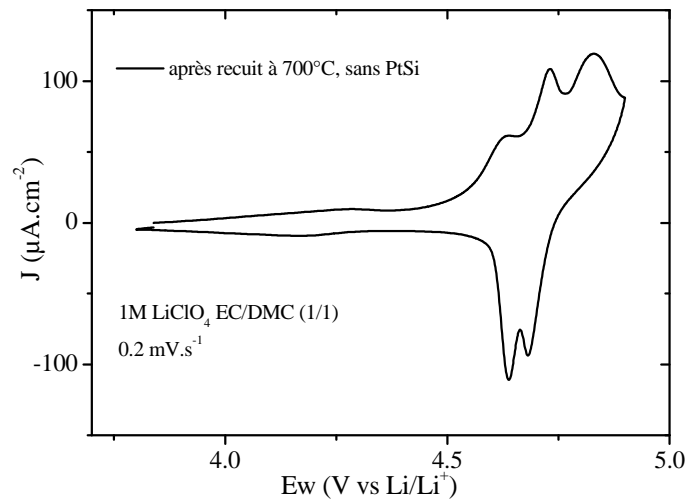


Figure 2.20: CV classique du LMNO entre 3.8 et 4.9 V vs Li/Li+ à 0.2 mV.s<sup>-1</sup>.

### 2.3.3.2 Test galvanostatique de charge-décharge : chronopotentiométrie (CP)

Cette technique consiste à mesurer l'évolution du potentiel dans un domaine déterminé en fonction du temps, à un courant imposé. Lorsqu'un potentiel d'insertion ou d'extraction des ions lithium est atteint, un plateau de potentiel est observé.

Pour une électrode négative, on commence par la décharger (donc par insérer du lithium), on impose un courant (-I) négatif jusqu'à ce qu'on atteigne une borne (que l'on fixe) bas potentiel. Lorsque celle-ci est atteinte, on impose un courant (I) pour la charger (extraire le lithium) jusqu'à ce qu'on atteigne une borne (que l'on fixe) haut potentiel. Ces deux étapes constituent un cycle

de charge-décharge. On répète ces étapes pour obtenir un nombre de cycles. Lorsqu'une électrode positive est testée, les étapes sont inversées.

Si le temps de charge est égal au temps de décharge, l'efficacité du matériau sera de 100%. Le temps d'une charge ou d'une décharge donne le régime de cyclage est couramment appelé « C-rate ». 1 C équivaut à 1h de charge et 1h de décharge (2C équivaut à 30 minutes et C/2 à 2h de charge et de décharge). La capacité mesurée est proportionnelle au courant imposé et à la durée des plateaux de potentiel. Un exemple de CP est donné pour la batterie Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>/LiClO<sub>4</sub> EC:DMC (1:1) cyclée à 1C, entre 4.4 et 4.8 V vs Li/Li<sup>+</sup> figure 2.21.

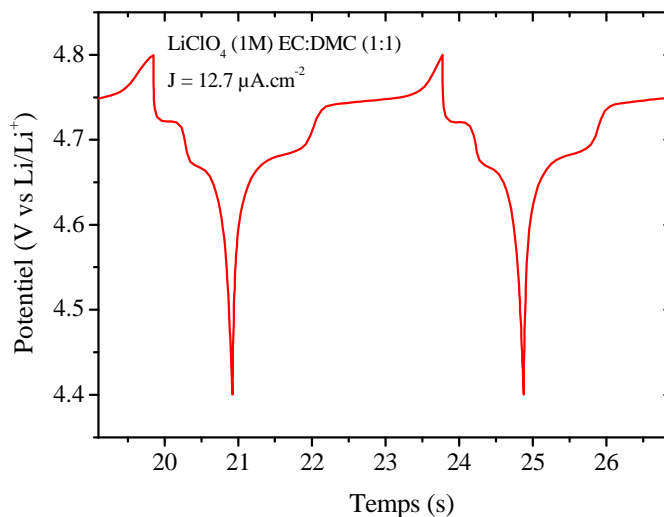


Figure 2.21: Cycle de charge-décharge du LMNO mettant en évidence la position des plateaux d'insertion/extraction des ions lithium.

### 2.3.3.3 Spectroscopie électrochimique d'impédance complexe (EIS)

Une mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique<sup>111</sup> consiste à appliquer un signal en potentiel (PEIS : Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy) de quelques millivolts (en général une dizaine) d'amplitude ( $V_a$ ) autour de la tension d'équilibre. Le signal d'entrée peut donc s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{we} = E + V_a \sin(\omega t) \text{ avec } \omega = 2\pi f$$

La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant et accompagnée d'un déphasage ( $\phi$ ) dépendant des éléments électriques présents dans le système. L'expression du signal de sortie est la suivante :

$$I_{we} = I + I_a \sin(\omega t + \varphi)$$

L'impédance électrochimique  $Z$  correspond alors au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie et s'exprime comme suit :

$$Z = \frac{E_{we}}{I_{we}} = \frac{E + V_a \sin(\omega t)}{I + I_a \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 * \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$

On l'exprime généralement sous sa forme complexe :

$$Z(\omega) = \frac{E_{we}}{I_{we}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 * (\cos(\varphi) + j \sin(\varphi))$$

En reportant l'inverse de la partie imaginaire ( $-\text{Im}(Z)$ ) en fonction de la partie réelle ( $\text{Re}(Z)$ ), il est possible de représenter le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist. Cette mesure, valable pour une seule fréquence, va alors être répétée sur toute une gamme de fréquence afin d'établir une image complète du système électrochimique étudié.

Un électrolyte solide est modélisé dans le cas idéal par un circuit RC parallèle, qui se traduit sur un diagramme de Nyquist par un demi-cercle comme représenté figure 2.22.

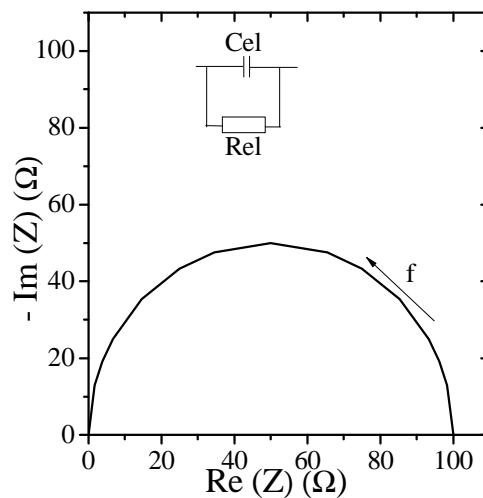


Figure 2.22: Schéma électrique équivalent et diagramme de Nyquist pour un électrolyte idéal.

Dans notre cas, le système étudié est  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Pt}$ . Il nous faut donc tenir compte de la contribution des électrodes bloquantes de platine. Une contribution résistive ( $R_{eb}$ ), non négligeable, qui induit un décalage du demi-cercle vers des résistances plus élevées (fig. 2.23). Aux basses fréquences, on observe généralement une droite verticale, attribuable à l'impédance complexe d'un condensateur ( $C_{cb}$ ). Etant donné l'absence de transfert de charge dans les électrodes bloquantes, elles sont généralement caractérisées par un condensateur.

Dans le cas d'un condensateur parfait, le centre du demi-cercle doit se trouver sur l'axe des abscisses. Or, lors de mesures expérimentales, il se trouve généralement légèrement en-dessous, ce qui signifie que la partie imaginaire est positive. Ainsi la courbe obtenue n'est non pas un demi-cercle, mais un arc de cercle. Il convient alors de remplacer  $C_{el}$  par  $Q_{el}$  où  $Q_{el}$  serait un élément appelé CPE (Constant Phase element). L'expression de l'impédance est alors donnée par :  $Z_{Q_{el}} = \frac{1}{Q_0(j\omega)^n}$ , où  $Q_0$  est une constante positive et  $0 < n < 1$ . Pour  $n=1$  on retombe sur l'expression d'un condensateur parfait.

Pour l'ensemble du circuit, l'expression de l'impédance en fonction de la fréquence est alors donnée par :

$$Z(f) = R_{eb} + C_{eb} + \frac{R_{el} * Z_{Q_{el}}}{R_{el} + Z_{Q_{el}}} = R_{eb} + C_{eb} + \frac{R_{el}}{1 + R_{el} * Q_0 (2j\pi f)^n}$$

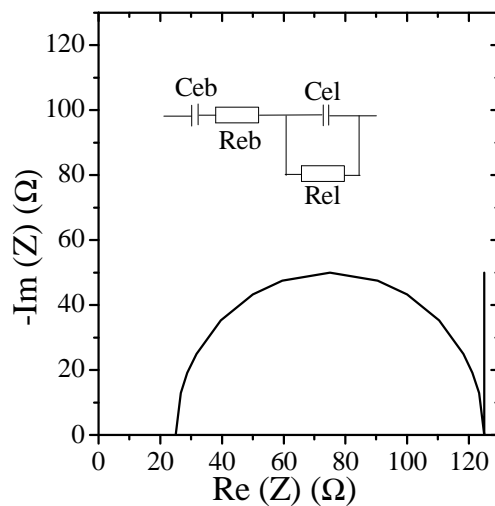


Figure 2.23: Schéma électrique équivalent et diagramme de Nyquist pour un électrolyte entre deux électrodes bloquantes.

En utilisant la fonction Z-fit du logiciel Equivalent Circuit (EC-lab), on peut remonter aux valeurs de chacun des éléments du circuit et notamment à la valeur de  $R_{el}$ .  $R_{el}$  correspond au diamètre du demi-cercle qui normalisé par rapport à la surface de test, représente la résistance spécifique de surface (ASR). En l'absence de court-circuit lors des tests, on peut émettre l'hypothèse que la conductivité électronique de la couche est négligeable devant sa conductivité ionique ( $\sigma_i$ ), que l'on peut exprimer en fonction de l'épaisseur de la couche ( $e$ ) et de la surface testée ( $S = 0.18 \text{ cm}^2$ ) comme suit :

$$\sigma_i = \frac{e}{R_{el} * S} \quad (8)$$



Une méthode alternative consiste à tracer la conductivité ionique obtenue à partir des mesures d'admittance, en fonction de la fréquence. Le plateau obtenu à basse fréquence est directement lié à la conductivité ionique de l'électrolyte solide. La valeur obtenue coïncide avec celle calculée à partir du diagramme de Nyquist.

Dans le cas d'une électrode, le système analysé est Si/collecteur de courant (CC)/matériau d'électrode (ME)/ électrolyte (EI)/Li. Il nous faut alors tenir compte :

- De la contribution du substrat et du collecteur de courant modélisée par une résistance ( $R_{cc}$ ).
- De l'interaction ME-EI modélisée par un condensateur ( $Q_{ME-EI}$ ) et une résistance ( $R_{ME-EI}$ ) en parallèle.
- Du transfert de charge modélisé par une résistance ( $R_{ct}$ ) et un condensateur ( $Q_{dl}$ ) lié à la formation d'une double couche à l'interface ME-EI en parallèle.
- De l'interaction EI-Li modélisée par un condensateur ( $Q_{EI-Li}$ ) et une résistance ( $R_{EI-Li}$ ) en parallèle.
- De la diffusion des espèces électroactives, modélisée par une impédance de Warburg ( $W_d$ ).
- De l'accumulation des ions lithium à haute fréquence modélisée par un condensateur ( $C_{acc}$ ).

La courbe typique enregistrée (figure 2.24) comprend donc trois demi-cercles, une droite avec une pente de  $45^\circ$  (caractéristique de la diffusion de Warburg) puis une droite verticale à basse fréquence traduisant l'accumulation des ions lithium.

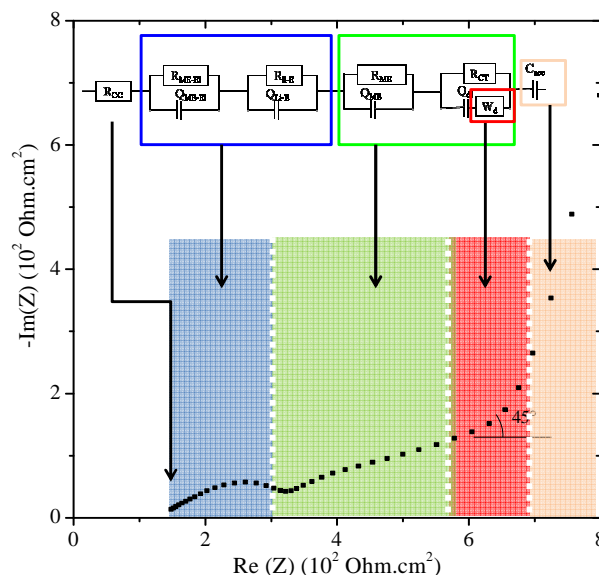


Figure 2.24: Diagramme de Nyquist du LMNO testé en électrolyte liquide ( $LiClO_4$  EC : DMC) enregistré entre 500 Hz et 5 mHz avec un schéma du circuit équivalent. Chaque élément est associé à la partie de la courbe correspondante.

L'analyse de la courbe avec le logiciel Equivalent Circuit nous permet de remonter à la valeur de chacun des éléments du schéma équivalent dont l'impédance de Warburg. L'épaisseur de la couche est très grande devant la zone analysée. On peut donc émettre l'hypothèse que la concentration d'espèce électroactive est nulle à partir d'une profondeur  $x$  de la couche analysée et de considérer le système comme semi-infini. L'impédance de Warburg nous permet de calculer le coefficient de diffusion des ions lithium (seule espèce électroactive dans notre cas),  $D_{app}$  qui s'exprime dans le plan complexe comme suit <sup>112</sup>:

$$Z_w = \sigma \cdot (1 - j) \cdot \omega^{-0.5} = \frac{V_m}{A \cdot F \cdot n \cdot \sqrt{(2 \cdot D_{app})}} \cdot \frac{dE}{dx} \cdot (1 - j) \cdot \omega^{-0.5} \quad (9)$$

Où  $V_m$  est le volume molaire du ME,  $F$  la constante de Faraday,  $n$  le nombre de charge,  $A$  la surface du film,  $E$  le potentiel et  $x$  la concentration en ion lithium. Après une série d'équations,  $\sigma$  peut s'exprimer de la façon suivante <sup>113</sup> :

$$\sigma = \frac{Q_i \cdot M \cdot l}{n \cdot F \cdot C_{acc} \cdot \sqrt{(2 \cdot D_{app})}} \quad (10)$$

Où,  $Q_i$  est la capacité du ME (en  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $M$  la masse molaire du ME (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $l$  le chemin de diffusion (épaisseur du film) et  $C_{acc}$  la capacité d'accumulation obtenue lors de l'affinement de la courbe.





---

## Chapitre 3 : Elaboration d'un électrolyte solide : $\text{Li}_3\text{PO}_4$ par dépôt de couches atomiques (ALD)

---

Ce chapitre a pour dessin le développement d'un électrolyte solide ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) conforme sur des structures 3D par dépôt de couches atomiques (Atomic Layer Deposition : ALD). En effet, l'ALD est une technique de choix pour réaliser des dépôts conformes. Dans un premier temps, les paramètres de dépôt ont été ajustés de façon à obtenir le matériau voulu, puis optimisé afin d'obtenir le meilleur comportement électrochimique possible en termes de conductivité ionique, résistance spécifique de surface et de stabilité électrochimiques. Dans un second temps, le procédé a été validé sur un substrat tridimensionnel avec un empilement  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4$  sur des tubes, doubles tubes et piliers de silicium.

### 3.1 ALD du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

#### 3.1.1 Principe et mécanisme de l'ALD du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

La technique de l'ALD est décrite dans la section qui la concerne au chapitre 2. Il s'agit d'une technique de dépôt couche par couche avec des réactions séparées et auto limitante. Comme décrit dans le chapitre 1, bon nombre d'électrolytes ont déjà été développés par ALD et l'état de l'art des électrolytes à base de phosphate par ALD est aujourd'hui relativement riche, avec notamment deux groupes qui ont réussi à obtenir du LiPON<sup>78,79</sup>. Cependant, au moment où notre étude a commencé (mars 2014), seul le groupe de MarkkuLeskala avait rapporté l'obtention d'un film de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par ALD<sup>76</sup>. Après avoir synthétisé huit précurseurs de Lithium, suite à des analyses thermogravimétriques permettant de déterminer les températures de décomposition, deux ont été sélectionnés pour l'étude : le tert-butoxide de lithium (LiO<sup>T</sup>Bu) et le hexaméthylsilazanedelithium (LiHDMS), le triméthyle de phosphate (TMPO) ayant été retenu comme source de phosphore. Le gaz porteur utilisé est l'azote. Leur étude a démontré qu'il était possible d'obtenir des couches minces de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> uniformes dans les deux cas pour des dépôts effectués entre 225 et 300°C pour le LiO<sup>T</sup>Bu et entre 275 et 350°C pour LiHDMS, ce dernier produisant un taux d'impureté en carbone plus élevé. Dans le cadre de cette thèse, LiO<sup>T</sup>Bu a donc été retenu. Les molécules des précurseurs sont représentées figure 3.1 a). Le bâti d'ALD utilisé est un Picosun R200, exclusivement dédié aux dépôts lithiés, fonctionnant avec de l'argon en gaz porteur. Le graphe 3.1b), représente une séquence ALD typique pour le Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

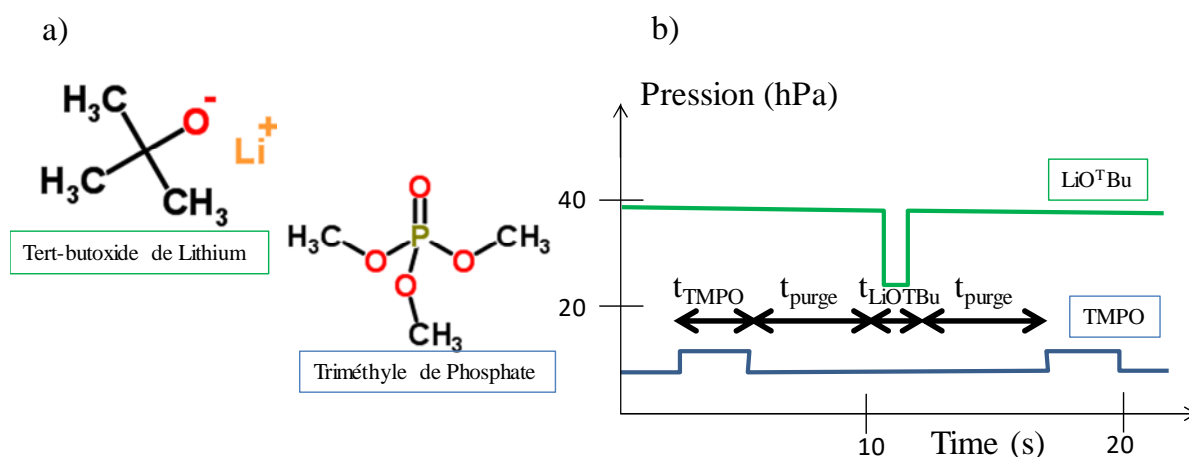


Figure 3.1: a) Représentation des molécules correspondant aux précurseurs et b) schéma d'une séquence ALD (pulse de TMPO/purge, pulse de LiOTBu/purge) du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Généralement, au lancement d'un dépôt, une dizaine de pulses d'eau sont envoyés dans la chambre afin d'activer la surface du substrat, c'est-à-dire pour créer des groupements hydroxyles (-OH) (très réactifs) en surface. Ensuite, un pulse de TMPO est envoyé. Le groupement PO(OCH<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> se fixe sur la surface par chimisorption. Lorsque la réaction est complète, les sous-produits (notamment CH<sub>3</sub>OH lors du cycle initial puis C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH) sont évacués lors de la purge où seul l'argon est envoyé. Ensuite, un pulse de LiO<sup>T</sup>Bu est envoyé et réagit avec les groupements OCH<sub>3</sub> sur la surface. Lors de la purge, les sous-produits CH<sub>2</sub>O sont évacués. Cette hypothèse de mécanisme de croissance du film mince de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par ALD avec ces précurseurs (fig 3.2) est inspirée du mécanisme proposé par G. Rubloff et al.<sup>78</sup>, elle ne peut être validée que par des caractérisations in-situ avec une microbalance à quartz par exemple qui permettrait de mesurer la masse de matériau déposée entre chaque étape, et donc combiné à des méthodes de simulation, d'identifier les molécules ajoutées lors d'une réaction.

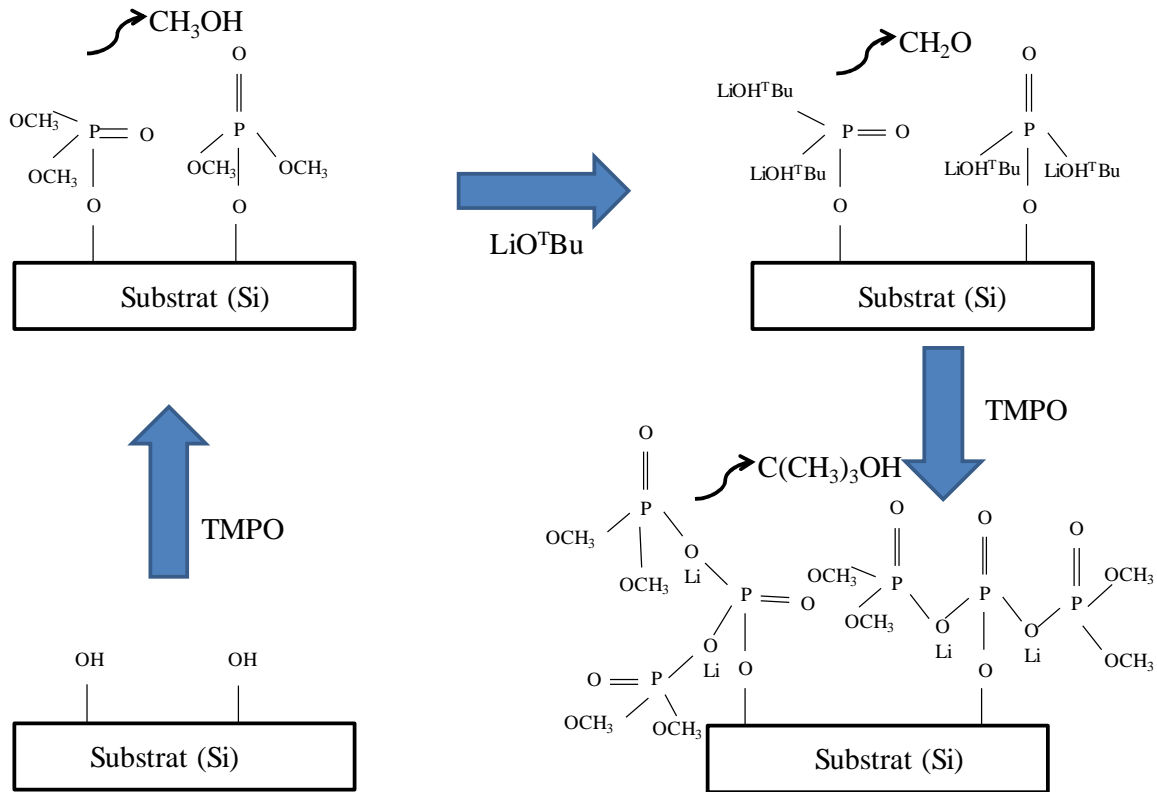


Figure 3.2: Hypothèse de mécanisme de formation du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par ALD. Adaptée de G. Rubloff et al.<sup>78</sup>

Plusieurs critères doivent être vérifiés pour que le dépôt fonctionne ; il faut :

- S'assurer que les précurseurs aient atteint leur pression de vapeur saturante. Pour cela, certains doivent être chauffés. LiO<sup>T</sup>Bu à 185°C et TMPO à 85°C.

- Vérifier que la température du réacteur est suffisamment basse pour éviter la décomposition des précurseurs mais suffisamment élevée pour que la réaction soit autolimitante.
- Adapter les temps de pulse et de purge pour que le procédé soit autolimitant et que le dépôt soit uniforme sur un substrat planaire dans un premier temps puis conforme lorsque le substrat est structuré. Si la dose de précurseur est insuffisante, la réaction n'arrive pas à saturation ce qui signifie que tous les sites actifs de la surface à revêtir n'ont pas réagi. Il s'agit d'un procédé de type CVD. Par conséquent, si on trace la vitesse de croissance (GPC : *growth per cycle*) des dépôts en fonction du temps de pulse des précurseur, on voit un plateau à partir d'un temps de pulse, à partir duquel la réaction est autolimitante.

Afin d'optimiser les paramètres, il est nécessaire de mesurer l'épaisseur ( $e$ ) du film après chaque dépôt car elle permet de remonter à la vitesse de croissance du film par cycle (GPC). En gardant à l'esprit que les films ne dépassent pas 100 nm d'épaisseur, la réflectivité des rayons X (XRR) est une technique de choix pour obtenir cette information.

### 3.1.2 Détermination de la fenêtre ALD en fonction des paramètres de dépôt par réflectivité des rayons X (XRR)

#### 3.1.2.1 Ajustement des temps de pulse par XRR

En s'inspirant des travaux du groupe de MarkkuLeskala, une dizaine de dépôts (LP01-13 tableau 3.1) ont été réalisés sur des quarts de wafers desilicium (100) trois pouces, avec des temps de pulse de TMPO puis de LiO<sup>T</sup>Bu différents. Les temps de purge ont été fixés à 6 s, la température du réacteur à 300°C, et celle des précurseurs à 85 et 185°C pour le TMPO et le LiO<sup>T</sup>Bu respectivement. Dix pulses d'eau sont effectués dans un premier temps pour activer la surface en créant des groupements hydroxyles très réactifs sur le silicium. Puis la séquence  $t_{\text{TMPO}}/t_{\text{purge}}/t_{\text{LiOTBu}}/t_{\text{purge}}$  est répétée 400 fois.



Nom	Pulse de TMPO (s)	Pulse de LiO <sup>T</sup> Bu (s)
LP01	0.6	1
LP02	1	1
LP03	2	1
LP04	3	1
LP05	4	1
LP06	6	1
LP07	8	1
LP08	4	0.5
LP09	4	0.8
LP10	4	1.2
LP11	4	1.5
LP12	4	2
LP13	4	4

Table 3.1: conditions de dépôt LP01-13

Afin d'établir la séquence ALD optimale, l'épaisseur des dépôts doit être connue. Pour ce faire, une mesure de XRR est réalisée sur chacun des dépôts. La courbe de réflectivité obtenue pour LP05 est représentée figure 3.3a). Comme attendue, on distingue le plateau de réflectivité totale pour  $0 < 2\theta < 0.456^\circ$ , une forte chute d'intensité à  $\theta = \theta_c = 0.278^\circ$ , puis une décroissance sous forme d'oscillations. Chaque minimum correspond à un ordre de réflexion, désignée par  $m_{1-12}$  sur la courbe 3.3a. D'après la relation (6) décrite au paragraphe dédié à la XRR du chapitre 2,  $\theta^2$  est linéairement proportionnel à  $m^2$ . La pente de la droite obtenue (fig 3.3b), nous permet de remonter à l'épaisseur de la couche de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> déposée. Ainsi LP05 est un dépôt de 248 Å, ce qui donne une vitesse de croissance par cycle (GPC) de 0.62 Å/cycle ce qui est cohérent avec les résultats publiés précédemment<sup>76,77</sup>. De même,  $\theta_c$  est proportionnel à  $\mu^{1/2}$ . Après calcul, pour LP05,  $\mu = 2.24 \text{ g.cm}^{-3}$ , ce qui correspond à 90 % de la masse volumique théorique qui est de  $2.54 \text{ g.cm}^{-3}$ . On peut donc conclure à un dépôt très dense, exempt de toute craquelure ou fissure ce qui va nous permettre de réduire l'épaisseur de la couche et donc diminuer la contribution résistive surfacique de l'électrolyte (§ 2.2 de ce chapitre). Cette contribution ne dépend que de deux paramètres: la conductivité ionique et l'épaisseur du matériau déposé.

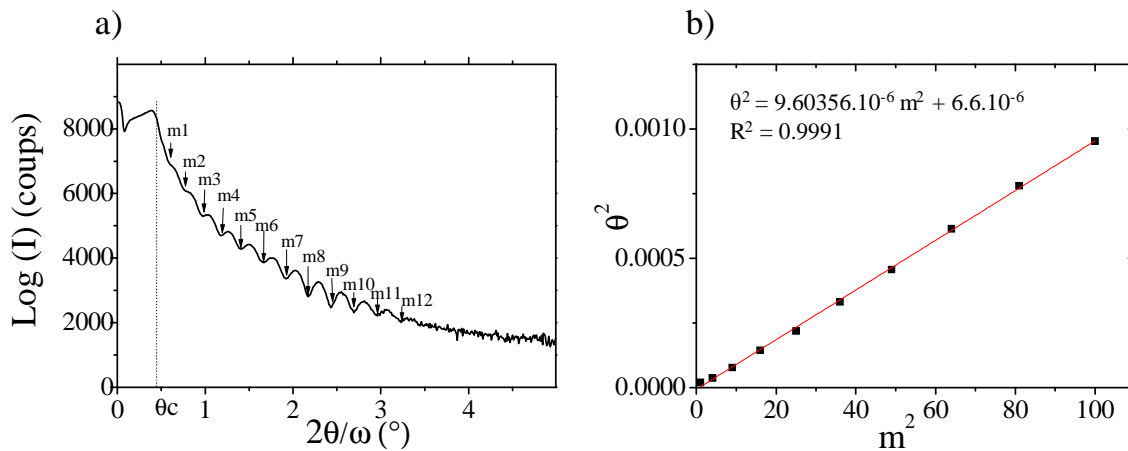


Figure 3.3: a) Exemple de courbe de réflectivité obtenue pour LP05 et b) Détermination de son épaisseur d.

La même démarche est appliquée aux dépôts LP01-13, ce qui nous permet d'établir les courbes de vitesse de croissance de dépôt par cycle en fonction des temps de pulses de TMPO (fig 3.4a) et de LiO<sup>T</sup>Bu (3.4b). Pour l'optimisation du temps de pulse de TMPO, le temps de pulse de LiO<sup>T</sup>Bu est gardé à 1 s. La vitesse de croissance croît jusqu'à 0.65 Å/cycle pour un temps de pulse de 2 s puis sature à cette valeur. Cela montre que pour un temps de pulse supérieur à 2 s, la réaction est autolimitante. Pour l'optimisation du temps de pulse de LiO<sup>T</sup>Bu, le temps de pulse de TMPO est fixé à 4 s. Il est impossible d'obtenir un dépôt uniforme pour un temps de pulse inférieur à 0.6 s, néanmoins, pour des temps de pulse supérieurs, la vitesse de croissance de la couche reste constante à 0.65 Å/cycle ce qui est cohérent avec les valeurs rapportées<sup>76,77</sup>. Pour la suite de cette étude, les valeurs optimales ont été fixées à 1 s pour LiO<sup>T</sup>Bu et 2 s pour TMPO avec des temps de purge de 6 s (dépôt LP05). La séquence peut s'écrire: TMPO 2/6 s, LiO<sup>T</sup>Bu 1/6 s.

Les temps de pulses adaptés sur substrat tridimensionnel ont également été représentés sur les graphes 3.4aetb). On peut constater qu'ils ont été allongés à 8 s pour le TMPO et 4 s pour le LiO<sup>T</sup>Bu. Cela s'explique par l'augmentation de la surface qui engendre un nombre de sites actifs plus élevé ce qui implique une dose de précurseur plus élevée pour atteindre la saturation de la réaction. L'augmentation de la dose de précurseur génère davantage de sous-produit à évacuer. Les temps de purge ont donc été doublés de 6 à 12 s. Ainsi, la séquence utilisée sur substrat tridimensionnel sera 4 s pour le LiO<sup>T</sup>Bu et 8 s pour le TMPO avec des temps de purge de 12 s.

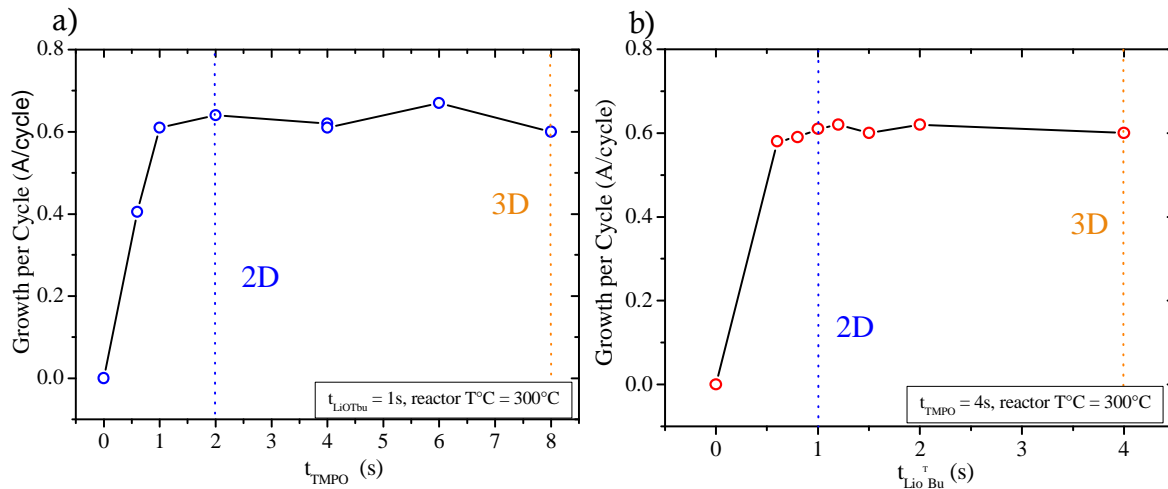


Figure 3.4: Vitesse de croissance des films de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en fonction des doses de chacun des précurseurs. Les temps de pulse retenus sont 2 s pour le TMPO et 1 s pour le LiO<sup>T</sup>Bu sur substrat planaire et 8 s pour le TMPO et 4 s pour le LiO<sup>T</sup>Bu sur substrat tridimensionnel.

### 3.1.2.2 Influence de la température de dépôt

Pour mener à bien cette étude, 5 dépôts de 400 cycles ont été effectués dans nos conditions dites idéales (TMPO 4/6 s, LiO<sup>T</sup>Bu 1/6 s), mais à des températures de réacteur différentes : 250°C (LP250), 275°C (LP275), 300°C (LP300), 325°C (LP325) et 350°C (LP350).

Les courbes de réflectivité de LP250 à LP350 ainsi que les images AFM correspondantes sont représentées figure 3.5. Sur les courbes de réflectivité de LP250-275 et 300, on remarque une franche diminution de la période des oscillations lorsque la température augmente. Or la période des franges est inversement proportionnelle à l'épaisseur des dépôts, ce qui indique une augmentation de l'épaisseur et par conséquent, une augmentation de la vitesse de croissance de la couche. En effet, elle est de 0.40, 0.60 et 0.65 Å/cycle à 250, 275 et 300°C, ce qui montre une réactivité de surface accrue par la température. Sur les courbes correspondant à LP325 et 350, il est impossible de distinguer des oscillations ce qui est lié un changement de la qualité de surface, notamment à la présence de rugosité de surface confirmée par les images AFM qui indiquent une rugosité moyenne de 2 nm pour les dépôts LP250 à LP325 alors qu'elle passe à 5.5 nm pour LP350. Cela peut s'expliquer par un début de décomposition du précurseur de lithium dès 325°C ce qui induirait la croissance de petits grains à la place d'un film continu. La ligne orange sur les courbes de réflectivité situe l'angle critique de LP300. On peut alors noter qu'il est identique à celui de LP275 et 325 ce qui montre que ces trois dépôts ont la même masse volumique de 2.24 g.cm<sup>-3</sup>. L'angle critique est légèrement décalé vers les thêtas supérieurs pour LP250 et LP350. Leur masse volumique est donc plus élevée (2.50 g.cm<sup>-3</sup>).

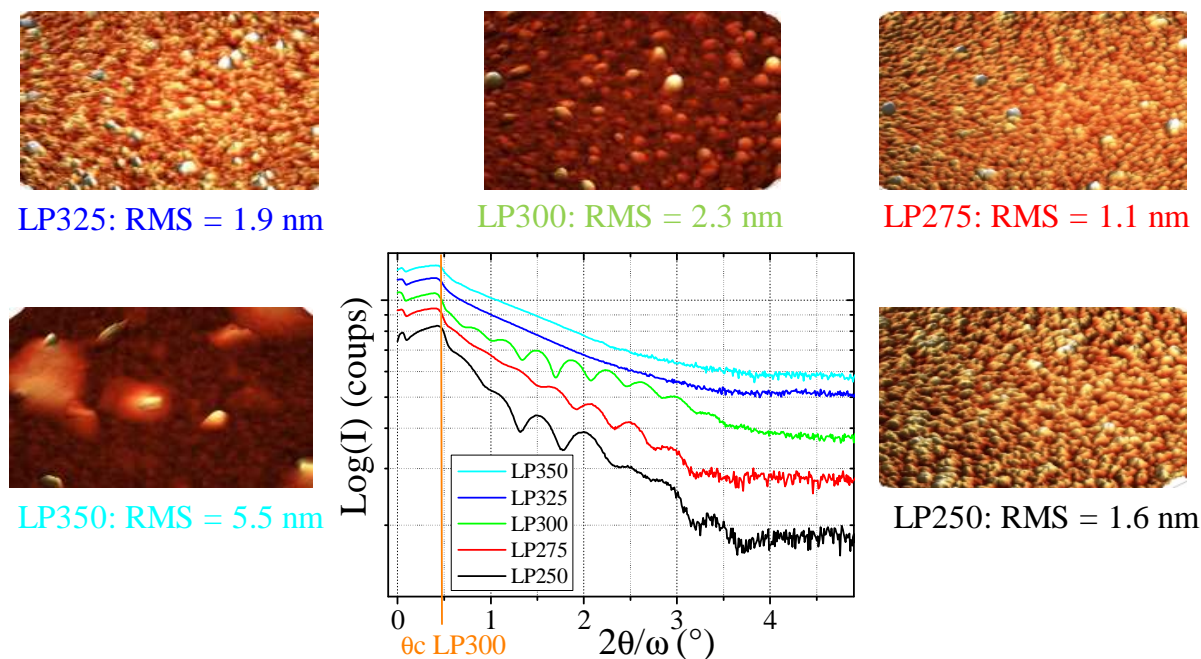


Figure 3.5: Images AFM témoignant d'une évolution de la rugosité de surface et courbes de réflectivité de LP250-350 montrant une évolution de l'épaisseur du dépôt obtenu en fonction de la température de dépôt.

### 3.1.2.3 Uniformité du dépôt

Pour vérifier l'uniformité du dépôt, le dépôt LP05 a été répété sur un wafer Si (100) complet. Une mesure de XRR a ensuite été réalisée sur quatre zones de ce wafers. Les courbes sont représentées sur le graphe 3.6. Les quatre courbes sont très similaires, pas de variation de l'angle critique et des oscillations de périodes proches. En effet, l'épaisseur varie de 23 nm pour la zone 1 à 26 nm pour les zones 2 et 3. Un écart de 3 nm (soit de 30 Å) pour un dépôt de 25 nm (soit un écart d'environ 10%) est élevé pour un dépôt ALD, technique reconnue pour être précise à l'échelle atomique. Cependant, nous visons la réalisation d'une microbatterie complète sur un substrat tridimensionnel. L'épaisseur des différentes couches constituant la batterie n'est pas contrainte au nanomètre près car les structures utilisées sont de dimension de l'ordre du micron. Ainsi, dans notre gamme de tolérance, un écart de 3 nm est suffisamment faible pour considérer le dépôt uniforme.

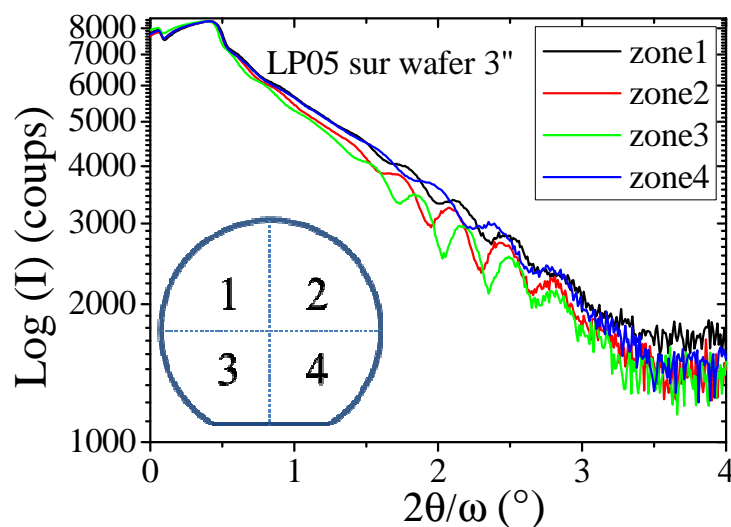


Figure 3.6: XRR réalisée sur 4 zones d'un dépôt LP05 sur un wafer 3". On voit clairement que les courbes ne se superposent pas ce qui montre que le dépôt n'est pas complètement uniforme.

Ainsi, des conditions de dépôt optimales ont été établies pour s'assurer, d'une part d'un dépôt suffisamment uniforme et de la présence de réactions autolimitantes à chaque étape du cycle ALD d'autre part. Le dépôt LP05 sera donc considéré comme « standard ». Afin de s'assurer de la synthèse du matériau, il nous faut maintenant l'identifier et vérifier ses propriétés intrinsèques. Pour cela, des caractérisations structurales et électrochimiques ont été réalisées.

## 3.2 Caractérisations structurales et électrochimiques

### 3.2.1 Caractérisations structurales du matériau déposé

#### 3.2.1.1 Stœchiométrie du matériau

D'après les résultats présentés dans le tableau 3.2, les doses de chacun des précurseurs n'influent que peu sur la stœchiométrie de la couche. Le ratio Li/P est de l'ordre de  $3.4 \pm 0.2$ , pour un ratio théorique de 3. Le composé est donc légèrement sur-stœchiométrique en Li contrairement à celui obtenu par le groupe de M. Leskela<sup>76</sup> qui par analyse élémentaire ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) obtient un composé sous-stœchiométrique en Li. Une sur-stœchiométrie en Li peut s'expliquer par la formation de carbonate ou d'oxyde de lithium en surface au contact de l'air, en plus de la phase recherchée.

Dépôt	T <sub>TMPO</sub> (s)	T <sub>LiOTBu</sub> (s)	Li/P
LP02	1	1	3.2
LP04	3	1	3.4
LP06	6	1	3.4
LP08	4	0.5	3.5
LP12	4	2	3.3
LP13	4	6	3.6

Table 3.2: Résultats ICP-OES

### 3.2.1.2 Structure du matériau

La structure du matériau a été analysée par DRX en incidence rasante. Dans un premier temps, il a fallu optimiser l'angle d'incidence  $\omega$  de façon à distinguer nettement le signal dû au matériau pour l'angle le plus faible possible. Pour cela, un scan a été enregistré pour  $\omega$  allant de 0.4° à 1.4° (fig 3.7). Dans l'hypothèse où le matériau déposé est bien du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, qu'il soit cristallisé sous la forme basse température ( $\beta$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fiche pdf 00-025-1030), ou sous la forme haute température ( $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fiche pdf 00-015-0760), les deux pics de diffraction les plus intenses se situent entre 22 et 24°. L'angle d'incidence doit donc être optimisé de façon à les distinguer nettement. C'est le cas à partir de  $\omega = 0.6^\circ$ . Pour la suite des mesures, c'est la valeur que nous retiendrons.

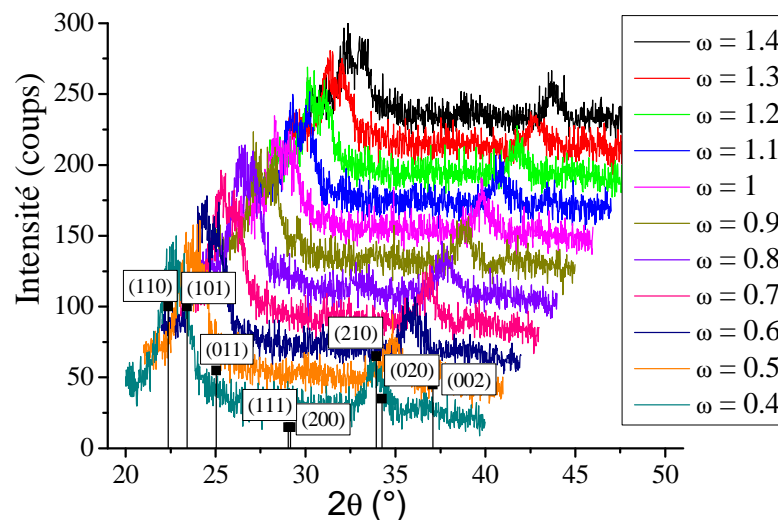


Figure 3.7: Optimisation de l'angle d'incidence  $\omega$ . On distingue correctement les deux premiers pics de la phase  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fiche pdf (25-1030) à partir de  $\omega = 0.6^\circ$ .

Lorsqu'il est cristallisé, le Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> possède trois polymorphes : une forme dite basse température ( $\beta$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) une forme intermédiaire ( $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 520°C) et une forme haute température ( $\alpha$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 1170°C) <sup>114</sup>. Les films minces sont réalisés à température ambiante ou à température

plus élevées allant jusqu'à 450°C<sup>56</sup>. Dans nos conditions, les films minces sont donc amorphes ou cristallisés sous la forme beta (fiche pdf 25-1030). Afin de déterminer si nos dépôts sont cristallisés, et le cas échéant, sous quelle forme, une mesure de diffraction des rayons X en incidence rasante ( $\omega = 0.6^\circ$ ) a été réalisée sur le dépôt LP05 (Fig 3.8 a). On identifie clairement les réflexions (110), (001) et (210) de la forme orthorhombique  $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$  à 22.36°, 23.41°, 33.93°. La phase  $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$  cristallise dans le groupe d'espace Pmn2<sub>1</sub> représentée sur la figure 3.8b. Il s'agit d'une structure dans laquelle on distingue des plans successifs de tétraèdresPO<sub>4</sub> non connectés et séparés d'un ion Li<sup>+</sup>. Le chemin de diffusion des ions lithiums est tridimensionnel.

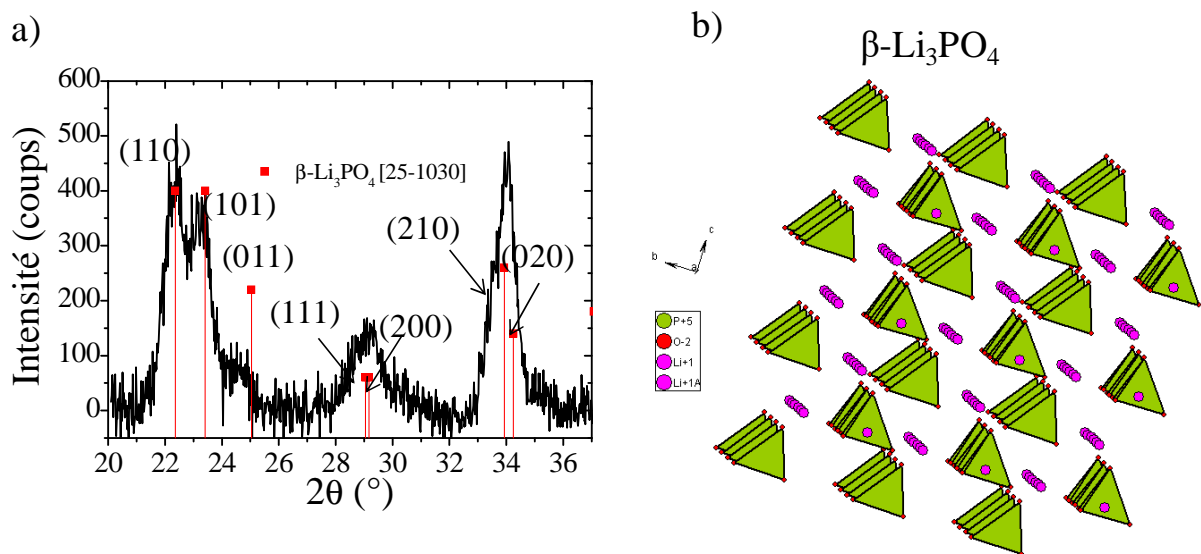


Figure 3.8: a) DRX en incidence rasante de LP05 entre 20 et 37° et b) Représentation de la forme  $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$  dans le groupe d'espace Pmn2<sub>1</sub>.

Une mesure de DRX en incidence rasante a également été effectuée sur les dépôts LP250 à LP350. Leurs diffractogrammes, représentés figure 3.9, montrent une évolution de la cristallinité en fonction de la température. En effet, à 250°C, le signal est très bruité, et on ne distingue que trois larges pics à 23, 29 et 34°. Les pics sont de plus en plus fins et distincts lorsqu'on augmente la température jusqu'à 300°C. Contrairement à ce qu'on aurait pu penser et à ce qu'ont obtenu Leskala et al.<sup>76</sup>, les dépôts réalisés à 325 et 350°C sont moins « cristallisés » ce qui corrobore avec l'hypothèse d'un début de décomposition du précurseur de lithium à partir de 325°C.

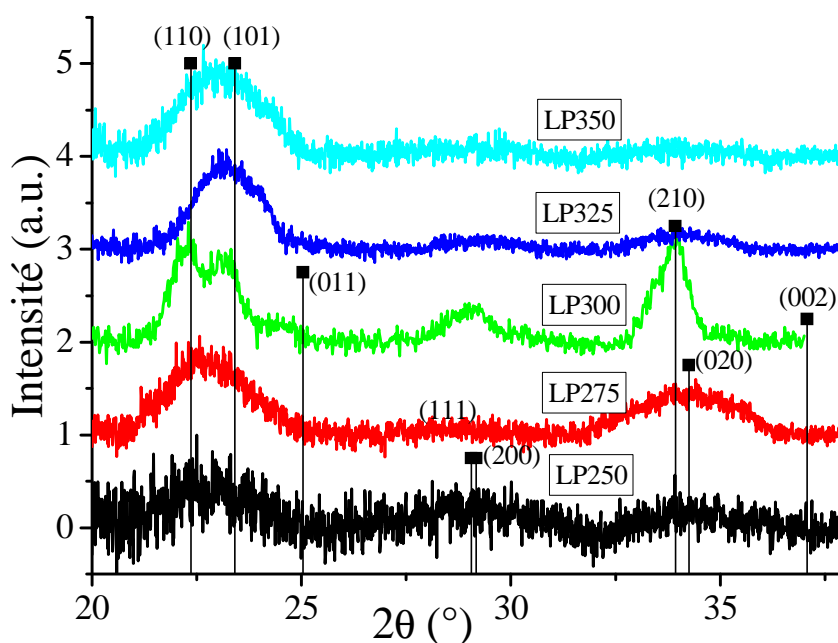


Figure 3.9: DRX en incidence rasante de LP250-350 montrant l'évolution de la cristallinité du  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (fiche pdf 25-1030) en fonction de la température de dépôt ainsi que la dégradation du matériau au-delà de 300°C.

Le couplage des analyses élémentaires et structurales permettent donc d'affirmer que les dépôts réalisés correspondent bien à du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> partiellement cristallisé sous sa forme basse température, orthorhombique, beta. Ce matériau a été développé dans le but d'être utilisé en tant qu'électrolyte dans une microbatterie Li-ion. Il convient donc d'évaluer son comportement électrochimique en termes de stabilité électrochimique et de conductivité ionique notamment.

### 3.2.2 Caractérisations électrochimiques du matériau déposé

#### 3.2.2.1 Détermination de la conductivité ionique par Spectroscopie d'impédance électrochimique complexe (EIS)

La méthodologie employée pour réaliser ces mesures est basée sur le travail de J. B. Bates<sup>115</sup> sur le LiPON, et consiste en un empilement de couches minces Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Pt sur un substrat de Si réalisé de manière à avoir des surfaces de test bien définies de 0.18 cm<sup>2</sup>. Le platine est utilisé comme électrode bloquante. Sauf changement précisé, les dépôts sont effectués dans les conditions standards (TMPO (4/6 s), LiO<sup>T</sup>Bu (1/6 s), à 300°C). Deux séries de mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont alors été réalisées, en fonction de l'épaisseur du dépôt : 10 nm (LP10), 30 nm (LP30) et 60 nm (LP60), et la seconde en fonction de la



température du réacteur lors du dépôt : 250°C (LP250), 300°C (LP300) et 325°C (LP325). Le tableau 3.3 regroupe le nom des dépôts, les paramètres associés et les résultats d'ajustement obtenus avec EC-lab.

	Épaisseur (nm)	Température du réacteur (°C)	Rel- fit (Ω)	Résistance spécifique de surface (Ω.cm <sup>2</sup> )	σi- fit (S.cm <sup>-1</sup> )
LP10	10	300	20.98	3.78	2.65x10 <sup>-7</sup>
LP30	30	300	32.76	5.90	5.09x10 <sup>-7</sup>
LP60 ou LP300	60	300	54.59	9.83	6.11x10 <sup>-7</sup>
LP250	42	250	161.3	29.03	1.45x10 <sup>-7</sup>
LP325	60	325	146.2	26.32	2.28x10 <sup>-7</sup>

Table 3.3: Paramètres et résultats de résistance spécifique de surface et de conductivité ionique obtenus par EIS sur chacun des dépôts testés

Les diagrammes de Nyquist ainsi que les courbes de conductivité en fonction de la fréquence, des dépôts en fonction de la température du réacteur avec une épaisseur fixée aux alentours de 50 nm (~1000 cycles d'ALD) LP250, LP300 et LP325 sont représentés figure 3.10 a et b). Les diagrammes de Nyquist (fig 3.10 a) sont des demi-cercles. Il n'y a pas de droite de diffusion aux basses fréquences, contrairement aux résultats proposés par X. Sun et al<sup>77</sup>, ce qui correspond au signal typique d'un électrolyte solide entre deux électrodes bloquantes, sans diffusion de lithium dans les couches de platine (modélisé par le circuit équivalent proposé en encart figure 3.10a)). Les conductivités ioniques de LP250 et LP325, mesurées à température ambiante, ont été évaluées à 1.45x10<sup>-7</sup> et 2.28x10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup> respectivement tandis que pour LP300, on obtient une conductivité ionique de 6.11x10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Cette valeur est :

- 1) du même ordre de grandeur que celle obtenue pour du LiPON déposé par ALD récemment par les groupes de G. Rubloff<sup>78</sup> et de M. Karpinnen<sup>79</sup>;
- 2) d'un ordre de grandeur plus élevé que celle obtenue par P. H. L. Notten<sup>56</sup> pour du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> déposé par MOCVD;
- 3) du même ordre de grandeur, que celle obtenue par le groupe de J. Kawamura<sup>116,117</sup> pour du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> optimisé par PLD.

Les conductivités ioniques calculées par les deux méthodes (Fig 2.15b) sont parfaitement identiques, ce qui valide le résultat avancé.

Pour LP300, la résistance spécifique de surface est de 9.83 Ω.cm<sup>2</sup> soit trois fois meilleure que celle obtenue pour des films minces de LiPON<sup>118</sup> déposés par pulvérisation cathodique RF (1 μm, 3x10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup>, soit 33 Ω.cm<sup>2</sup>), soit une méthode de dépôt qui ne permet pas l'obtention de dépôt conforme.

Etant donné, que nous n'avons pas détecté de court-circuit durant ces mesures, l'objectif suivant est de réduire l'épaisseur de l'électrolyte afin de minimiser la résistance spécifique de surface. Des dépôts de 10 (LP10), 30 (LP30) et 60 nm (LP60) ont alors été effectués à 300°C.

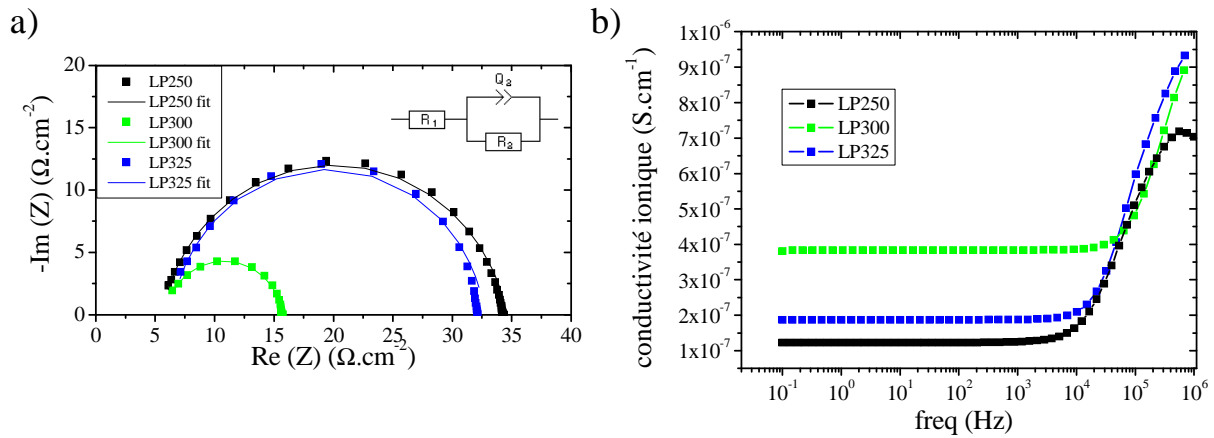


Figure 3.10: a) Diagramme de Nyquist avec un schéma du circuit équivalent utilisé pour ajuster la courbe de tendance en encart et b) Conductivité ionique en fonction de la fréquence des dépôts LP250, LP300 et LP325.

Les diagrammes de Nyquist des dépôts LP10, LP30 et LP60 sont représentés figure 3.11. La conductivité ionique obtenue pour LP30 est de  $5.09 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  ce qui est très proche de la valeur obtenue pour LP60 ( $6.11 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Cependant, la résistance spécifique de surface est considérablement réduite à  $5.90 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Si l'on réduit un peu plus l'épaisseur, en dépit d'une surprenante légère diminution de la conductivité ionique ( $2.65 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), LP10 atteint une remarquable résistance spécifique de surface de  $3.78 \Omega \cdot \text{cm}^2$  avec un film très compact, sans craquelures ni fissures puisqu'aucun court-circuit n'est détecté. En confrontant ces résultats à ceux publiés jusqu'à présent, cette valeur n'a jamais été atteinte pour un électrolyte solide et est :

- 1) 133% plus faible que celui obtenu par le groupe de B. Dunn<sup>75</sup> en 2014 pour du  $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{SiO}$  déposé par ALD.
- 2) 500% plus faible que ceux obtenus en 2015 pour du LiPON déposé par ALD<sup>78,79</sup>.

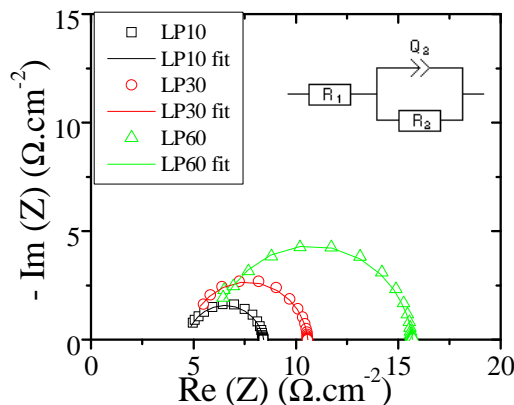


Figure 3.11: Diagrammes de Nyquist avec schéma équivalent en encart des dépôts LP10, LP30 et LP60 à 300°C révélant une évolution de la conductivité ionique des ions lithium lorsqu'on réduit l'épaisseur du film.

Nous avons donc démontré que ce Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est un bon candidat en tant qu'électrolyte solide car pour un film mince de 10 nm la couche est compacte, sans fissures ni craquelures et présente une conductivité ionique proche de  $3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  pour une résistance spécifique de surface inférieure à  $4 \Omega.\text{cm}^2$ . Un second critère important : la fenêtre électrochimique de stabilité de l'électrolyte reste à évaluer.

### *2.2.2.2 Détermination de la fenêtre électrochimique de stabilité du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> par voltammétrie cyclique (CV)*

Pour ce faire, deux échantillons ont été testés par CV à  $0.1 \text{ mV.s}^{-1}$  dans la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte liquide (1M LiTFSI, EC :DEC (1 :1)), à savoir, entre 0.5 et 4.7 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Pour avoir une référence, le premier échantillon est constitué de l'empilement suivant : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (70 nm)/ Pt (40 nm). Les couches de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Pt sont déposées par ALD sur un substrat Si (100) plan. Pour effectuer les mesures de CV, l'échantillon à tester est considéré comme électrode de travail puis un morceau de Li métallique est utilisé à la fois comme contre-électrode et électrode de référence. Pour le deuxième échantillon, un dépôt de 60 nm de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (TMPO 4/6 s, LiO<sup>T</sup>Bu 1/6 s, à 300°C) est effectué sur l'empilement Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Pt. La limite à bas potentiel est fixée à 0.5 V vs Li/Li<sup>+</sup> pour éviter la formation d'alliage Pt-Li tandis qu'à haut potentiel, la limite est imposée par l'électrolyte liquide, connu pour se décomposer à partir de 4.7 V vs Li/Li<sup>+</sup>.

Comme le montrent les CV présentées en figure 3.12, l'électrolyte solide Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> présente un large domaine de stabilité électrochimique, au moins jusque 4.5 V vs Li/Li<sup>+</sup> ce qui corrobore avec les résultats obtenus par le groupe de Kawamura<sup>117</sup>. D'après la CV référence (sans Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), l'électrolyte liquide commence à se décomposer à partir de 4.2 V vs Li/Li<sup>+</sup>. A 4.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>, une densité de courant de  $0.022 \text{ mA.cm}^{-2}$  est atteinte alors qu'en présence de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, et en prolongeant le balayage en potentiel jusqu'à 4.7 V vs Li/Li<sup>+</sup>, un pic d'oxydation est clairement visible à 4.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Il est donc possible que le Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ne soit pas stable au-delà.

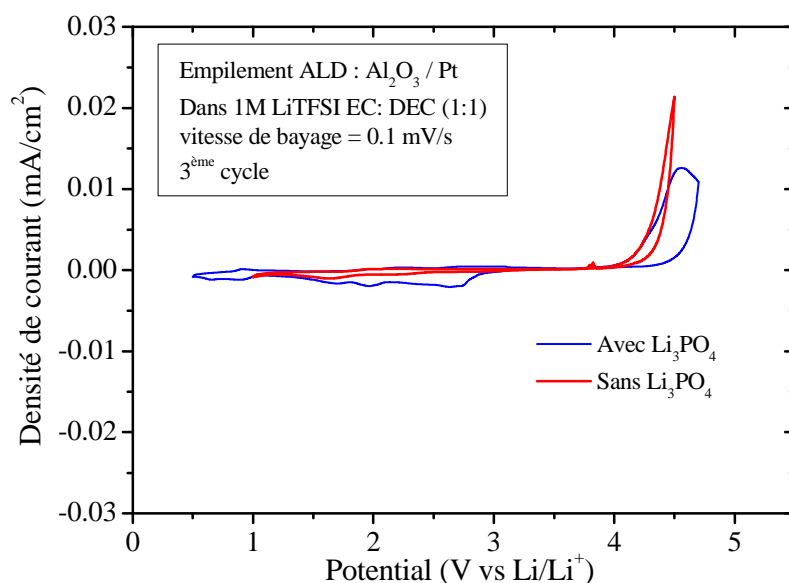


Figure 3.12: La stabilité électrochimique a été évaluée par CV. Le 3ème cycle des cyclovoltammogrammes de l'empilement des couches ALD AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt dans 1M de LiTFSI EC:DEC (1:1) avec et sans Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> réalisés à une vitesse de balayage de 0.1 mV.s<sup>-1</sup>.

Nous avons donc démontré que le matériau formé était bien du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(par mesures ICP-OES, et diffraction des rayons X). Les analyses électrochimiques aboutissant à une très bonne conductivité ionique (6x10<sup>-7</sup>S.cm<sup>-1</sup>) ainsi qu'à une résistance spécifique de surface inférieure à 10 Ω.cm<sup>2</sup> font de ce matériau un excellent candidat quant à son utilisation en électrolyte solide. De plus, il possède un domaine de stabilité électrochimique étendu allant jusqu'à 4.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>.

N'oublions pas que l'objectif de ces travaux est la réalisation d'une microbatterie 3D tout solide. Il nous faut donc maintenant i) vérifier la conformité du dépôt, ii) valider son rôle d'électrolyte en empilement avec une électrode.

### 3.3 Validation sur substrat tridimensionnel

#### 3.3.1 Conformité du dépôt

L'une des raisons majeures qui nous ont poussé à sélectionner l'ALD comme technique de dépôt est la possibilité d'obtenir des dépôts conformes (c'est à dire capable d'épouser de façon uniforme un substrat structuré). Les structures en micromurs sont idéales pour vérifier la conformité du dépôt, car il s'agit d'une structure en tranche, qui après clivage, est facilement

observable au microscope à balayage (MEB).Elles présentent un rapport d'aspect (ratio entre la profondeur des murs et l'espace entre deux murs) allant de 25 à 50.

Dans un premier temps, un dépôt de 60 nm de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est réalisé dans les conditions de dépôt standard (TMPO 4/6 s, LiO<sup>T</sup>Bu 1/6 s, à 300°C) sur des micromurs de rapport d'aspect 40. Après observation au MEB, une conformité de seulement 40% est atteinte, ce qui est insuffisant. La conformité des dépôts peut être limitée non seulement par le temps de diffusion des précurseurs, donc par les temps de purge, mais aussi par la chimisorption des molécules des précurseurs sur les sites actifs disponibles et donc le temps pulse <sup>119</sup>. Or, le nombre de sites actifs disponibles est considérablement augmenté pour un substrat structuré par rapport à un substrat plan. Ainsi, pour améliorer notre conformité, les temps de purge ont été doublés (6s -> 12 s) et les temps de pulse augmentés (TMPO 4-> 8 s et LiO<sup>T</sup>Bu 1-> 4 s). Un dépôt de 60 nm a été réalisé dans ces conditions sur des micromurs de rapport d'aspect 25. Comme le montre les images MEB figure 3.13, l'épaisseur du dépôt est quasi identique dans le fond des microstructures, le long des parois et en surface ce qui indique une conformité proche de 100%.

Pour aller plus loin dans cette étude, l'électrolyte solide a été testé en fonctionnement, dans un empilement avec une électrode négative de TiO<sub>2</sub> anatase développé à l'IEMN dans le cadre de la thèse d'Etienne Eustache<sup>7</sup>

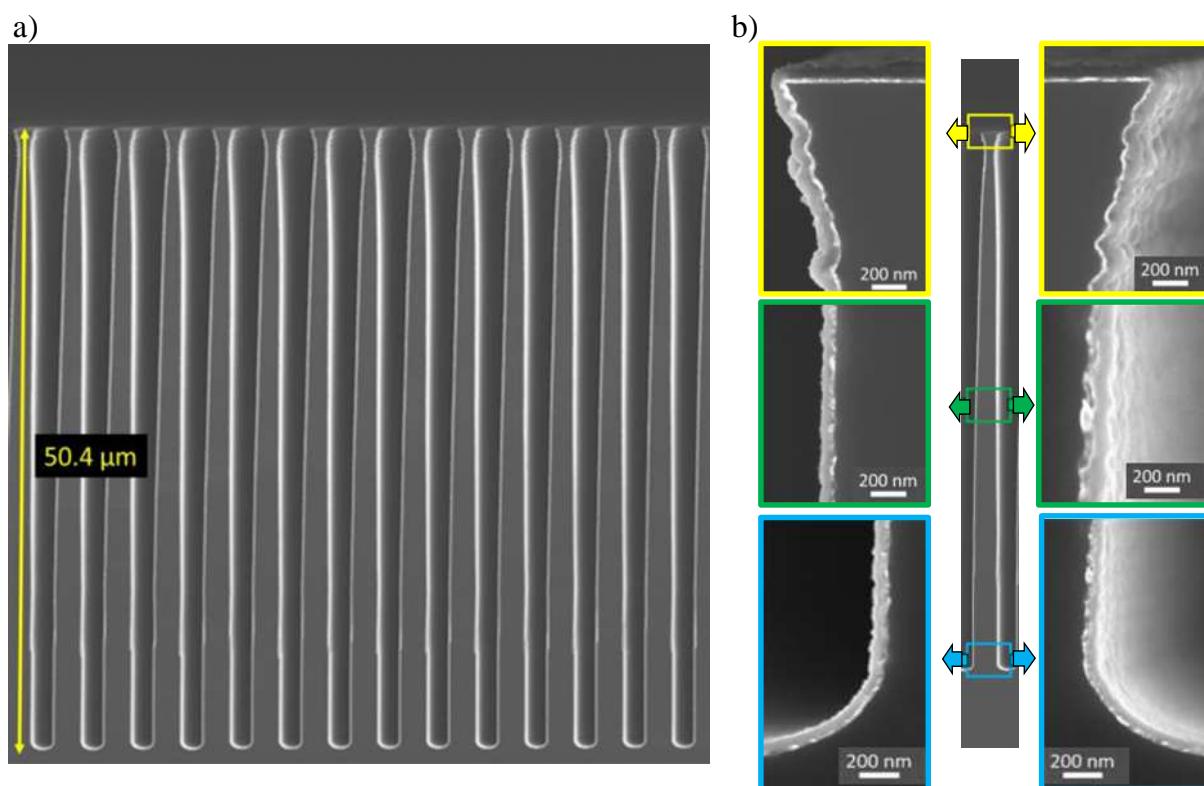


Figure 3.13: Images MEB : dépôts conformes de platine (40 nm) et de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (60 nm).

### 3.3.2 Test de l'empilement Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Pour démontrer le potentiel de cette technologie, six échantillons ont été préparés. Tous sont réalisés par dépôts successifs par ALD, d'une couche isolante (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 120 nm), d'un collecteur de courant (Pt 40 nm), d'une électrode négative (TiO<sub>2</sub> anatase 55 ou 155 nm). Le premier S<sub>2D1</sub>, en configuration planaire, sera utilisé comme référence avec un dépôt de 55 nm de TiO<sub>2</sub>. Aucun dépôt de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ne sera effectué dessus. Les deuxième et troisième, S<sub>2D2</sub> et S<sub>2D3</sub> sont également en configuration planaire, mais l'empilement contient des couches de différentes épaisseurs. Les trois autres échantillons sont constitués du même empilement, mais sur des substrats de silicium microstructurés (micro piliers (MP), simple micro tubes (SMT) et double micro tubes (DMT)). Les paramètres géométriques ainsi que l'épaisseur des différents échantillons sont regroupés dans le tableau 3.4.

Nom	$\Phi_{out} - \Phi_{in}$ (μm)	Espacement (μm)	Périodicité spatiale (μm)	Profondeur de gravure (μm)	% de profondeur intérieure	AE F calc	épaisseur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nm)	épaisseur Pt (nm)	épaisseur TiO <sub>2</sub> (nm)	épaisseur Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (nm)
S <sub>2D1</sub>	-	-	-	-	-	1	120	40	55	-
S <sub>2D2</sub>	-	-	-	-	-	1	120	40	55	40
S <sub>2D3</sub>	-	-	-	-	-	1	120	40	155	20
MP	3	1	4	24	-		120	40	77	40
SMT	5-1	1	6	78	60	53	120	40	155	20
DMT	5-1	1	6	58	53	45	120	40	55	20

Tableau 3.4: paramètres géométriques des différents échantillons testés en électrochimie et/ou en MET et nanotomographie



3.3.2.1 Contrôle de la structure de l'empilement et de la conformité sur des micros piliers

L'analyse structurale par microscopie électronique à transmission (MET) de l'empilement Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, est réalisée sur des micropiliers. La figure 3.14D) montre les différentes couches de l'empilement et on note que les épaisseurs mesurées coïncident avec celles estimées au MEB. Et notamment, trois zones d'intérêts sont mises en valeurs. En vert (figure 3.14 A-C), on montre l'analyse de l'interface Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. L'image A) montre que le Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est faiblement cristallisé devant le TiO<sub>2</sub> qui cristallise sous la forme anatase comme le montre le cliché de diffraction C obtenu par transformée de Fourier à partir de l'image haute résolution B. L'obtention de cercles concentriques est caractéristique de la polycristallinité du TiO<sub>2</sub>. La zone rouge correspond à l'interface TiO<sub>2</sub>/Pt. L'image haute résolution E confirme que les deux couches sont très bien cristallisées. La zone bleue, focalise sur l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si. Sur l'image F), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est amorphe, et Si est parfaitement cristallisé et orienté selon la direction (100) comme le montre le diffractogramme SAED H) par la présence de point au lieu des cercles concentriques.

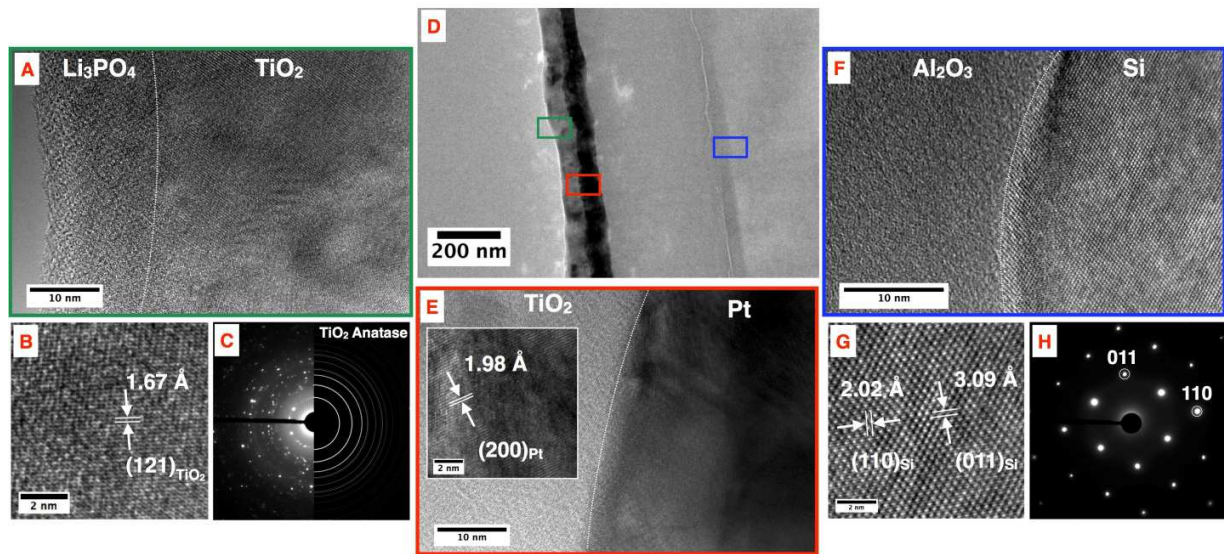


Figure 3.14: A) Image HRTEM de l'interface Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, où TiO<sub>2</sub> est cristallisée B) sous la forme anatase, confirmée par la figure SAED C). D) image TEM d'un pilier sur lequel plusieurs couches ont été déposés, où différentes zones d'intérêts sont désignées: vert (A-C), rouge (E), et bleu (F-H). L'image HRTEM E) montre l'interface TiO<sub>2</sub>/Pt avec en inset des franges correspondant aux plans de réflexion (200) du Pt. F) Image HRTEM de l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si. H,G) HRTEM et graphe de diffraction électronique du Si.

Dans le but d'aller plus loin dans l'analyse, une série de mesure par microscopie par transmission des rayons X (TXM) a été effectuée sur un micro pilier pour pouvoir reconstruire une image 3D (nanotomographie) de ce dernier recouvert des différentes couches étudiées. Comme le montre la

figure 3.15 A et B), les différentes couches de l'empilement sont distinguées, selon une topologie concentrique, par contrastes relatifs et les épaisseurs sont en accord avec celles mesurées au MET. Les figures 3.15 C et D) reconstituent parfaitement la forme du pilier et mettent en évidence des stries régulières illustrant le phénomène de « scalloping » lors du processus de gravure. Par ailleurs, la superposition des couches de façon uniforme le long du pilier confirme la conformité du dépôt.

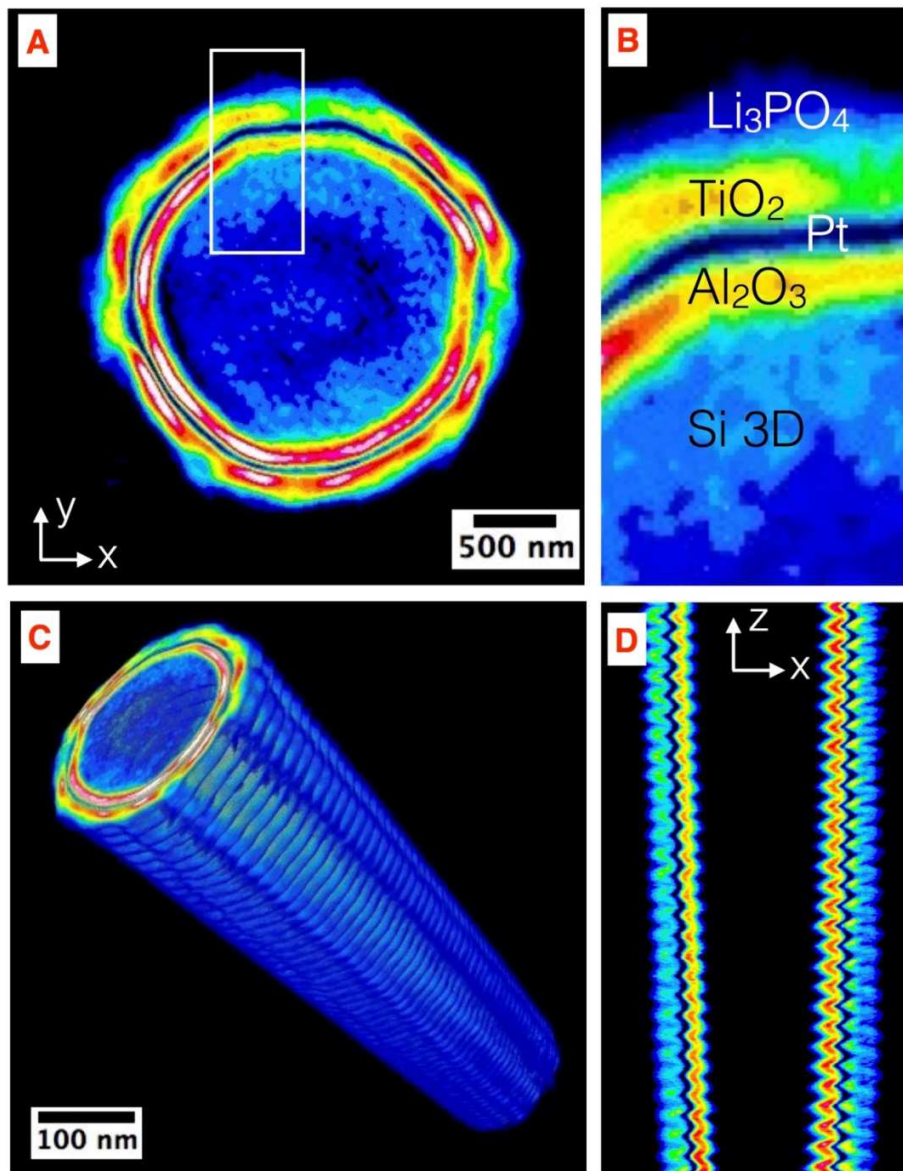


Figure 3.15: A) Image TXM, vue de dessus d'un micro pilier de Si recouverts de quatre couches fonctionnelles déposées par ALD. B) Zoom sur l'encadré blanc, montrant les quatre couches empilées. C) Reconstruction par tomographie TXM d'un micro pilier. D) Vue longitudinale du micro pilier selon le plan xz.



Dans le cadre de la thèse de Jérémy Freixas, le procédé de fabrication des micro tubes a été minutieusement optimisé jusqu'à l'obtention de tubes (cf tableau 3.4 ligne SMT) de profondeur de 78  $\mu\text{m}$  avec un espacement de 1  $\mu\text{m}$  ce qui procure un gain de surface calculé de 53. Avec de tels paramètres géométriques, il est possible de déposer jusqu'à 155 nm de TiO<sub>2</sub> ce que nous pouvons appeler une couche épaisse pour un dépôt ALD et ce qui n'est pas envisageable avec la plupart des concepts 3D proposés<sup>120-122</sup>. Sur ces micro structures, le même empilement (Si(100)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) de couches successives a été réalisé par ALD, sauf que pour exacerber la capacité surfacique, 155 nm de TiO<sub>2</sub> ont été déposés.

Dans la même stratégie que précédemment, la qualité de l'empilement, des interfaces, ainsi que la composition des couches ont été vérifiées par microscopie électronique à transmission (MET). De la même façon une découpe FIB a été réalisée afin d'isoler un micro tube sur une lame MET. La figure 3.16 confirme une conformité proche de 100% sur des micros tubes avec les images TEM globale A puis zoomées sur le haut du tube (encadré rouge 1) (D) et les long des parois (encadré rouge 3) (C). La cartographie des éléments réalisée par EDS permet l'identification des couches : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en orange, Pt en bleu, TiO<sub>2</sub> en vert, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en noir et une couche protectrice de SiO<sub>2</sub> en rouge. Les images en champs sombre et en champs clair permettent de distinguer proprement les différentes couches et de conclure quant à la qualité des interfaces qui sont bien définies et sans phénomènes de diffusion.

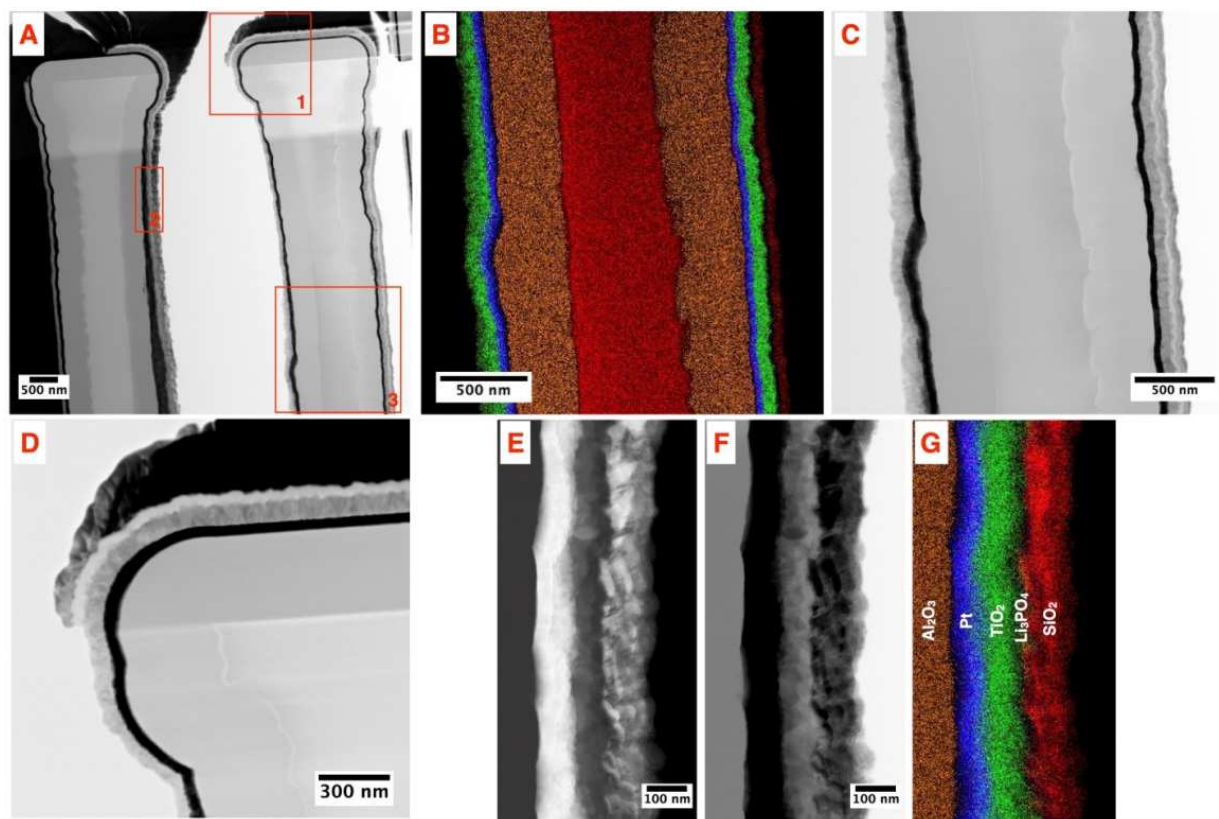


Figure 3.16: A) Image MET d'un simple micro tube (SMT) avec un zoom sur la surface (D) et sur les parois (C). B) analyse de la composition des couches par cartographie (EDS) des éléments chimiques avec un zoom sur la paroi G). Image en champs sombre E) et en champs clairs F) de l'empilement des quatre couches fonctionnelles le long de la paroi.

Ces micro tubes, avec cet empilement de quatre couches fonctionnelles (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 120 nm/Pt 40 nm/TiO<sub>2</sub> 155 nm /Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 20 nm) à ensuite été testé électrochimiquement en électrolyte liquide 1M LiTFSI EC : DEC, 1 : 1, avec du lithium métallique utilisé comme contre-électrode et électrode de référence. Le même empilement sur substrat planaire (S<sub>2D3</sub>) a également été testé et la capacité surfacique obtenue sera considérée comme référence planaire, et comparée aux capacités surfacique des échantillons 3D. Des cycles de charges-décharges ont ainsi été réalisés à C/3 pour S<sub>2D3</sub> entre 1 et 3.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Le régime 1C équivaut à une heure de charge puis une heure de décharge. On reconnaît, le comportement galvanostatique classique du TiO<sub>2</sub> anatase, à savoir un plateau de décharge à 1.7 V vs Li/Li<sup>+</sup><sup>123</sup>. Ce comportement démontre la conduction ionique des ions lithium, du lithium métallique à l'électrode négative de TiO<sub>2</sub>, à travers l'électrolyte solide Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Une capacité surfacique de 3.2 μAh.cm<sup>-2</sup> est calculée en tenant compte de l'épaisseur de matériau actif (155 nm) ainsi que de la surface de test (0.785 cm<sup>2</sup>). De la même manière, des cycles de charge-décharge ont été exécutés à différents régimes (de C/16 à 2C) entre 1.1 et 2.4 V vs Li/Li<sup>+</sup> sur l'empilement sur les SMT (gain de 53). La figure 3.17 montre les résultats électrochimiques obtenus pour les SMT. Une capacité surfacique de 0.37 mAh.cm<sup>-2</sup>

<sup>2</sup>est atteinte à C/16, grâce à la combinaison d'un fort gain de surface (53) et d'une couche de matériau actif épaisse (155 nm). La figure 3.17 a), montre que plusieurs cycles sont nécessaires pour stabiliser la capacité surfacique de l'électrode négative couverte d'un électrolyte solide (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Lorsqu'on augmente le régime de cyclage à C/3, la capacité surfacique décroît de 0.36 à 0.21 mAh.cm<sup>-2</sup>, ce qui correspond à la capacité de référence planaire multipliée par 51. On est donc très proche du gain théorique calculé. Lorsqu'on augmente le régime de cyclage jusqu'à 2C, la capacité surfacique chute à 0.076 mAh.cm<sup>-2</sup>. Un déplacement, ainsi qu'une réduction (quasi jusqu'à disparition) du plateau d'insertion des ions Li vers des potentiels plus faibles en fonction du régime de charge-décharge est également observé. Cependant, l'électrode possède une très bonne capacité de rétention, car en redescendant le régime à C/11, la capacité surfacique reste stable à 0.32 mAh.cm<sup>-2</sup> sur 75 cycles.

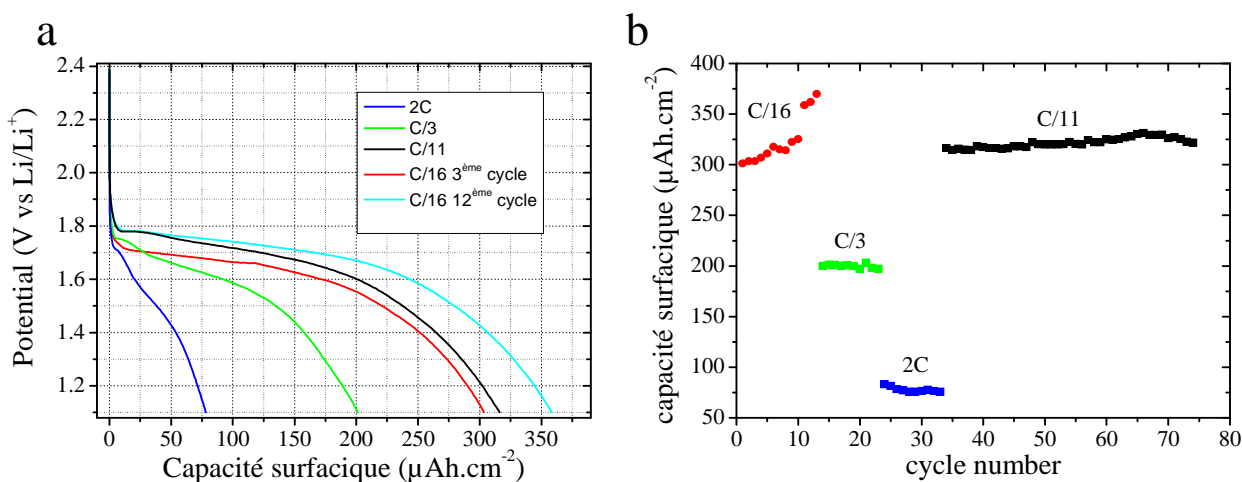


Figure 3.17: Electrochimie des SMT dans LiTFSI 1M EC:DEC (1:1). a) Evolution du potentiel de TiO<sub>2</sub> en fonction de la capacité surfacique de décharge à différents régimes (C/16 à 2C). b) Evolution de la capacité de surface en décharge en fonction du nombre de cycles.

Le comportement électrochimique de cet empilement valide ainsi l'utilisation du Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en tant qu'électrolyte solide. Comme dit ci-dessus, après 75 cycles, une capacité surfacique de 0.32 mAh.cm<sup>-2</sup> est mesurée, soit plus du double que celle obtenue par S. George et al.<sup>59</sup> pour une couche de 16 nm de TiO<sub>2</sub> sur des nanofils de nickel. Lors de la structuration du substrat, l'espace laissé entre deux nanofils est insuffisant pour permettre l'augmentation de l'épaisseur de la couche de matériau actif qui doit être inférieure à 20 nm. Ce « défaut » de structuration montre les limites de leur concept qui ne pourra pas concurrencer les microbatteries planaires. A titre de comparaison, une électrode positive de LiCoO<sub>2</sub> déposée par pulvérisation cathodique RF possède une capacité surfacique de décharge normalisée par rapport à son épaisseur de 0.06mAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup><sup>184</sup>, ce qui signifie que pour un film de 3 μm d'épaisseur une capacité surfacique 0.18mAh.cm<sup>-2</sup> sera atteinte.

La technologie des SMT proposée ici, permet d'atteindre une capacité surfacique de 0.37 mAh.cm<sup>-2</sup> et l'espacement entre deux SMT permet d'augmenter l'épaisseur de TiO<sub>2</sub>, dans les limites des dépôts ALD. D'excellentes performances sont ici montrées sur la technologie des simples micro tubes. Cependant, en termes de procédé de micro-fabrication, une limite instrumentale va s'imposer. Il est donc nécessaire de se tourner vers un nouveau design pour accroître le gain.

### *3.3.2.3 Optimisation du design : tests de conformité et de performances électrochimiques sur des doubles micro tubes (DMT)*

Suite aux travaux de thèse, d'Etienne Eustache et de Jérémy Freixas, le design des doubles tubes (DMT) semble prometteur. En effet, l'empilement des quatre couches fonctionnelles (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 120 nm/Pt 40 nm/TiO<sub>2</sub> 55 nm /Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 40 nm) a été déposé sur des DMT proposant un gain de surface de 45 (les paramètres géométriques sont détaillées dans le tableau 3.4).

De la même manière que pour les autres structures, une analyse MET a été réalisée sur un double tube, de façon à vérifier la stabilité de la structure et la conformité des différentes couches sur ce nouveau design. L'image MET, (3.18A) montre clairement la conformité des différents dépôts à l'intérieur comme à l'extérieur des doubles tubes. En zoomant progressivement vers le coin gauche du double tube (image 3.18 B, C et D), l'empilement des quatre couches est clairement mis en évidence par analyse de contraste en Z.

La composition chimique élémentaire des différentes couches ainsi qu'un éventuel phénomène d'inter-diffusion aux interfaces ont été investigués par spectroscopie à rayon X d'énergie dispersive (EDS) (figure 3.18 E-J). D'après les cartographies des différents éléments chimiques (l'élément Si en rouge (fig 3.18F), l'élément Al en orange (fig. 3.18G), l'élément Pt en bleu (fig 3.18H) et l'élément Ti en vert (figure 3.18I)), trois couches sont clairement identifiées sans phénomènes d'inter diffusion aux interfaces. Lorsqu'on focalise sur la paroi extérieure du DMT (fig 3.18J), une fine zone d'ombre apparaît entre la couche de TiO<sub>2</sub> et la couche de protection SiO<sub>2</sub> en surface. Le lithium n'est pas détectable par EDS, par contre, le phosphore l'est. Cette fine couche peut être attribuée au Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. L'analyse structurale par MET haute résolution (fig 3.18K), confirme la cristallisation du TiO<sub>2</sub> sous la forme anatase.

Ces nouvelles structures sont donc suffisamment mécaniquement robustes pour supporter un recouvrement multicouche. De plus, ces analyses montrent que les différents dépôts ALD restent conformes quelle que soit la structuration du substrat Si (piliers, tubes (simple ou double)).



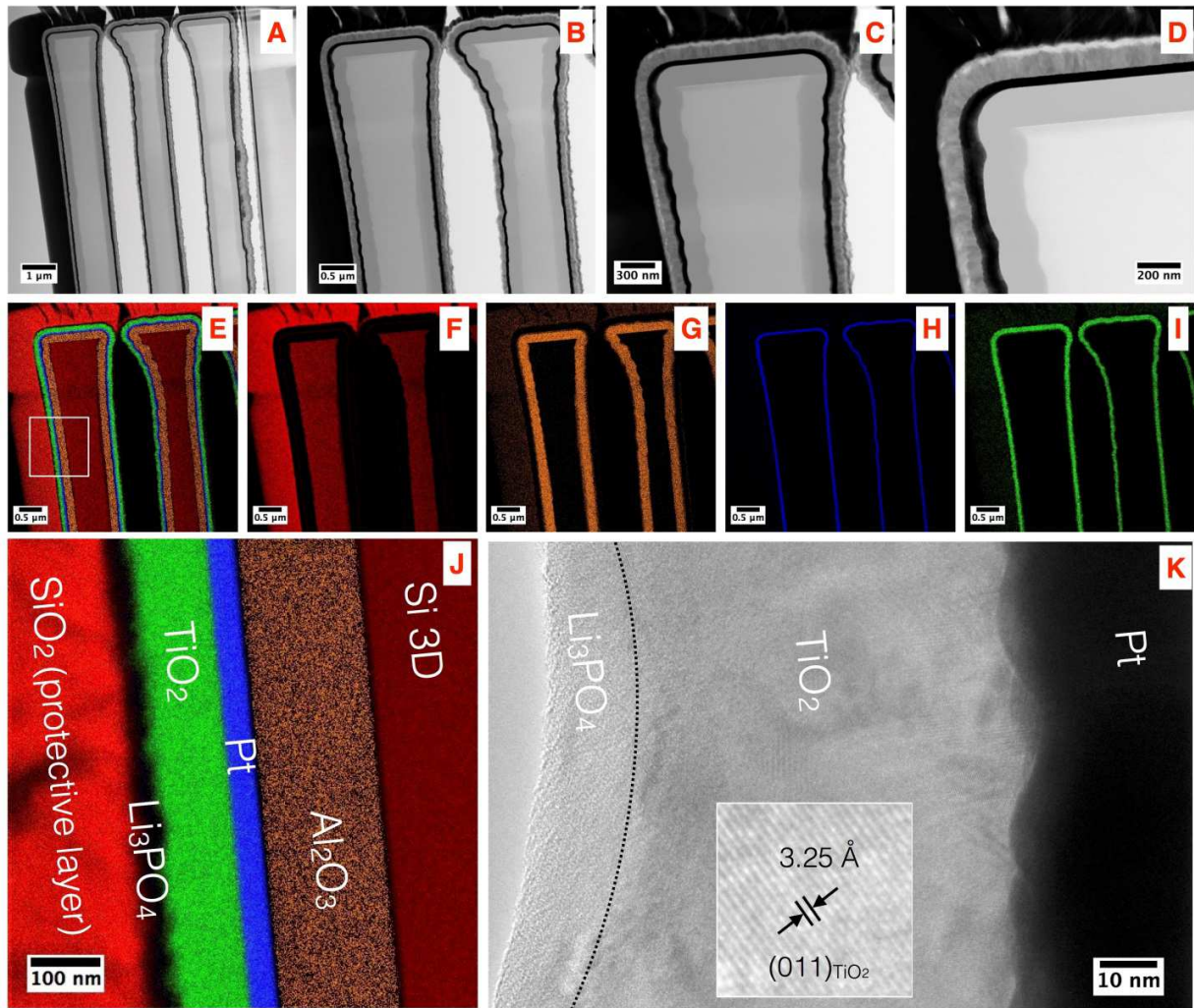


Figure 3.18: A-D) Images MET d'un double tube avec un grossissement progressif. E-J)  $\mu$ EDS et cartographie des éléments composant les différentes couches de l'empilement. K) image MET haute résolution du haut de l'empilement Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt.

Le comportement galvanostatique de la technologie des DMT, a également été testé en demi batterie face à du lithium métallique et en électrolyte liquide avec 1M de LiTFSI, ED:DEC (1:1), à différents régime de charge-décharge entre 1.1 et 2.4 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Les épaisseurs de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (40 nm) et de TiO<sub>2</sub> (55 nm) étant différentes de celles utilisées pour les SMT, cet empilement a également été testé à un régime C/10 sur substrat planaire, fournissant une capacité surfacique de 0.0035 mAh.cm<sup>-2</sup>, à titre de référence. La figure 3.19 montre l'évolution de la capacité surfacique en fonction des différents régimes de charge-décharge et du nombre de cycles. Ainsi, la technologie des DMT est capable de tenir au moins 70 cycles, fournissant une capacité surfacique de 0.115 mAh.cm<sup>-2</sup> à C/10, soit un gain de 33 légèrement inférieur à celui calculé. Néanmoins, il s'agit d'un premier test avec cette technologie et la marge d'optimisation est relativement importante.

La technologie des doubles tubes est donc prometteuse car la profondeur des structures (58  $\mu\text{m}$ ) est inférieure à celle des simples tubes (78  $\mu\text{m}$ ). Le procédé de micro-fabrication peut donc être encore amélioré. La structure est suffisamment large pour accueillir un dépôt de matériau actif (TiO<sub>2</sub>) plus conséquent, ce qui exacerbera la capacité surfacique.

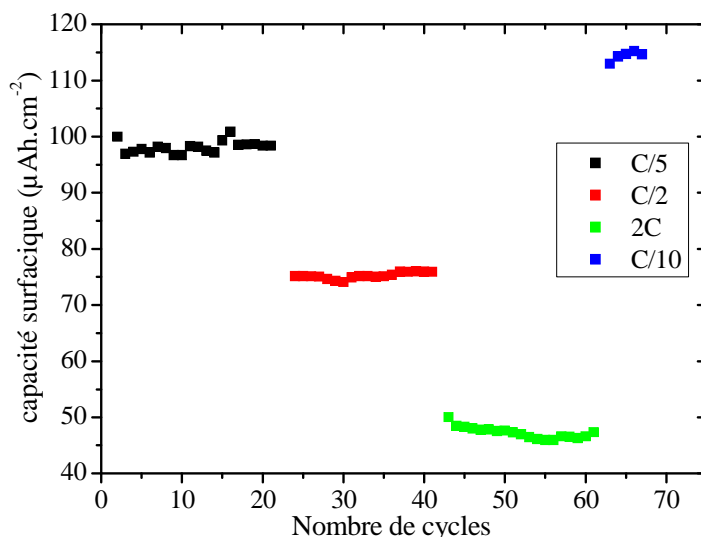


Figure 3.19: Evolution de la capacité surfacique des DMT en fonction du nombre de cycles, à différents régimes (C/10 à 2C).

### 3.4 Conclusion

Dans le cadre de cette étude, un électrolyte solide, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a été développé et optimisé par ALD. Les paramètres de la séquence ALD ont été ajustés aboutissant à une séquence de dépôt standard de TMPO 4/6 s, LiO<sup>T</sup>Bu 1/6 s. Ensuite la température du réacteur a été optimisée et limitée à 300°C suite à des caractérisations structurales par diffraction des rayons X en incidence rasante et microscopie électronique par transmission confirmant la formation du polymorphe  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. L'évaluation des propriétés intrinsèques de l'électrolyte par spectrométrie électrochimique d'impédance complexe et voltammétrie cyclique a permis de mesurer une conductivité ionique de  $3\cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour un dépôt de 10 nm ce qui fournit une résistance spécifique de surface de  $3.78 \Omega\cdot\text{cm}^2$ . Il s'agit d'une performance inégalée jusqu'à présent pour un électrolyte solide en terme de compromis épaisseur, conductivité ionique et résistance, car même à 10 nm, aucun court-circuit n'est détecté. Cela démontre aussi la qualité du dépôt, capable d'atteindre une conformité proche de 100% sur des structures en silicium possédant un fort rapport d'aspect. La fenêtre électrochimique a également été établie entre 1 et 4.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Enfin, la fonctionnalité de l'électrolyte solide a été validée sur plusieurs dispositifs

tridimensionnels (piliers, simples et doubles tubes) par un empilement de quatre couches fonctionnelles déposées par ALD : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Les caractérisations par microscopie électronique à transmission et microscopie des rayons X à transmission ont permis de confirmer la conformité des différents dépôts, leur composition chimique et l'absence de phénomènes d'inter diffusion entre les couches. Leur comportement électrochimique lors des tests de charge-décharge a permis d'obtenir une capacité surfacique de 0.36 mAh.cm<sup>-2</sup> avec une épaisseur de TiO<sub>2</sub> de 155 nm et une structuration simple tube avec un gain de 53. Cette valeur est 220 fois plus élevée que la meilleure valeur obtenue pour une électrode de TiO<sub>2</sub>.





---

## **Chapitre 4 : Développement d'une électrode positive : $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO) par pulvérisation cathodique radiofréquence (pulvé RF)**

---

Ce chapitre présente une étude complète du matériau d'électrode positive  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  en couche mince lors de son élaboration par pulvérisation cathodique RF. Lors d'une étude préliminaire, les paramètres clés ont été définis et l'influence du substrat a été mesurée par l'obtention d'une phase inattendue lors des recuits. Dans un second temps, la température de recuit ainsi que la pression de dépôt ont fait l'objet d'une étude approfondie. La pression de dépôt est un paramètre très important qui influe, notamment, sur la structure du matériau obtenu et donc sur son comportement électrochimique.

## 4.1 Pulvérisation cathodique RF du LMNO : cible et paramètres en jeu

### 4.1.1 Caractérisation de la cible

Tous les dépôts sont effectués à partir d'une cible quatre pouces de  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (pureté : 99.99%). Avant tout dépôt, nous avons étudié le matériau initial. Ainsi des analyses structurales par DRX et des analyses de composition par ICP-OES et EDS ont été effectuées sur la cible. Les résultats sont présentées figure 4.1.

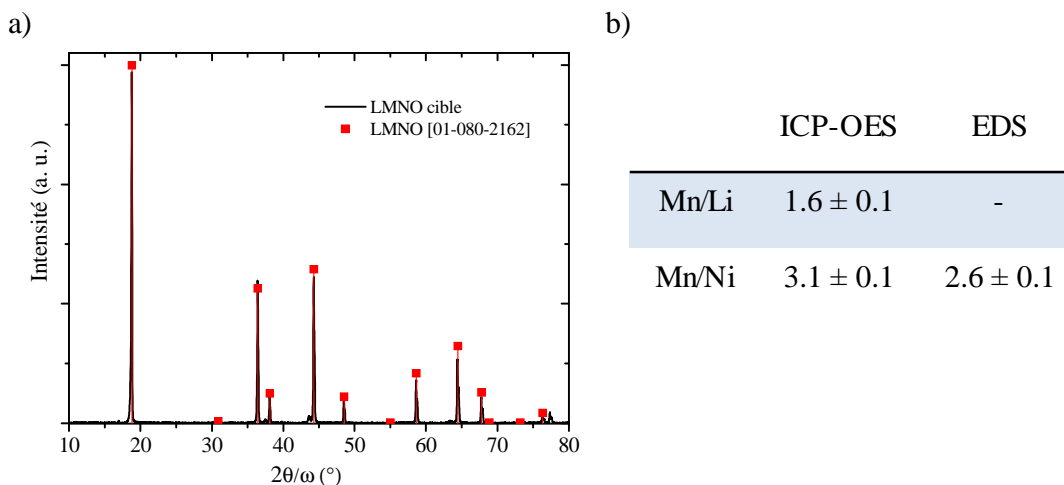


Figure 4.1: a) Diffractogramme de la cible enregistré en géométrie Bragg-Brentano confirmant la présence de LMNO avec un paramètre de maille de 8.173 Å, indexé avec la fiche JCPDS PDF 01-080-2162. b) Tableau présentant la stœchiométrie de la cible calculée à parti des données ICP-OES et EDS.

Le diffractogramme de la cible (fig 4.1a) confirme bien qu'il s'agit du LMNO puisque tous les pics sont indexés avec la fiche JCPDS PDF 01-080-2162 du LMNO. Le paramètre de maille est de 8.173 Å ce qui est très proche du paramètre de la fiche théorique. Le couplage des analyses ICP-OES et EDS permet de remonter à la stœchiométrie du matériau très proche de celle attendue ( $\text{Mn/Li} = 1.6$  pour 1.5,  $\text{Mn/Ni} = 3.1$  pour 3). La technique d'ICP-OES est beaucoup plus sensible que l'EDS ce qui explique la différence de résultats obtenus par chacune des techniques. Le matériau à partir duquel les dépôts ont été effectués est donc bien celui désiré.

### 4.1.2 Dépôt de LMNO : substrat et paramètres en jeu

En se basant sur le fonctionnement de la pulvérisation cathodique RF, décrit au chapitre 2, cinq paramètres clés peuvent influencer sur la tenue/forme du dépôt, sa morphologie ou sa structure et par conséquent sur ses propriétés électrochimiques. Parmi ceux-ci, la distance cible-substrat

influence principalement l'uniformité du dépôt ; elle a été fixée à 5 cm (distance classique). Le temps de dépôt permet de contrôler l'épaisseur une fois la vitesse de dépôt connue. La puissance appliquée à la cible influe sur la vitesse de dépôt et donc sur sa microstructure. Une densification du dépôt apparaît lorsqu'on augmente la puissance. Cependant une puissance trop importante peut endommager la cible. Dans le cadre de cette étude elle sera limitée à  $1.4 \text{ W.cm}^{-2}$ . Le flux d'argon envoyé permet de réguler la pression de dépôt. Afin d'éviter une délamination partielle voire totale du dépôt, le flux doit être autour de 50 sccm (*square cubiccentimeter*). La pression de dépôt apparaît comme un paramètre clé qui fera l'objet de la troisième partie de ce chapitre. Le schéma figure 4.2 illustre les différents paramètres en jeu lors d'un dépôt de LMNO, que nous avons choisi d'étudier.



Figure 4.2: Les différents paramètres de dépôt en pulvérisation cathodique RF, que nous avons choisi de faire varier lors de cette étude.

### 4.1.3 Apparition d'une phase additionnelle lors des recuits : l'alliage PtSi

Dans le cadre de cette étude, les dépôts sont effectués sur des substrats de silicium trois pouces sur lesquels une couche de chrome (couche d'accroche) suivi d'une couche de platine (collecteur de courant) ont été déposées, au préalable, par évaporation thermique; l'empilement est représenté figure 4.3.

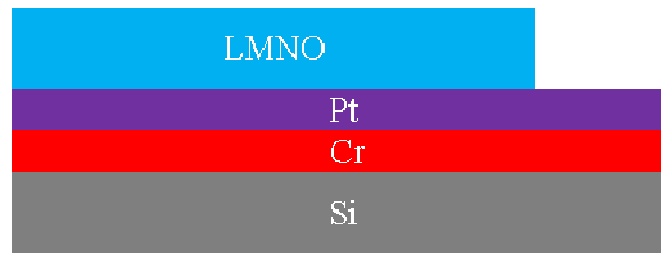


Figure 4.3: Schéma de l'empilement Si/Cr/Pt/LMNO utilisé pour le développement du LMNO.

Effectués à température ambiante, les dépôts sont amorphes et fournissent de faibles performances électrochimiques. Un recuit post-dépôt est donc nécessaire. Dans le but de former la structure du spinelle LMNO, un dépôt est recuit sous air à 700°C pendant 2h. Le dépôt est ensuite monté dans une « flat cell » en boîte à gant et testé en voltamétrie cyclique (CV) face à du lithium métallique (CE et REF) en électrolyte liquide ( $\text{LiClO}_4$  (1M) EC : DMC (1 :1)) entre 3.8 et 4.9 V vs  $\text{Li/Li}^+$ . Étonnement, les CV du dépôt avant et après recuit (fig 4.4a) sont quasi similaires, à savoir, absence de pics d'oxydoréduction correspondant au nickel et décomposition de l'électrolyte à partir de 4.7 V vs  $\text{Li/Li}^+$ . Une mesure par diffraction des rayons X (DRX) est ensuite réalisée afin : i) de vérifier la formation du spinelle LMNO et ii) d'investiguer la présence éventuelle de phase additionnelle. Les diffractogrammes des dépôts avant et après recuit (figure 4.4b) confirment la formation du spinelle LMNO après recuit et la présence du platine (fiche JCPDS PDF 01-087-0646) dans les deux cas. Cependant, deux phases additionnelles sont mises en évidence ; une phase lithiée identifiée comme étant du  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (fiche JCPDS PDF 00-027-1252) et un alliage PtSi (fiche JCPDS PDF 01-083-0152). D'un point de vue électrochimique, aucune de ces deux phases additionnelles n'explique l'absence d'activité électrochimique du LMNO sur la CV après recuit. En effet,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  présente une perte irréversible de  $\text{Li}_2\text{O}$  à 4.6 V vs  $\text{Li/Li}^{+124}$  et PtSi ne présente pas d'activité électrochimique dans ce domaine de potentiel. On remarque également la forte chute d'intensité du pic (111) du platine après recuit ce qui suggère une diffusion du platine à travers le chrome et donc un endommagement du collecteur de courant.

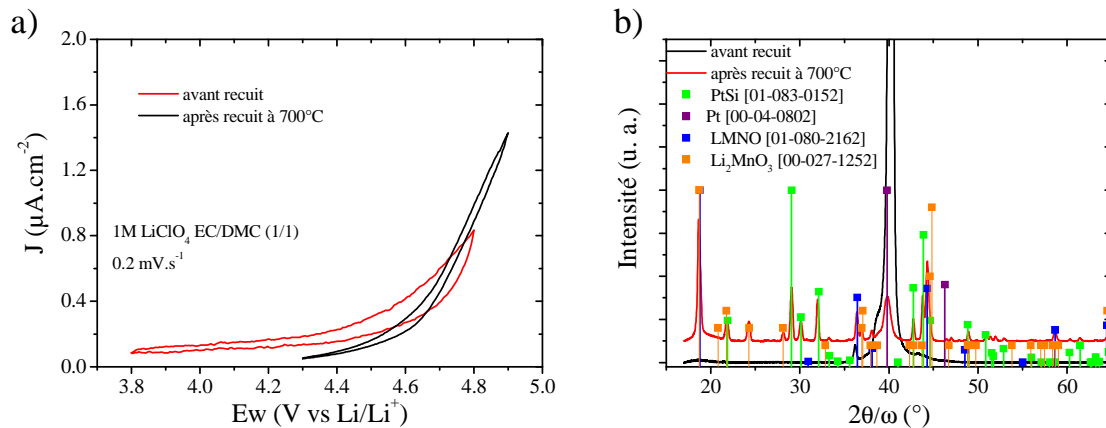


Figure 4.4: a) CV effectués à  $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en électrolyte liquide entre 3.8 et 4.8 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  d'un dépôt avant et entre 4.3 et 4.9 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  après recuit à  $700^\circ\text{C}$  sous air et b) les diffractogrammes correspondants réalisés en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $5^\circ/2\theta$  révélant que le spinelle LMNO n'est pas la seule phase obtenue.

La question qui se pose alors est : est-il possible d'obtenir la phase spinelle du LMNO en évitant la formation de l'alliage PtSi ? Pour répondre à cette question, une DXHT in situ (DRX à haute température) est réalisée, à savoir, une série de mesures par DRX en température. Un scan est enregistré tous les  $25^\circ\text{C}$  dans une gamme allant de  $50$  à  $800^\circ\text{C}$ . La montée en température est présentée figure 4.5 a). On distingue trois étapes :

- De  $25$  à  $225^\circ\text{C}$ , le film est amorphe, seule la réflexion (111) du platine est visible
- De  $250$  à  $575^\circ\text{C}$ , le pic de réflexion (111) du LMNO s'intensifie
- A  $575^\circ\text{C}$ , tous les pics de réflexion du LMNO apparaissent ainsi que ceux du  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  et du PtSi alors qu'une chute fulgurante de l'intensité du pic de réflexion (111) du platine est observée.

La DXHT montre bien qu'il est impossible d'obtenir la phase spinelle du LMNO en évitant la formation de l'alliage PtSi. Dans la microélectronique, le chrome et le titane sont les métaux les plus couramment employés en tant que couche d'accroche pour le platine. Dans un premier temps, nous avons donc essayé de remplacer le chrome par le titane sans succès. Lors du recuit nous avons observé la formation de l'alliage PtSi également. La communauté de la microélectronique n'a pas soulevé ce problème car peu de recuits sont nécessaires et ne dépassent généralement pas  $300^\circ\text{C}$ , or l'alliage PtSi ne se forme qu'à partir de  $575^\circ\text{C}$ . Pour s'affranchir de la diffusion du platine en température, une solution a consisté à remplacer la couche d'accroche de chrome par une couche d'alumine, aisément déposable par ALD, ce qui assure une couche suffisamment dense pour empêcher la dégradation du collecteur de courant par alliage avec le substrat. Une CV est réalisée entre 3.8 et 4.9 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  sur un dépôt de LMNO recuit à  $700^\circ\text{C}$ , après substitution du chrome par l'alumine. La CV (fig 4.5b) montre le signal typique de LMNO soit, deux pics d'oxydation du nickel à 4.73 et 4.83 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , puis deux pics de réduction à

4.68 et 4.63 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Le problème a donc été résolu. Tous les dépôts seront dorénavant effectués selon l'empilement Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /Pt / LMNO.

Une fois ce problème de diffusion du platine dans notre substrat résolu, dans un premier temps, il a été nécessaire de déterminer la température de recuit idéale pour maximiser les performances électrochimiques en termes de capacité volumique et d'efficacité coulombique.

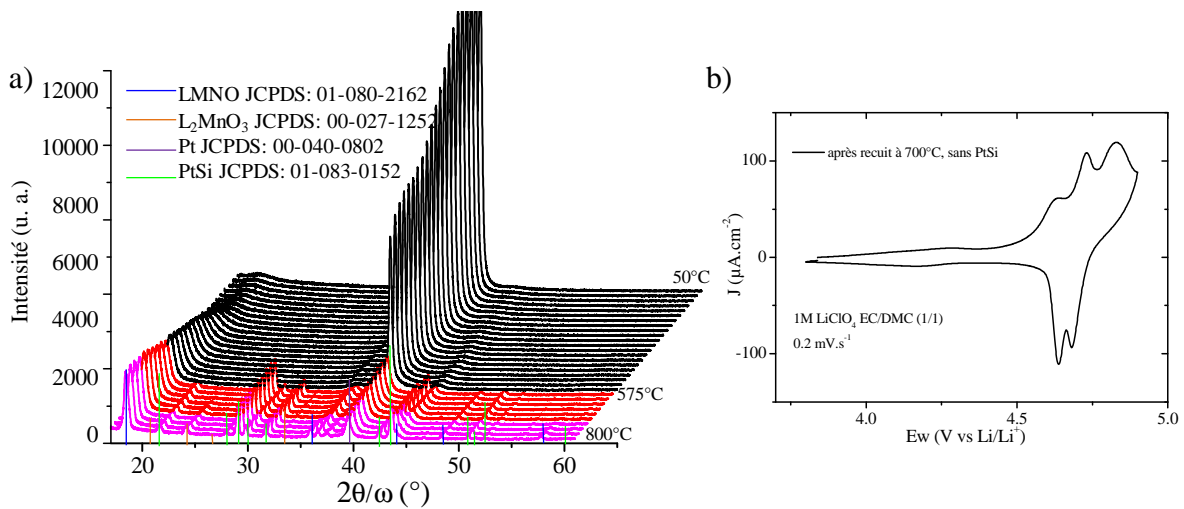


Figure 4.5: a) DXHT in situ d'un dépôt de LMNO sur substrat Si/Cr/Pt de 25 à 800°C réalisée en géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ -5°/2 $\theta$ . On notera l'apparition simultanée des pics de l'alliage PtSi et du LMNO. b) CV du dépôt recuit à 700°C après substitution du chrome par l'alumine à 0.2 mV.s<sup>-1</sup> entre 3.8 et 4.9 V vs Li/Li<sup>+</sup>.

## 4.2 Détermination de la température de recuit idéale

L'étude est réalisée sur un dépôt de 420 nm obtenu à température ambiante, à 0.01 mbar, 1.4 W.cm<sup>-2</sup>, 50 sccm d'argon sur un demi wafer de silicium (100) couvert d'un empilement Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Pt. Pour déterminer le domaine de température à étudier, une DXHT in situ a été réalisée pour identifier la température à partir de laquelle le spinelle LMNO se forme. Sur les scans figure 4.6, tous les pics du spinelle sont visibles à partir de 650°C. L'influence de la température de recuit sur la morphologie, la structure et les propriétés électrochimiques du dépôt, a donc été étudiée pour des recuits de deux heures sous air à 650°C (T1), 700°C (T2) et 750°C (T3) et comparée au dépôt avant recuit (T0)



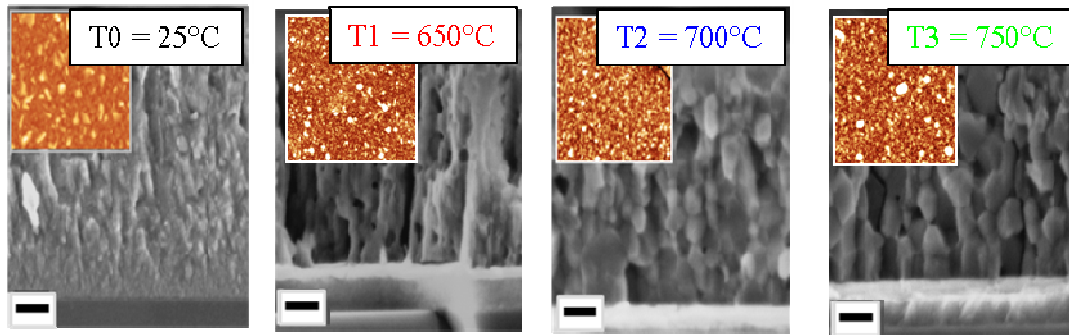


Figure 4.7: Images MEB du dépôt tel que déposé (T0) puis après différents recuits (T1-T3). L'échelle en encart en bas à gauche de chaque image correspond à 100 nm d'épaisseur. Les images AFM correspondant sont insérées en encart.

#### 4.2.2 Influence de la température de recuit sur la structure du matériau

Afin d'analyser l'influence de la température de recuit sur la structure, une mesure par DRX a été effectuée sur chacun de ceux-ci. La DRX confirme que le dépôt avant recuit est amorphe (Fig 4.8), seul le pic de réflexion (111) du platine est visible. Sur les DRX des recuits T1 à T3, peu de différences sont observées. Sur les trois scans les pics du LMNO sont indexés ainsi que celui du platine et ceux de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , phase additionnelle déjà repérée auparavant.

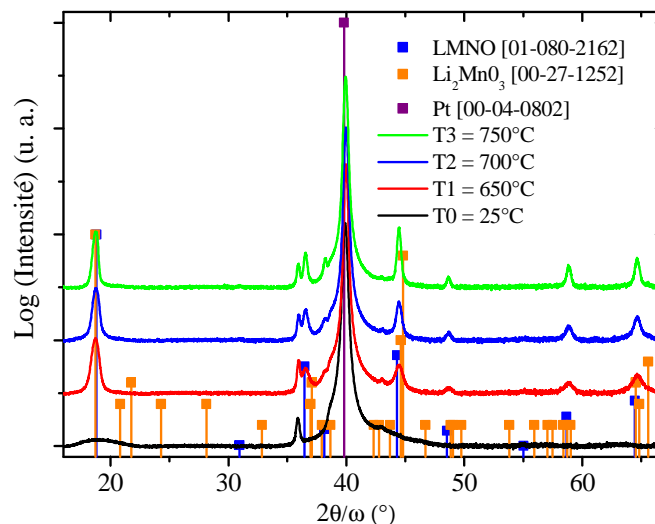


Figure 4.8: DRX du dépôt de LMNO à 0.01 mbar sur  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  à 25°C puis après recuits à 650-750°C.



Figure 4.8: DRX du dépôt de LMNO à 0.01 mbar sur Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt à 25°C puis après recuits à 650-750°C.

Les données ont été traitées avec les logiciels Winplotr et Jana 2006 de façon à extraire le paramètre de maille, l'intensité des différents pics et la taille des cristallites en tenant compte de la contribution expérimentale (formule de Scherrer et méthode de Halder-Wagner-Langford (HWL)). Les données extraites sont regroupées dans le tableau 4.1. Le paramètre de maille varie peu en fonction de la température de recuit, il est de 8.15Å, légèrement inférieur à celui de la référence (8.17Å). Le rapport d'intensité des pics de réflexion (400) et (111) croît avec la température de recuit mais reste cependant bien inférieur à 0.43, ce qui indique une orientation préférentielle selon la direction (111). La taille de grain, qu'elle soit déterminée par la formule de Scherrer ou par la méthode HWL, augmente significativement (de 10 nm pour T1 à 25 nm pour T3) avec la température de recuit ce qui est cohérent avec l'apparition de rugosité observée par AFM.

Comme dit dans le chapitre 1 dans la section concernant le LMNO, le spinelle LMNO peut cristalliser dans deux groupes d'espace : Fd-3m et on parlera de spinelle désordonné ou P4<sub>3</sub>21 et on parlera de spinelle ordonné. La DRX ne nous permet pas de les différencier, or l'ordre influe sur les propriétés électrochimiques du matériau<sup>1,127,128</sup>. En complément de la DRX, des mesures par spectroscopie Raman ont donc été effectuées, car celles-ci sont sensibles à la mise en ordre ou non de nos films.

Température de recuit (°)	a (Å)	Rapport I <sub>(400)</sub> /I <sub>(111)</sub>	T <sub>Scherrer</sub> (nm)	T <sub>HWL</sub> (nm)
Refpdf 00-080-2162	8.170	0.43		
650	8.151± 0.002	0.08	12	16
700	8.152± 0.002	0.12	16	17
750	8.151± 0.004	0.24	25	26

Tableau 4-1: Données DRX du dépôt de LMNO sur Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt après des recuits à différentes 650-750°C

Les spectres Raman enregistrés entre 150 et 800 cm<sup>-1</sup> des quatre échantillons étudiés sont présentés figure 4.9. Les spectres T1, T2 et T3 sont très similaires. La phase monoclinique Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> est clairement identifiée (fig 4.9b)) par un ensemble de sept pics associés aux vibrations d'élongation à 248, 308, 330, 372, 412, 433 et 565 cm<sup>-1</sup><sup>124</sup>. L'absence de pics dans la région allant de 200 à 250 cm<sup>-1</sup> ainsi que la présence du pic correspondant à la vibration d'élongation

$A_{1g}$  à  $610\text{ cm}^{-1}$  de la liaison Mn-O beaucoup plus intense que la  $F_{2g}^{(2)}$  à  $500\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison Ni-O, traduisent la présence de désordre dans le spinelle car les atomes de Mn et de Ni occupent les mêmes positions dans la structure et de façon aléatoire (contrairement au spinelle ordonné) <sup>1,129,130</sup>.

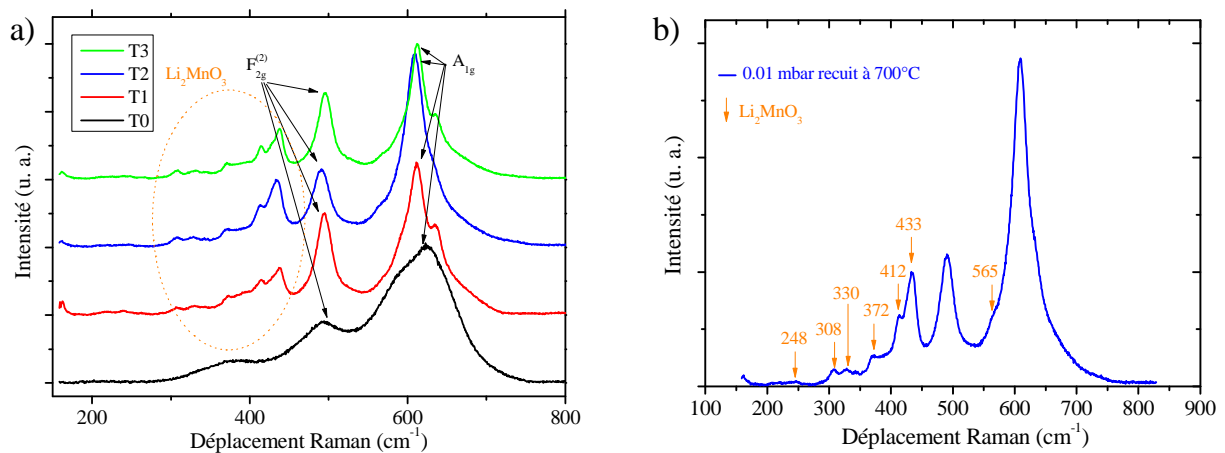


Figure 4.9: a) Spectres Raman du LMNO déposé sur substrat Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt à 25°C puis recuits à 650-750°C. On notera la similarité des spectres quelle que soit la température du recuit. b) Identification de la phase additionnelle Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.

### 4.2.3 Influence de la température de recuit sur les propriétés électrochimiques du matériau

Suite aux analyses structurales effectuées par DRX et spectroscopie Raman, le spinelle désordonné LMNO est obtenu quelle que soit la température de recuit. Afin d'ajuster la température de recuit optimale du point de vue électrochimie, des cycles de charge-décharge ont été réalisés par chronopotentiométrie sur 50 cycles à 1C pour chacun des échantillons T1 à T3. Les cellules ont été montées comme décrit dans le paragraphe électrochimie du chapitre 2. La figure 4.10 présente le 2<sup>ème</sup> cycle de CV extrait des courbes de charge-décharge pour chacun des recuits. Dans chacun des cas, deux pics d'oxydation ainsi que deux pics de réductions sont observés ce qui correspond au comportement typique du LMNO dans cette gamme de potentiel. Cependant la différence de potentiel entre le pic d'oxydation et le pic de réduction associé varie de 0.03 V pour le recuit T1 à 0.02 V pour le recuit T2. Cette différence est proportionnelle à la réversibilité des réactions d'insertion et d'extraction des ions lithium dans la structure et donc à leur diffusion. De plus les intensités des pics d'oxydation et de réduction doivent être les plus proches possible afin de garantir la meilleure efficacité coulombique. Le recuit T2 semble, de ce fait, être le plus satisfaisant.

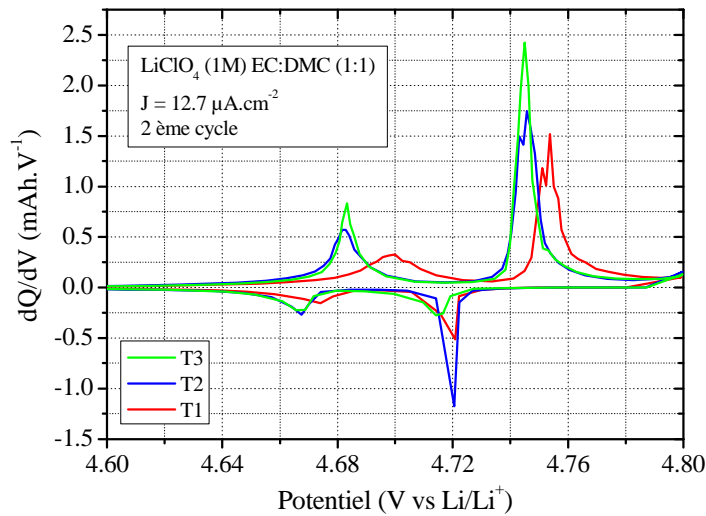


Figure 4.10: 2ème cycle de CV entre 4.6 et 4.8 V vs Li/Li+ enregistrées à une vitesse de balayage de 0.2 mV.s<sup>-1</sup> pour chacun des différents recuits.

Afin de confirmer ce premier résultat, la capacité volumique extraite des mesures de charge-décharge a été tracée en fonction du nombre de cycles (fig 4.11 a)). Bien que les trois soient stables sur 50 cycles, on note clairement que T2 est le recuit qui possède la meilleure capacité volumique (proche de 60  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ) ainsi qu'une efficacité coulombique largement plus élevée (70% vs 40-50%) (fig 4.11b)), mais cependant insuffisante pour le moment.

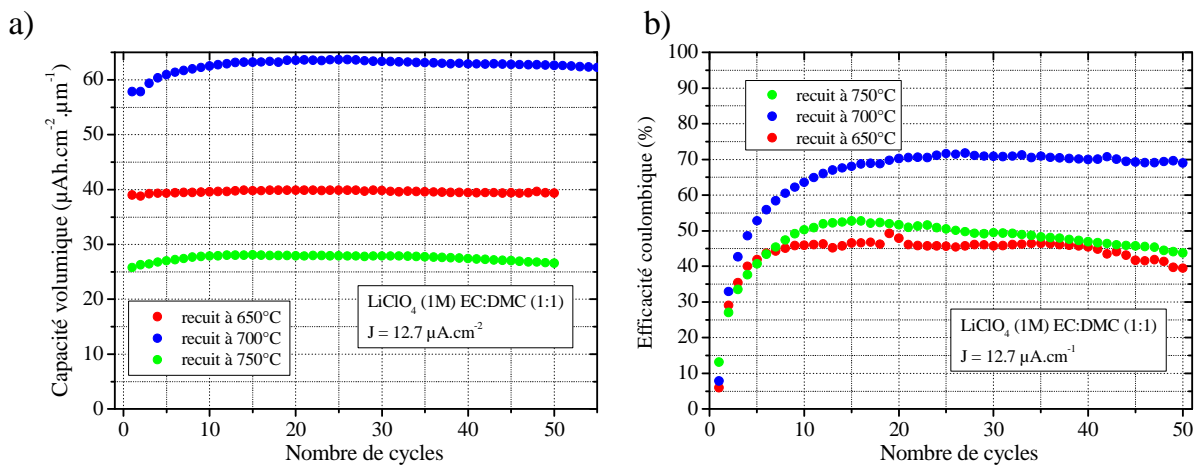


Figure 4.11: a) Capacité volumique en décharge et b) efficacité coulombique du LMNO obtenu à 0.01 mbar sur substrat Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt recuit à 650-750°C sur 50 cycles de charge-décharge à 1C.

Cette étude préliminaire a été effectuée sur un dépôt de 420 nm (2h) à 0.01 mbar, 50 sccm d'argon,  $1.4 \text{ W.cm}^{-2}$  suivi d'un recuit sous air de deux heures à différentes température. Le comportement électrochimique de ces recuits nous permet de définir une température de recuit optimale de  $700^\circ\text{C}$ . Nous avons vu précédemment que les paramètres de dépôt, tout particulièrement la pression de dépôt, peuvent avoir une grande influence sur les propriétés physico-chimiques de ce dernier. La prochaine section portera sur l'influence de la pression.

### 4.3 Optimisation de la pression de dépôt

Pour cette étude, des dépôts de deux heures (de 320 à 420 nm selon la vitesse de dépôt) à 50 sccm d'argon et  $1.4 \text{ W.cm}^{-2}$  ont été effectués sur des wafers de silicium (100) pour l'étude des contraintes mécaniques intrinsèques puis sur des wafers couverts de l'empilement  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Pt}$  pour le reste de l'étude. Quatre pressions de dépôt ont été testées que nous avons à posteriori découpé en deux:

- Les « basses pressions » (BP) 0.006 mbar (P1) et 0.01 mbar (P2)
- Les « hautes pressions » (HP) : 0.05 mbar (P3) et 0.09 mbar (P4)

L'influence de la pression sur la microstructure, la morphologie de surface, la structure et les propriétés électrochimiques des dépôts est présentée ci-après.

#### 4.3.1 Influence de la pression de dépôt sur la morphologie et la microstructure

Les images MEB vues en tranche et AFM associées, des dépôts P1 à P4 avant recuit sont montrées en figure 4.12 (A-D). On distingue clairement une évolution microstructurale entre les dépôts basse pression et les dépôts haute pression. Afin de pouvoir utiliser le modèle de Thornton, la température de fusion ( $T_m$ ) du matériau doit être connue. A ce jour, aucune valeur de température de fusion n'a été rapportée pour le LMNO. Cependant, celle du  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est de  $1973^\circ\text{C}$ , il paraît alors raisonnable de supposer que celle du LMNO en est proche<sup>131</sup>. Ainsi des analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques du LMNO effectuées jusqu'à  $1300^\circ\text{C}$  ont montré qu'aucun point de fusion n'a été trouvé. Sa température de fusion ( $T_m$ ) est donc supérieure. Par conséquent, le rapport  $T/T_m$  est inférieur à 0.2 pour un dépôt effectué à température ambiante. Ainsi en se référant au modèle de zone de structure de Thornton<sup>125</sup> sur lequel les différentes pressions de dépôt ont été reportées, la microstructure des films se situe dans la zone T (schématisées figure 4.13). En effet, à très basse pression (P1), le film présente une microstructure très compacte et homogène tandis qu'à pression plus élevée (P2-P4) la microstructure évolue vers un aspect plus colonnaire et poreuse correspondant à une zone 1 sur le modèle de Thornton. La morphologie observée à basse pression provient d'une densification du film due au bombardement atomique. Lors de ce bombardement, des atomes fortement énergisés frappent la surface du film en croissance ce qui provoque la re-pulvérisation d'atomes au joint de grains<sup>132</sup>. L'analyse de la morphologie de surface par AFM est présentée en encart des figures

4.12 A-D. A basse pression (P1 et P2), on note la formation de quelques petits grains aléatoirement localisés sur la surface ce qui engendre une faible rugosité de surface (6-8 nm). Pour les dépôts réalisés à pression plus élevée (P3 et P4), la taille ainsi que le nombre de grains sont considérablement augmentés ce qui impacte directement sur la rugosité de surface (20 nm).

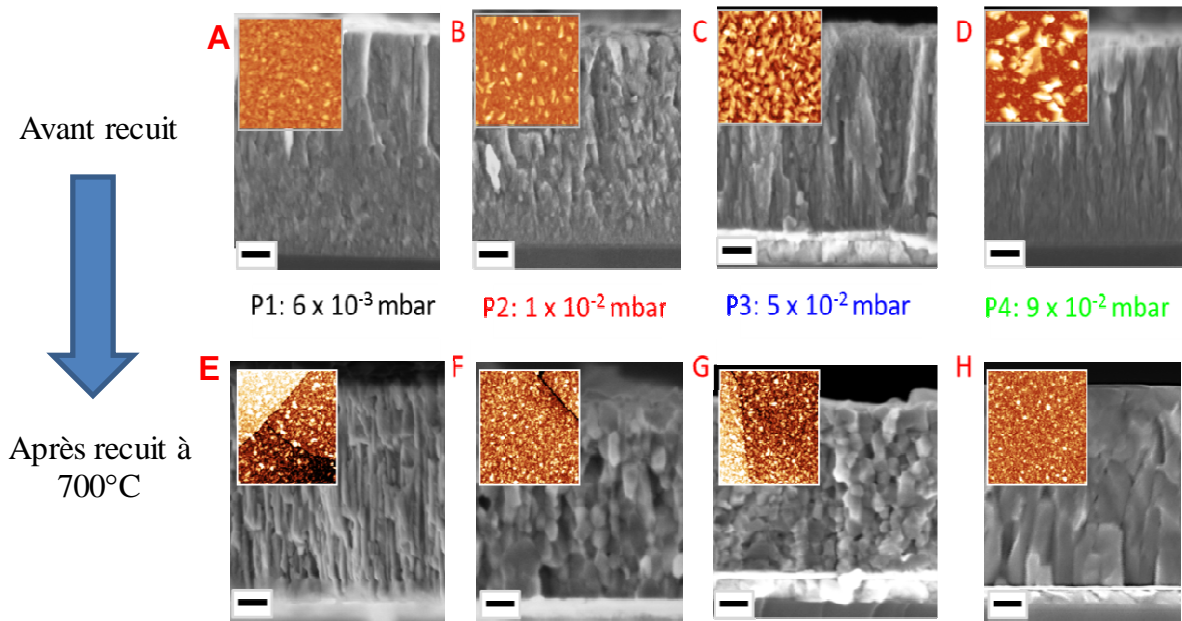


Figure 4.12: Images MEB vue en tranche et images AFM de surface associées du LMNO obtenu à différentes pression de dépôt (P1 à P4) sur substrat Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt avant recuit (A-D) et après recuit à 700°C (E-H). La même échelle est utilisée pour chaque image MEB correspondant à 100 nm.

Les dépôts ont ensuite été recuits pendant deux heures sous air à 700°C. Les images MEB des vues en tranche à chacune des quatre pressions sont montrées figure 4.12 E-H. Si à très basse pression (P1), la microstructure reste dense et colonnaire, lorsque la pression de dépôt est augmentée de P2 à P4, la morphologie de film prend un aspect granuleux, plus poreux comme décrit dans le paragraphe précédent.

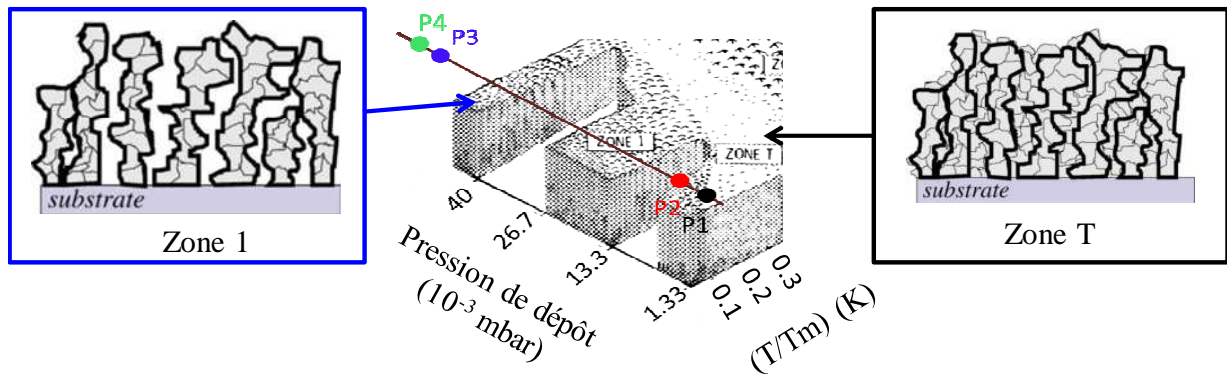


Figure 4.13: Modèle de zone de structure adapté de J. A. Thornton et al. et schémas des zones 1 et T décrites par S. Mahieu et al.<sup>126</sup>.

Comme précisé dans le chapitre 1, une façon attractive d'accroître la densité d'énergie d'une micro-batterie constituée de couches minces planaires est d'accroître l'épaisseur des films. Cependant, il faut que la microstructure soit suffisamment robuste, mécaniquement parlant, pour que le dépôt reste stable, c'est-à-dire sans fissures ni craquelures. Or, les films denses obtenus à basse pression ont tendance à subir de fortes contraintes mécaniques induites par le substrat ce qui peut créer des fissures dans le film. Il est donc important de pouvoir les contrôler. Pour se faire, les contraintes mécaniques intrinsèques ont été déterminées en fonction de la pression de dépôt, à l'aide de la méthode de la courbure (décrite chapitre 2) et de la formule de Stoney.

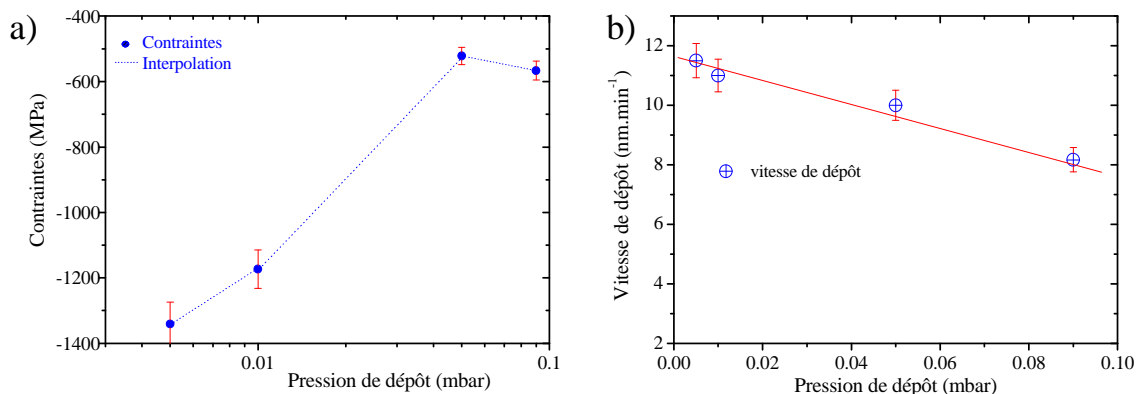


Figure 4.14: a) Evolution des contraintes mécaniques et b) de la vitesse de dépôt en fonction de la pression de dépôt..

Comme le montre le graphique figure 4.14a), le film obtenu à P1 possède une contrainte de compression très élevée d'environ -1350 MPa. Le graphique pointe également la présence d'une pression critique comprise entre P2 et P3, à partir de laquelle le film est relâché ce qui représente un véritable atout pour être en mesure de monter en épaisseur sans que le film ne se fissure ou se

craque. La vitesse de dépôt diminue légèrement de 11 à 8 nm.min<sup>-1</sup> lorsque la pression de dépôt est augmentée ce qui explique que pour un temps de dépôt identique (2h), les dépôts à haute pression soient plus fins.

Ces premières analyses suggèrent clairement que la pression de dépôt est un paramètre clé que l'on peut varier de façon à obtenir la morphologie de dépôt souhaitée. Une étude approfondie de son influence sur la structure ainsi que sur les propriétés électrochimiques des films de LMNO a été menée.

#### 4.3.2 Influence de la pression de dépôt sur la structure des films de LMNO

Pour analyser l'influence de la pression sur la structure du dépôt après recuit à 700°C, une mesure par DRX a été réalisée en configuration Bragg-Brentano. Il s'agit de scans 2θ/ω, avec ω décalé de 5° par rapport au substrat afin d'inhiber son signal (cf chapitre 2), entre 17 et 67°, normalisés sur le pic (111) du platine. Pour faciliter la lecture, les basses pressions (P1-P2) (fig 4.15 a)) sont séparées des hautes pressions (P3-P4) (fig 4.15b)). Tous les pics relatifs au LMNO sont présents sur les quatre scans ainsi que le pic (111) du platine à 39.8°. Sur le scan P1, un pic de faible intensité à 21° témoigne de la présence de la phase additionnelle lithiée Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (fiche JCPDS PDF 00-027-1252).

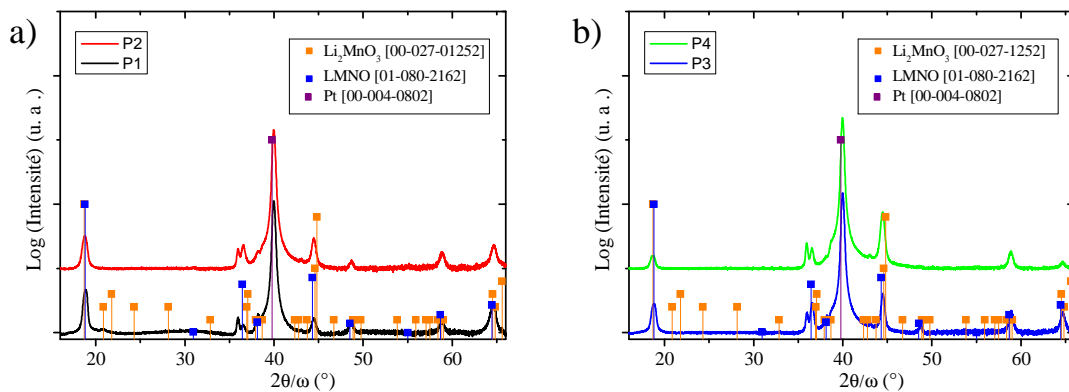


Figure 4.15: DRX des dépôts de LMNO à a) basses pressions (BP) P1 et P2 et b) hautes pressions (HP) P3 et P4 après recuit à 700°C. On notera la présence de la phase additionnelle Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> à BP et un changement d'orientation préférentielle entre les BP et les HP.

Les données issues des mesures DRX sont regroupées dans le tableau 4.2. L'évolution de rapport d'intensité des pics de réflexion (111) à 18.8 et (400) à 44.3 dépeint un changement d'orientation préférentielle en fonction de la pression de dépôt. En effet, les dépôts P1 à P3 présentent une orientation préférentielle selon la direction (111) tandis que le dépôt P4 présente une nette orientation préférentielle selon la direction (400). La taille de cristallite, évaluée par la formule de Scherrer, reste constante aux alentours de 15 nm quelle que soit la pression de dépôt. Le



paramètre de maille diminue lorsque la pression de dépôt augmente. Or dans l'état de l'art du LMNO, il est connu que le spinelle désordonné (SD) possède un volume de maille supérieur à celui du spinelle ordonné (SO) <sup>1</sup>. Ainsi, le SD serait obtenu à basse pression et le SO à haute pression. Cependant la DRX n'est pas la technique la plus adaptée pour affirmer cette distinction car la source de RX utilisée sur le RigakuSmartlab à l'UCCS utilise la longueur d'onde du cuivre qui ne permet pas la distinction de la mise en ordre ou non des atomes de manganèse et de nickel dans la phase spinelle. Des spectres Raman ont alors été enregistrés pour chacun des dépôts P1-P4.

Pression (mbar)	a (Å)	Rapport $I_{(400)}/I_{(111)}$
Refpdf 00-080-2162	8.170	0.43
P1	8.175± 0.001	0.04
P2	8.152± 0.002	0.12
P3	8.149± 0.004	0.25
P4	8.106± 0.006	2.83

Tableau 4-2: Données DRX des dépôts P1-P4 après recuit à 700°C

Les spectres Raman figure 4.16 a) confirment la présence de la phase additionnelle  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  détaillée précédemment, pour les dépôts à basse pression. En comparant les spectres fig 4.16a) et b), une nette distinction se fait entre les dépôts haute (HP) et basse pressions (BP), à savoir :

- Le pic correspondant au mode de vibration  $F(2)_{2g}$  à  $500 \text{ cm}^{-1}$  assigné à la liaison Ni-O est beaucoup plus intense pour les HP que pour les BP.
- La présence du mode de vibration  $F(1)_{2g}$  à  $390 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'apparition de pics dans la région de  $200$  à  $250 \text{ cm}^{-1}$  pour les HP <sup>129</sup>.
- Un décalage de la position du mode de vibration  $A_{1g}$  de  $610 \text{ cm}^{-1}$  pour les BP à  $640 \text{ cm}^{-1}$  pour les HP.
- L'apparition du mode de vibration  $F(3)_{2g}$  à  $590$  et  $610 \text{ cm}^{-1}$  pour les HP

Ces constatations permettent d'affirmer que les dépôts BP cristallisent sous la forme désordonnée tandis que les dépôts HP cristallisent sous la forme ordonnée ce qui va grandement impacter le comportement électrochimique du matériau <sup>127,133</sup>.



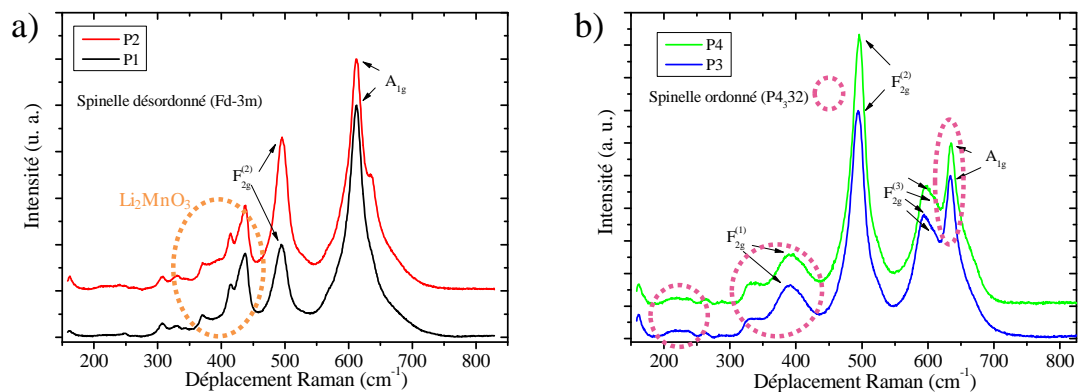


Figure 4.16: Spectre Raman des dépôts a) BP P1 et P2 et b) HP P3 et P4 effectués sur substrat Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt enregistrés avec un laser de longueur d'onde 473 nm. La phase additionnelle à BP est à nouveau observée. On remarquera la mise en ordre du spinelle à HP.

### 4.3.3 Influence de la pression de dépôt sur le comportement électrochimique des films de LMNO

Comme précisé dans le chapitre 2, tous les tests électrochimiques sont effectués en boîte à gant. Les dépôts (considérés comme électrode de travail) sont assemblés dans des « flat cell » face à du lithium métallique utilisé comme contre électrode et électrode de référence. L'électrolyte utilisé est LiClO<sub>4</sub> (1M) EC : DMC (1 : 1) et les mesures sont réalisées sur un Biologic VMP300.

#### 4.3.3.1 Etablissement de la fenêtre électrochimique

Afin d'établir la fenêtre électrochimique, une série de cinquante cycles de charge-décharge a été lancée à un régime de 1C dans une fenêtre électrochimique variant de 3.8, 4.2, 4.3, 4.4 à 4.8 V vs Li/Li<sup>+</sup>. L'évolution de la capacité volumique en fonction de nombre de cycles est tracée figure 4.17. Pour la fenêtre la plus étendue, une forte chute de la capacité est observée à partir de 35 cycles. Une baisse progressive de la capacité est notée pour les fenêtres intermédiaires et une très bonne stabilité électrochimique est obtenue pour la fenêtre électrochimique la plus restreinte soit entre 4.4 et 4.8 V vs Li/Li<sup>+</sup><sup>134</sup>. Cette limitation peut s'expliquer par une éventuelle sous-stœchiométrie en oxygène des SD, ce qui induit la formation d'une légère quantité de Mn<sup>3+</sup> dans la structure afin de conserver la neutralité des charges. Or le Mn<sup>3+</sup> est sujet aux réactions de disproportionation ( $2 \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ ) provoquant la formation de Mn<sup>2+</sup> pouvant réagir avec les solvants organiques de l'électrolyte et ainsi le dégrader<sup>135</sup>. Le Mn<sup>3+</sup> s'oxyde en Mn<sup>4+</sup> à 4 V vs Li/Li<sup>+</sup>, ainsi en restreignant la fenêtre de potentiel entre 4.4 et 4.8 V vs Li/Li<sup>+</sup>, la faible quantité présente de Mn<sup>3+</sup> s'oxyde lors de la première charge

(OCV proche de 3.8 V vs Li/Li<sup>+</sup>). Une façon de montrer la présence ou non d'ions Mn<sup>3+</sup> serait d'effectuer des analyses de spectrométrie photoélectronique (XPS)<sup>136</sup> ou de spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES)<sup>137</sup> ou de spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS)<sup>138</sup>.

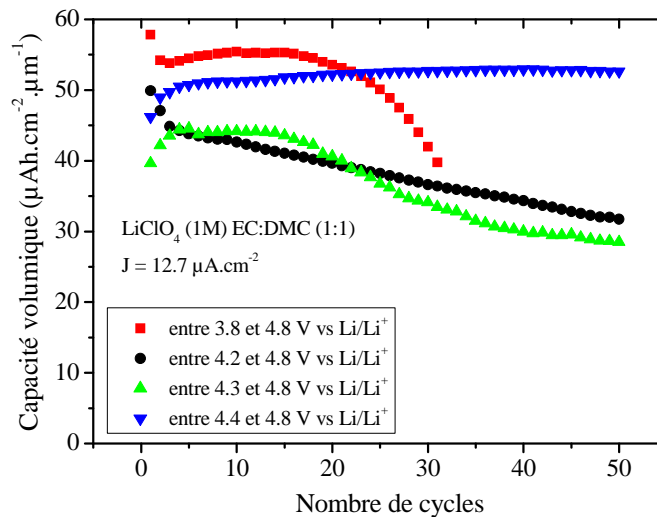


Figure 4.17: Evolution de la capacité volumique en décharge en fonction du nombre de cycles de charge-décharge sur différentes fenêtré de potentiel.

#### 4.3.3.2 Etude de la cinétique de transfert de charge en fonction de la pression de dépôt

Cette étude est réalisée à partir des cycles de charge-décharge enregistrés à 1C dans un domaine de 4.4 à 4.8 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Les courbes dérivées (dQ/dV vs V) extraites des premier (fig 4.18 a)) et second (fig 4.18 b)) cycles galvanostatiques confirment la présence de Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. En effet, à basse pression, le pic d'oxydation irréversible présent seulement au premier cycle<sup>128,139</sup>, à 4.58 V vs Li/Li<sup>+</sup> est attribué à un dégagement de Li<sub>2</sub>O de la phase Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. Indépendamment de la pression de dépôt, la première charge est beaucoup plus importante que la seconde ce qui peut être attribué à un début d'oxydation de l'électrolyte (électrolyte stable jusqu'à 4.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>) d'une part et à la formation de l'interface solide / électrolyte (SEI) d'autre part. Au premier comme au deuxième cycle, le dépôt P4 (0.09 mbar) fourni une capacité beaucoup plus faible que les autres dépôts. En observant le deuxième cycle de chacun des dépôts considérés, le dépôt P2 (0.01 mbar en rouge) est celui qui semble fournir les réponses en charge et en décharge les plus proches l'une de l'autre.

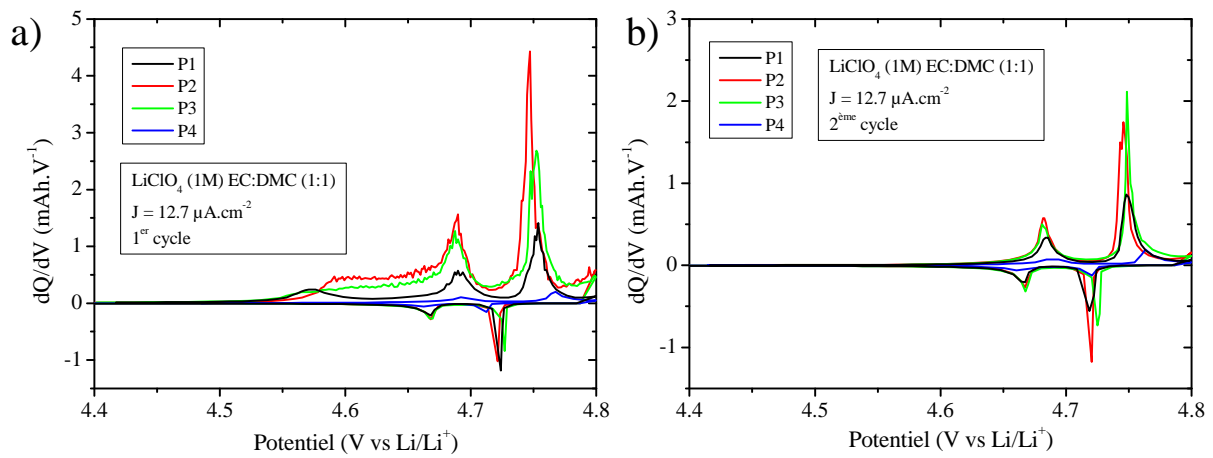


Figure 4.18: Courbes dérivées ( $dQ/dV$  vs  $V$ ) des films minces de LMNO aux quatre pressions de dépôt (P1-P4) après recuit à  $700^{\circ}\text{C}$  entre 4.4 et 4.8 V vs  $\text{Li/Li}^{+}$  à un régime de 1C. a) 1er cycle et b) 2ème cycle.

Pour évaluer la cinétique d'insertion/extraction des ions lithium (ou la diffusion) à l'interface électrode-électrolyte du dépôt P2, une série de voltammetrie cyclique (CV) est réalisée en variant la vitesse de balayage de  $0.1$  à  $0.8 \text{ mV.s}^{-1}$  entre 4.4 et 4.8 V vs  $\text{Li/Li}^{+}$  (fig 4.19a). L'augmentation de la vitesse de balayage entraîne un déplacement des pics anodiques vers les potentiels plus élevés et des pics cathodiques vers les potentiels plus faibles. Les pics de courant sont proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage (fig 4.19b) ce qui traduit un comportement classique d'une électrode d'insertion et un processus limité par la diffusion caractéristique d'un stockage faradique. L'allure des courbes de CV est affectée par l'augmentation de la vitesse de balayage : les pics s'élargissent. En effet, lors de l'augmentation de la vitesse de balayage, le processus d'insertion/extraction des ions lithium est ralenti car seule la surface du film interagit alors que pour une vitesse de balayage lente, toute la couche interagit<sup>113</sup>. La même observation est faite lorsqu'on augmente le régime de charge-décharge en cyclage, de grosse perte de capacité volumique sont générées lorsque le transfert de charge n'a pas le temps de se faire totalement.

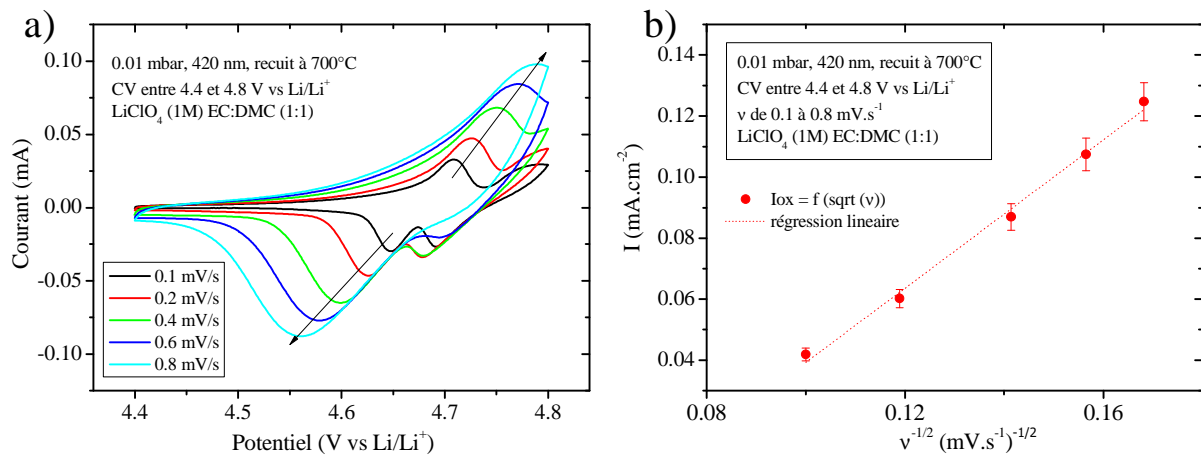


Figure 4.19: a) CV à différentes vitesses de balayage (de 0.1 à 0.8 mV.s<sup>-1</sup>) sur P2. b) Evolution de l'intensité du premier pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage.

Une autre méthode régulièrement utilisé en électrochimie pour examiner les interfaces, notamment la diffusion des ions lithium à l'interface électrode/électrolyte est la spectroscopie d'impédance complexe (EIS). Une mesure EIS a donc été réalisée sur chacun des quatre dépôts testés entre 500 Hz et 5 mHz à 4.6 V vs Li/Li<sup>+</sup> après 10 cycles de CV. Les diagrammes de Nyquist de P1-P4 sont représentés figure 4.20a). A nouveau, on note une nette distinction entre les dépôts à basse et à haute pression. Les dépôts P1 et P2 présentent une cinétique beaucoup plus rapide que les dépôts P3 et P4 avec une contribution résistive de surface de 200 et 600  $\Omega.cm^2$  pour P1 respectivement P2 et 2500 et 2400  $\Omega.cm^2$  pour P3 respectivement P4 sont agrandis en encart (fig 4.20a)). La contribution résistive de surface obtenue pour le spinelle désordonné (P1 et P2) est comparable aux valeurs reportées par les groupes de Dudney et al. et Mohamedi et al.<sup>113,140</sup>. Toutes les courbes obtenues ont été affinées avec le logiciel EC-lab selon le circuit équivalent proposé figure 4.20b) inspiré des travaux de D. Aurbach et al.<sup>141,142</sup>. Ce circuit est constitué d'une résistance de bulk (substrat + collecteur de courant) ( $R_{cc}$ ), d'une capacité et d'une résistance provenant de l'électrolyte ( $C_e$  et  $R_e$ ), de l'interface Li-électrolyte ( $R_{Li-E}$  et  $C_{Li-E}$ ) et du film LMNO ( $R_{LMNO}$  et  $C_{LMNO}$ ), d'une résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ), d'une capacité provenant de la double couche à l'interface électrolyte/LMNO ( $C_{dl}$ ), d'une impédance de Warburg ( $W_d$ ) provenant de la diffusion des espèces électroactives, le lithium dans le cas présent, et d'une capacité d'accumulation ( $C_{acc}$ ) qui décrit l'accumulation d'ions lithium à basse fréquence.

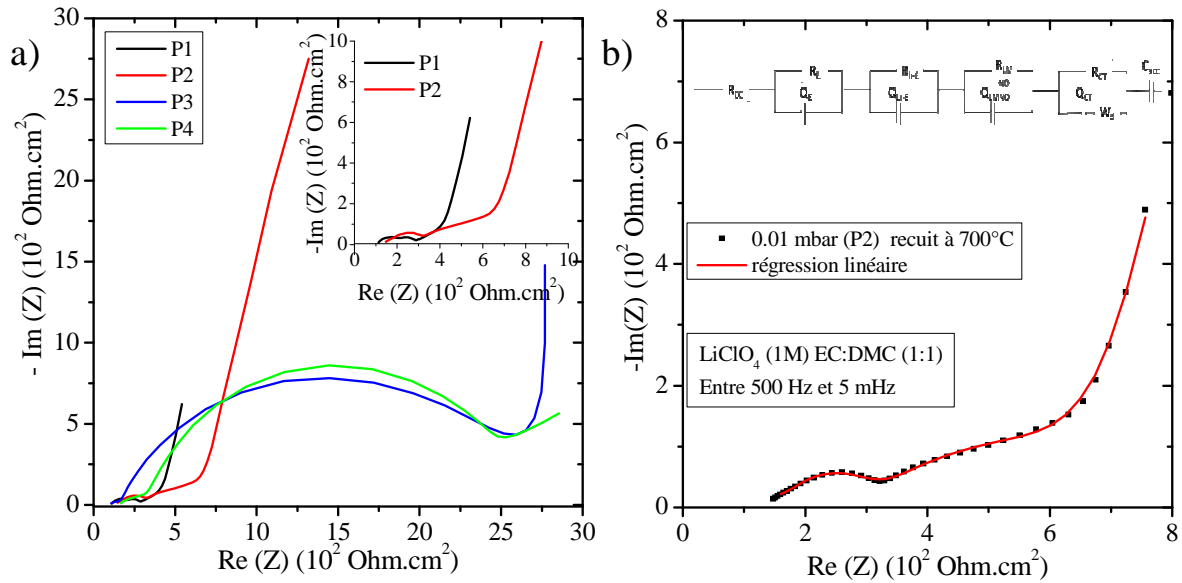


Figure 4.20: a) Diagrammes de Nyquist des dépôts LMNO obtenus à différentes pressions (P1 à P4) entre 500 Hz et 5 mHz. b) Schéma du circuit équivalent et courbe d'affinement des différents éléments obtenus sur P2 avec EC-lab.

L'analyse de l'impédance de Warburg ( $Z_w$ ), dans des conditions semi-infinies, permet de calculer le coefficient de diffusion des ions lithium apparent ( $D_{app}$ ) qui peut s'exprimer dans le plan complexe comme suit <sup>112</sup> :

$$Z_w = \sigma \cdot (1 - j) \cdot \omega^{-0.5} = \frac{V_m}{A \cdot F \cdot n \cdot \sqrt{(2 \cdot D_{app})}} \cdot \frac{dE}{dx} \cdot (1 - j) \cdot \omega^{-0.5}$$

Où  $V_m$  est le volume molaire du LMNO,  $F$  la constante de Faraday,  $n$  le nombre de charge,  $A$  la surface du film,  $E$  le potentiel,  $\omega$  la fréquence angulaire et  $x$  la concentration en ion lithium. Après une série d'équations,  $\sigma$  peut s'exprimer de la façon suivante <sup>113</sup> :

$$\sigma = \frac{Q_i \cdot M \cdot l}{n \cdot F \cdot C_{acc} \cdot \sqrt{(2 \cdot D_{app})}}$$

Où,  $Q_i$  est la capacité du LMNO ( $147 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $M$  la masse molaire du LMNO ( $183 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $l$  le chemin de diffusion assimilé dans notre cas l'épaisseur du film et  $C_{acc}$  la capacité d'accumulation obtenue lors de l'affinement de la courbe.

En traçant l'impédance de Warburg ( $Z_w$ ) en fonction de la racine carrée de la fréquence angulaire ( $\omega$ ) pour chacun des dépôts P1-P4 (figure 4.21) localisée entre 30 Hz et 500 mHz, une régression linéaire permet d'obtenir  $\sigma$  ce qui permet de calculer le coefficient de diffusion apparent. Pour le spinelle désordonné on obtient un coefficient de diffusion des ions lithium apparent de  $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et de  $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le spinelle ordonné ce qui reflète la cinétique observée. A ce

potentiel d'étude (4.6 V vs Li/Li<sup>+</sup>), les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux rapportés par Xia et al. et Mohamedi et al.<sup>113,143</sup>.

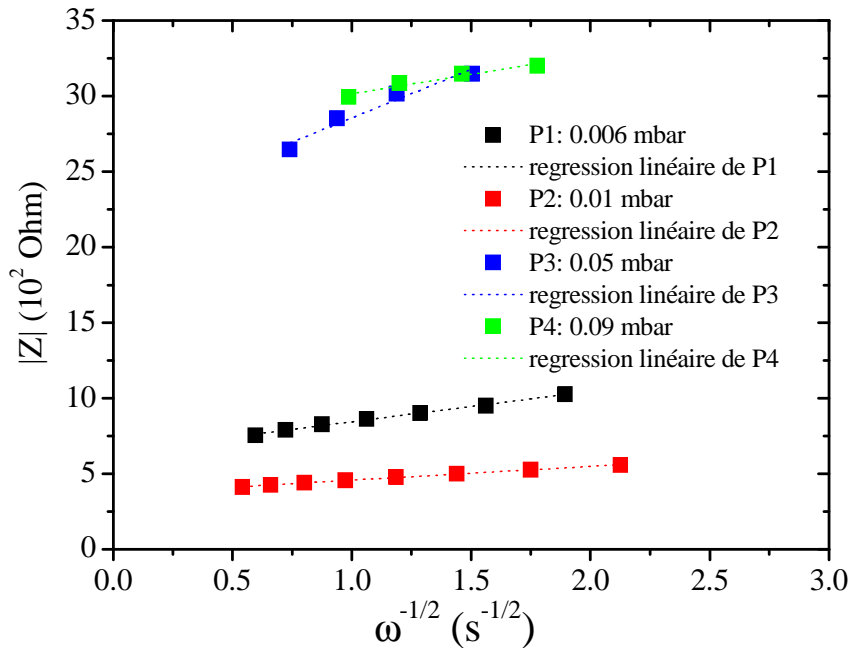


Figure 4.21: Evolution de l'impédance de Warburg en fonction de la fréquence angulaire ( $\omega$ ) pour chacun des quatre dépôts testés montrant la différence de comportement entre les BP et les HP (coefficient de diffusion x10).

#### 4.3.3.3 Performance électrochimique en fonction de la pression de dépôt

L'étude de la cinétique des différents dépôts confirme une cinétique plus rapide pour le spinelle désordonné. Afin de le vérifier, les capacités volumiques en décharge ont été tracées pour chaque dépôt testé en fonction du nombre de cycles (figure 4.22a)). Comme l'indiquent les résultats précédents, les dépôts HP qui possèdent les capacités volumiques les plus faibles ( $40 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ). Le dépôt P2 est celui qui présente les résultats les plus prometteurs avec une capacité volumique de  $63 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  soit 96% de la capacité théorique pour une masse volumique de  $4.47 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ces résultats sont comparables, voire légèrement supérieurs à ceux obtenus par différents groupes<sup>128,144-146</sup>. Les capacités volumiques de charge et de décharge ainsi que l'efficacité coulombique sont représentées sur 100 cycles figure 4.22b). On note une forte irréversibilité au premier cycle puis une stabilisation à partir d'une dizaine de cycle. L'efficacité est assez faible (70%) et n'atteint jamais la valeur de 100% ce qui peut s'expliquer par une

décomposition continue de l'électrolyte au-delà de 4.7 V vs Li/Li<sup>+</sup> car les solvants organiques EC et DMC s'oxydent et peuvent ensuite réagir avec les ions Mn et Ni<sup>135</sup>.

Cependant, l'objectif est de réaliser une microbatterie Li-ion tout solide. L'utilisation d'un électrolyte solide permettra probablement de s'affranchir de ces problèmes de stabilité électrochimique dus à l'électrolyte liquide et aux solvants organiques qui l'accompagnent.

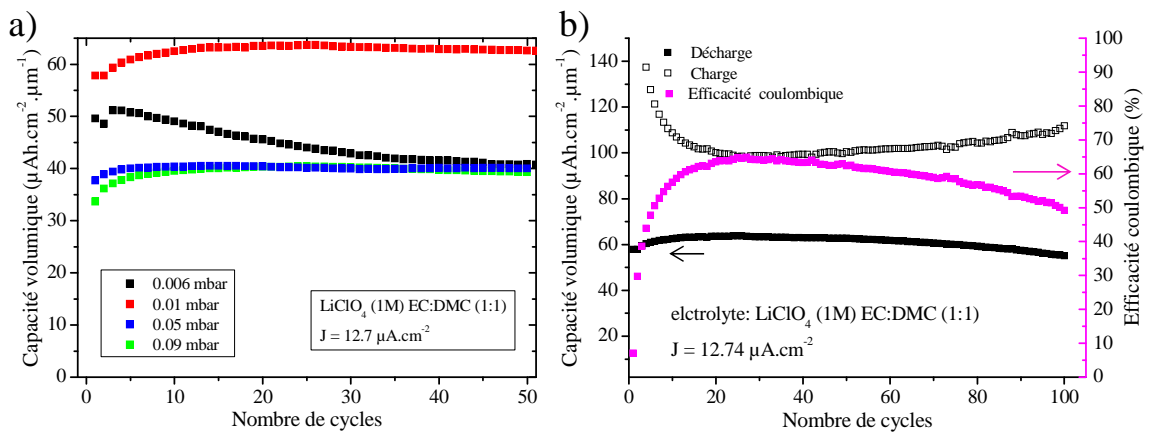


Figure 4.22: a) Evolution de la capacité volumique en décharge en fonction de nombre de cycle pour chaque échantillon testé à un régime de 1C entre 4.4 et 4.8 V vs Li/Li<sup>+</sup>. b) Evolution de la capacité volumique en charge et en décharge ainsi que de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour P2.

Cette étude en fonction de la pression de dépôt, permet de mesurer l'impact de ce paramètre sur la morphologie ainsi que sur la structure cristalline du dépôt. En effet, à basse pression les dépôts formés sont contraints en compression, denses et cristallisent dans la structure Fd-3m (spinel désordonné) alors que les dépôts à haute pression sont relâchés, plus poreux et cristallisent dans le groupe d'espace P4<sub>3</sub> 32 (spinel ordonné). L'ordre dans le spinelle influence le comportement électrochimique du matériau car l'étude de la cinétique du transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte montre clairement que le désordre favorise l'insertion/extraction des ions lithium. Au regard des résultats électrochimiques, la pression de dépôt P2 (0.01 mbar) a été sélectionnée.

Afin de compléter l'étude, des efforts ont été déployés pour améliorer l'efficacité coulombique du matériau en cyclage. Deux voies sont en cours d'exploration sur un dépôt à 0.01 mbar, recuit à 700°C :

- L'influence de l'épaisseur du dépôt
- L'influence d'une couche protectrice de quelques nm en surface (coating)

## 4.4 Optimisation de l'efficacité du matériau en cyclage : influence de l'épaisseur

Cette étude a été menée dans le cadre du stage de deuxième année de master de Maxime Hallot. Sept dépôts à 0.01 mbar ont été réalisés à des épaisseurs différentes (60 à 1450 nm) sur des substrats de silicium (100) couverts de l'empilement  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Pt puis recuit sous air pendant deux heures à 700°C.

Une analyse MET a été réalisée par Marielle Huvé à l'UCCS, sur le dépôt de 420 nm d'épaisseur protégé d'une couche de titane puis de platine lors de la préparation FIB de la lame MET. La figure 4.23 A) montre la distinction des différentes couches de l'empilement Si /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Pt / LMNO / Ti / Pt confirmée par une cartographie des éléments par  $\mu\text{EDS}$ . Un examen de l'interface Pt / LMNO (figure 4.23B)) révèle une orientation préférentielle selon la direction (111) du LMNO sur les vingt premiers nanomètres. Bien que non montrées, des figures de pôles ont montrées la texturation de la couche. On ne peut donc pas parler d'épitaxie. Au-delà de cette épaisseur, on observe des franges orientées dans différentes directions (image MET 4.23C)) ce qui montre que le matériau est polycristallin ce qui est confirmé par diffraction électronique (cliché diff 4.23D)) et déjà observé en DRX dans la section précédente.

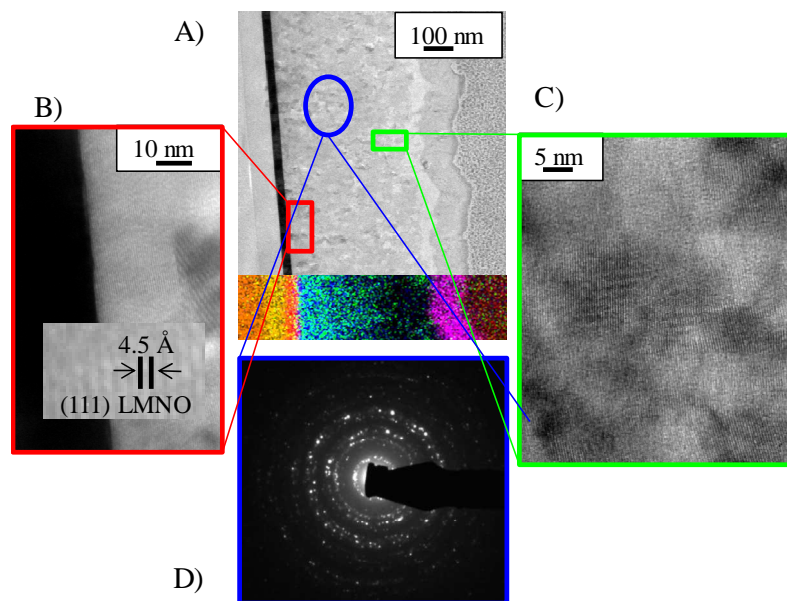


Figure 4.23: Analyse MET sur du LMNO 0.01 mbar de 420 nm d'épaisseur. A) Vue en coupe de la superposition des différentes couches avec une cartographie par  $\mu\text{EDS}$  des éléments présents (orange : Si, jaune : Al, rouge : Pt, bleu : Mn, vert : Ni, violet : Ti). B) interface Pt/LMNO orientation préférentielle selon la direction (111). C) Image MET et D) SAED pris au centre de la couche de LMNO montrant la polycristallinité du dépôt..



Suite aux analyses MET, une étude en fonction de l'épaisseur de dépôt est réalisée par DRX. Des scans de 17 à 67° sont enregistrés pour chacune des épaisseurs testées (fig 4.24)). Les dépôts d'épaisseur supérieure à 140 nm sont polycristallins car tous les pics de réflexion du LMNO (fiche JCPDS PDF 01-080-2162) sont présents. Pour le dépôt épais de 60 nm seuls les pics de réflexion (111) et (222) sont observés ce qui suggère une épitaxie selon la direction (111).

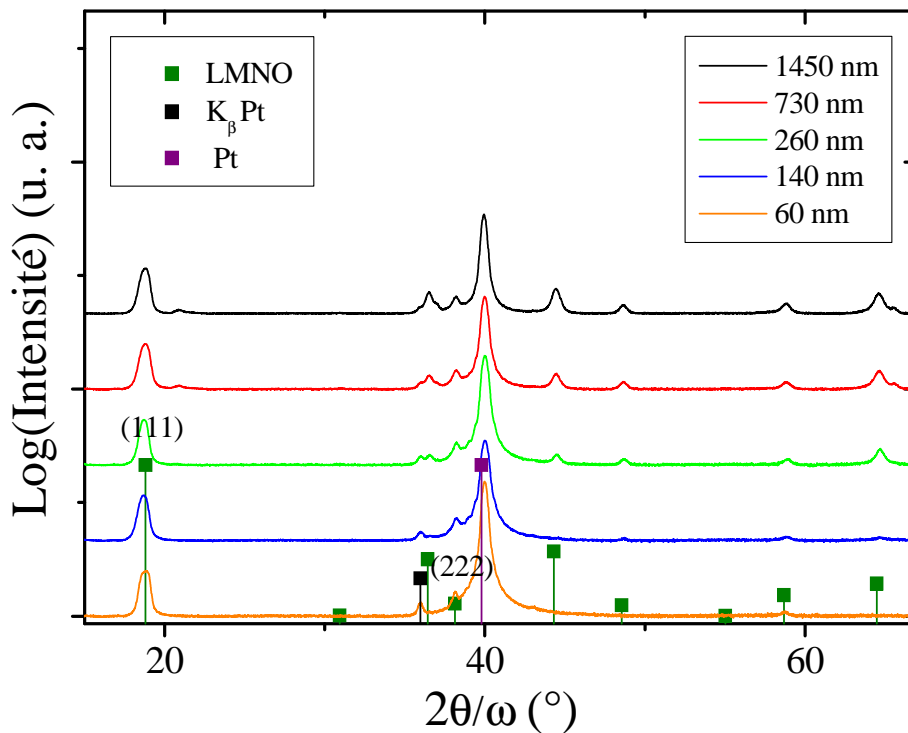


Figure 4.24: Diffractogrammes des dépôts de LMNO effectués à différentes épaisseurs.

Les dépôts aux différentes épaisseurs ont ensuite été testés galvanostatiquement sur 50 cycles de charge-décharge à 1C. La figure 4.25a) montre l'évolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles pour chaque épaisseur. Les dépôts les moins épais ne cyclent pas ce qui montre que l'orientation selon la direction (111) des cristallites ne convient pas à l'insertion/extraction des ions lithium dans la structure ce qui corrobore avec les résultats obtenus par le groupe de J. Li<sup>147</sup>. Le dépôt épais de 420 nm est celui qui délivre la capacité volumique la plus élevée ( $52 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ). Cependant, on observe que la capacité volumique obtenue ici est plus faible que celle obtenue dans la section précédente (étude en fonction de la pression) qui était de  $63 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ . Cette baisse est simplement due à la différence de courant imposée ( $12.7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans la section précédente et  $10.8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans le cas présent). Au regard de l'évolution de l'efficacité coulombique en fonction de l'épaisseur de dépôt (figure 4.25b)), on note une augmentation croissante jusqu'à 90% pour le dépôt épais de 1.45  $\mu\text{m}$ . Il a été dit précédemment, que à haut potentiel une dégradation continue des solvants organiques de

l'électrolyte entraînant une dissolution des ions manganèse et nickel était observée. Or tous ces mécanismes ont lieu à la surface de l'électrode et sont donc liés à l'interaction électrode/électrolyte (SEI). L'amélioration de l'efficacité coulombique par l'augmentation de l'épaisseur du dépôt peut donc facilement s'expliquer par le fait que la contribution de la SEI est d'autant plus faible que l'épaisseur du dépôt est importante<sup>148</sup>.

Ainsi une solution pour augmenter la densité d'énergie délivrée par l'électrode (fonction de l'épaisseur du matériau et de la surface testée), et son efficacité coulombique consiste à augmenter son épaisseur ce qui est possible en ajustant la pression de dépôt (cf étude des contraintes intrinsèques dans la section précédente) afin de conserver une bonne stabilité mécanique du film.

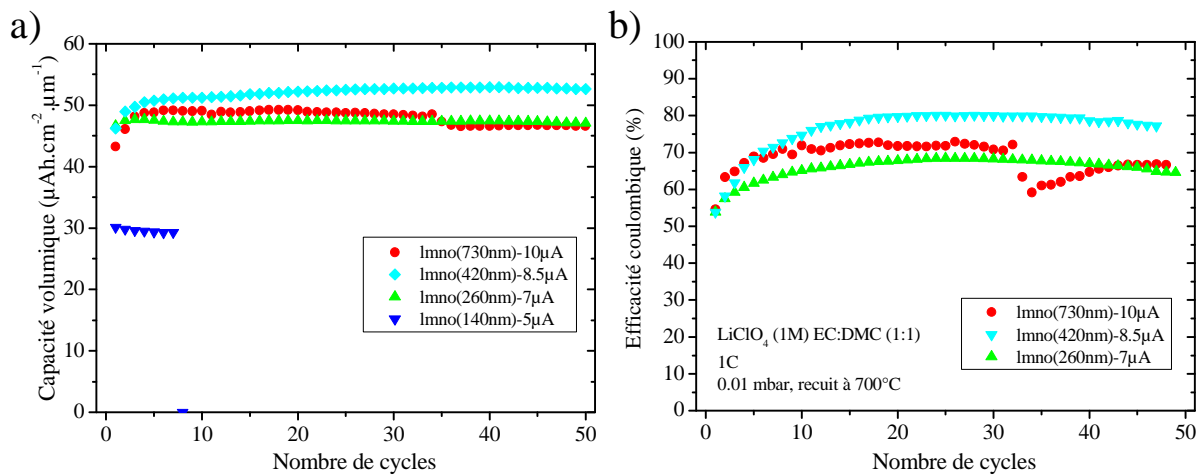


Figure 4.25: Films de LMNO réalisés à 0.01 mbar, recuits à 700°C de plusieurs épaisseurs (140 nm à 730 nm). a) Capacités volumiques et b) Efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles.

#### 4.5 Gravure du LMNO

Il faut garder à l'esprit que le but de cette étude est de comprendre le comportement électrochimique du matériau LMNO qu'il est ensuite nécessaire de développer par ALD sur un substrat tridimensionnel car l'objectif premier est la réalisation d'une microbatterie 3D tout solide. Le LMNO est un matériau qui requiert un recuit à 700°C, par conséquent, il sera le premier des matériaux actifs déposés lors de la réalisation de l'empilement complet. Afin d'isoler les collecteurs de courant, une étape de gravure sera alors nécessaire après dépôt. Ainsi, la gravure du LMNO a été développée sur bâti Sentech à l'IEMN. Pour ce faire, un dépôt de LMNO à 0.01 mbar d'une épaisseur de 420 nm a été effectué sur un substrat de silicium puis recuit à 700°C. Ensuite, une première étape de photolithographie a été réalisée : elle consiste à déposer par enduction centrifuge une résine positive SPR220 d'une épaisseur d'environ 4  $\mu\text{m}$ . Le wafer

est ensuite recuit pendant 5 minutes à 110°C sur une plaque chauffante afin d'évaporer les solvants et de durcir la résine. Un temps de relaxation d'un minimum de 2h est alors nécessaire. Le wafer est ensuite insolé sous UV à travers les motifs du photomasque. Des motifs en trèfles (quelques mm<sup>2</sup>) sont utilisés pour le développement de la gravure du LMNO. Un temps de relaxation d'au moins 2h suivi d'un recuit post insolation est requis pour compléter la photo-réaction. Les différents motifs de résine sont ensuite révélés lors d'un trempage dans un développeur MF-319 comme le montre la figure 4.26b.

Une fois les motifs de résine obtenus (masque de gravure), on peut procéder à l'étape de gravure du LMNO sélectivement à ce motif de résine. Ainsi un procédé de gravure plasma Cl<sub>2</sub>/Ar a été mis au point avec les paramètres suivants :

- Débit de gaz : Cl<sub>2</sub> et Ar : 30 sccm
- Puissance des générateurs : P<sub>RIE</sub> : 100 W, P<sub>ICP</sub> : 300 W
- Pression : 10 mTorr

Comme le montre l'image MEB figure 4.26a), le LMNO est totalement gravé après 14 minutes de gravure.

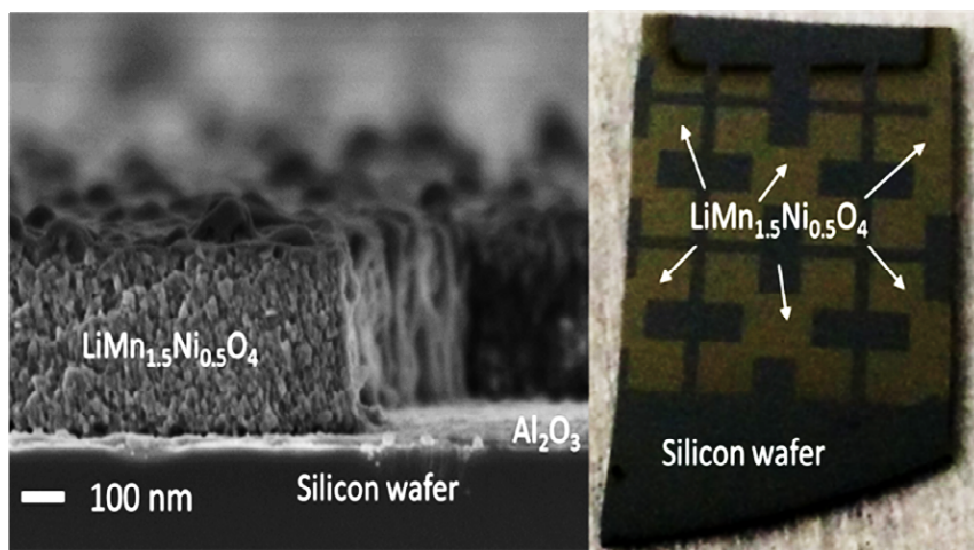


Figure 4.26: a)Image MEB d'un dépôt de LMNO après gravure. b) Photographie d'un motif de LMNO en trèfle.

### 4.6 Conclusion

Dans le cadre de cette étude, une électrode positive de  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (LMNO) a été développée et optimisée par pulvérisation cathodique RF. Dans un premier temps, un problème lié au collecteur de courant a été soulevé lors du recuit. En effet, la formation de l'alliage PtSi au-delà de 525°C due à la diffusion du platine sous l'effet du recuit endommageait sévèrement le

collecteur de courant. Ce problème a été résolu en remplaçant la couche d'accroche de chrome par de l'alumine (une couche isolante protectrice). Puis, la température de recuit sous air a été optimisée à 700°C.

Dans un deuxième temps, une étude en fonction de la pression de dépôt a révélé l'importance de ce paramètre sur la morphologie ainsi que sur la structure du matériau. En effet une distinction peut être faite entre les hautes et basses pressions puisque qu'une phase ordonnée est obtenue dans le premier cas et désordonnée dans le second. Or l'ordre de la phase influe sur le comportement électrochimique du matériau qui est meilleur pour la forme désordonnée. Ainsi la pression de dépôt a été optimisée à 0.01 mbar. Cependant les capacités volumiques ainsi que l'efficacité coulombique restent faibles.

Dans le but de les améliorer, une étude en épaisseur a été entreprise. L'étude en épaisseur montre une orientation préférentielle selon la direction (111) sur les premiers nanomètres puis une structure polycristalline lorsqu'on monte en épaisseur. Les dépôts polycristallins délivrent les meilleurs résultats en termes de capacité volumique délivrée, stabilité électrochimique et efficacité coulombique. Cependant, une optimisation pression de dépôt/ épaisseur du dépôt peut être effectuée afin de maximiser la stabilité mécanique des dépôts pour pouvoir monter en épaisseur.

Pour finir un procédé de gravure a été mis au point dans but de pouvoir réaliser un empilement 3D complet utilisant le LMNO en tant qu'électrode positive.





---

## Chapitre 5 : Développement d'une cellule électrochimique pour suivi *in situ/operando* par diffraction des rayons X (DRX)

---

Au regard des problèmes d'autonomie rencontrés par les (micro)batteries actuelles, de nombreux groupes de recherche se tournent vers le suivi *in situ/operando* des matériaux d'électrodes par des techniques de caractérisation structurales afin de comprendre les modifications structurales engendrées par le transfert d'ions lithium lors des cycles de charge/décharge. Ce chapitre constitue une ébauche de conception d'une cellule électrochimique en vue d'un suivi *in situ/operando* par diffraction des rayons X (DRX) avec les contraintes associées aux couches minces et à l'utilisation de substrat de silicium.

Les matériaux de batteries sont soumis à des modifications structurales, induites par l'insertion/désinsertion des ions lithium, lors des cycles de charge-décharge. La DRX est une technique très largement employée pour les caractériser *ex-situ* ; c'est-à-dire qu'une mesure est réalisée lorsque le matériau d'électrode est chargé/déchargé ou partiellement chargé/déchargé. Cela signifie que plusieurs expériences doivent être réalisées de façon à pouvoir effectuer une mesure à plusieurs stades du cycle, ce qui :

- Prend du temps
- Expose le matériau à un environnement extérieur entre chaque expérience
- Accumule les contaminations par l'opérateur lors de l'assemblage en vue des tests électrochimiques

Une solution pour parer à tous ces inconvénients, tout en améliorant la précision et la fiabilité des données, est de réaliser un suivi *in situ/operando*. Cette mesure consiste à enregistrer des diffractogrammes du matériau d'électrode en fonctionnement. Le suivi *in situ/operando* a déjà été développé et adapté à plusieurs techniques de caractérisations structurales telles que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)<sup>149</sup>, Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES)<sup>150</sup>, spectroscopie Raman<sup>151</sup>, spectroscopie Mössbauer<sup>152,153</sup>, diffraction des neutrons et des rayons X<sup>154-160</sup>.

Dans le cadre de ces travaux, tous les échantillons sont des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique RF ou ALD sur substrat de silicium orienté (100).

**Notre objectif est donc de réaliser une cellule électrochimique adaptée à un suivi *operando* par DRX sur le Rigaku SMARTLAB de l'UCCS, de matériaux d'électrodes sous forme de couches minces déposées sur silicium orienté.**

### 5.1 Contraintes liées au suivi *operando*

Le suivi *in situ/operando* par DRX, consiste à réaliser des scans réguliers du matériau en fonctionnement. Dans le cas d'une batterie Li-ion, cela nécessite, l'élaboration d'une cellule électrochimique qui répond aux critères suivants :

- La cellule doit être étanche à l'air car le lithium est très réactif en présence d'eau et d'azote.
- Elle doit être suffisamment spacieuse pour contenir l'électrode à analyser et le lithium.
- On doit pouvoir y insérer un électrolyte liquide (les électrolytes sont constitués d'un sel de lithium et de solvant organique) ; elle doit donc être fabriquée dans un matériau non susceptible de réagir en présence de l'électrolyte.
- Les contacts électriques reliés au lithium et au matériau en couche mince à tester doivent être accessibles et isolés l'un de l'autre.



- Elle doit intégrer une fenêtre transparente aux rayons X, étanche à l'air et de dimensions adaptées.
- Elle doit être facilement maniable en boîte à gant.
- Elle doit être peu coûteuse.
- Elle doit être de taille adaptée au RigakuSmartlab (donc de hauteur inférieure à 3 cm).
- La distance de l'échantillon à la fenêtre DRX doit être la plus courte possible car une source de RX en cuivre est utilisée. La longueur d'onde (1.5406 Å) est de faible énergie, donc peu pénétrante. La mesure ne peut être réalisée qu'en réflexion.

### 5.1.1 Cas de matériaux massifs

Compte tenu de l'ensemble de ces contraintes, seuls quelques groupes ont pu mettre au point une cellule électrochimique destinée aux analyses *operando*. Parmi eux, les groupes de J. R. Dahn<sup>161</sup> et de C. Masquelier<sup>154,162</sup>, ont élaboré des cellules électrochimiques qui permettent l'investigation de changements structuraux lors du cyclage d'électrodes positives et négatives massives. Un schéma des deux cellules élaborées est représenté figure 5.1 a) et b).

La cellule de J. R. Dahn (figure 5.1 a)) de dimensions 4.7 x 3.6 x 0.95 cm est constituée de deux parties principales, à savoir, d'une base en laiton nickelé et d'une partie supérieure en acier inoxydable comprenant une fenêtre transparente aux rayons X en béryllium sur laquelle est apposé le matériau d'électrode testé, suivi d'un séparateur et d'un morceau de lithium métallique. L'étanchéité se fait entre les deux parties par un joint en polypropylène. Dans cette configuration, les mesures de DRX sont réalisées en réflexion et les angles  $2\theta < 7^\circ$  ne sont pas accessibles avec la longueur d'onde du cuivre. Le signal du matériau est intégralement détecté pour des angles  $2\theta > 14^\circ$ . Cependant trois inconvénients majeurs sont rapportés : i) Les diagrammes sont contaminés par les pics du Be, Li, BeO (très toxique), Ni et du séparateur. ii) Une orientation préférentielle est induite lors de la fixation de l'électrode. iii) Il n'est pas aisé d'ajuster la hauteur de l'échantillon. Pour notre objectif, l'inconvénient est le substrat : si on accole la face arrière d'un substrat de silicium dont la face avant est recouverte de l'électrode sous test, non seulement la totalité du signal détecté sera celui du substrat épais de 380  $\mu\text{m}$  ( $\lambda_{\text{RX}}$  du cuivre) mais le contact électrique au niveau de la fenêtre de béryllium sera mauvais car le silicium n'est pas un bon conducteur électronique.

La cellule du groupe de C. Masquelier (figure 5.1 b)) de forme cylindrique (dimensions 4.4 x 7 cm) peut être utilisée pour de la diffraction en transmission sur un synchrotron utilisant de faibles longueurs d'onde et/ou en réflexion. La partie supérieure en acier inoxydable inclue la fenêtre de béryllium constitue la borne positive en contact avec l'électrode testée. Afin d'éviter la formation d'oxyde de béryllium, un collecteur de courant en aluminium est ajouté pour des électrodes opérant à un potentiel supérieur à 3.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Un séparateur imbibé d'électrolyte suivi d'un morceau de lithium métallique sont ensuite accolés au matériau testé. Un plongeur isolé du reste

du corps de la cellule par un anneau en téflon vient ensuite compresser le tout, et constitue généralement la borne négative. Les contacts électriques sont donc pris au niveau du plongeur et du corps principal, l'un étant en contact avec l'électrode sous test tandis que l'autre est en contact avec le morceau de lithium métallique. Cette cellule présente l'avantage de pouvoir être utilisée pour de la DRX synchrotron et usuelle et d'autres techniques de caractérisation structurales telle que de la spectroscopie d'absorption des rayons X.

Rappelons que notre objectif est de pouvoir réaliser ce type de mesure avec le RigakuSmartlab ( $\lambda = \text{Cu}$ ) présent à l'UCCS sur des couches minces déposées sur substrat Si (100). Aucune de ces deux cellules n'est adaptée à l'usage de substrat en Si (100) pour les raisons évoquées précédemment. De plus nous sommes limités au niveau des dimensions de la cellule avec une hauteur qui doit être inférieure à 3 cm. En vue de caractériser des couches minces, l'usage d'une fenêtre transparente aux rayons X en béryllium en tant que substrat peut s'avérer toxique en cas d'oxydation. De plus, comme nous avons pu le constater au chapitre précédent (exemple du PtSi), le substrat peut avoir une influence sur les propriétés structurales et électrochimiques du matériau.

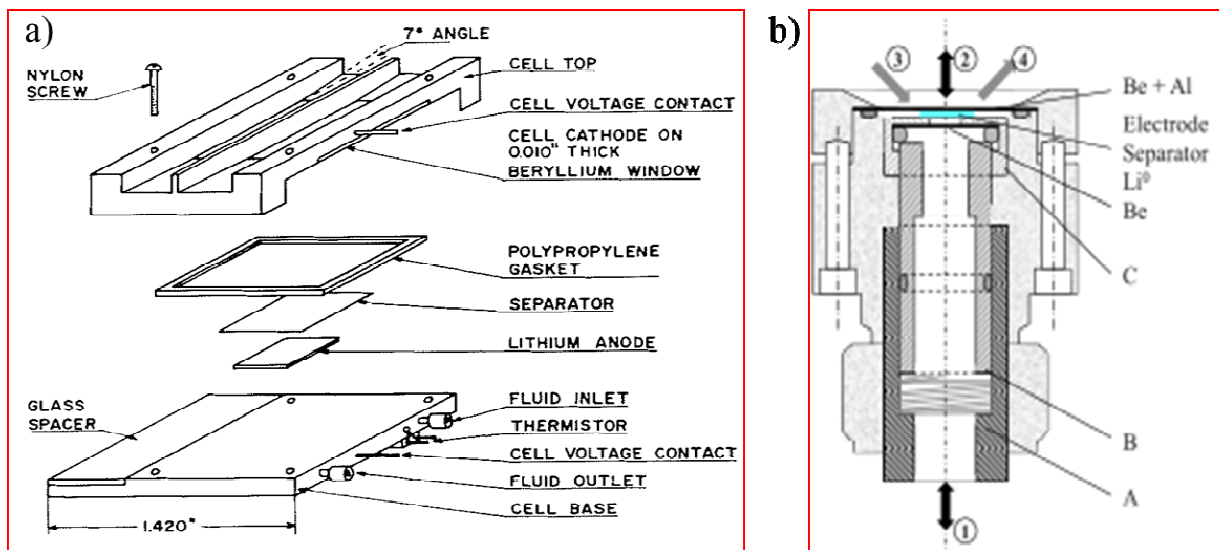


Figure 5.1: Représentation schématique de différentes cellules électrochimiques adaptées pour un suivi operando par DRX de matériaux d'électrode massifs (a) Cellule proposée par J. R. Dahn et al.<sup>161</sup> b) cellule proposée par C. Masquelier et al.<sup>162</sup>.

### 5.1.2 Cas des couches minces

Dans le cas des couches minces, la fenêtre transparente aux rayons X est généralement employée en tant que substrat également. Ainsi d'autres matériaux sont préférés au béryllium tels que le Kapton<sup>163,164</sup>, le Mylar<sup>165</sup> ou le poly(étheréthercétone) PEEK<sup>166</sup>. C'est le cas de la cellule proposée par le groupe de E. A Meulenkamp, avec une fenêtre en Kapton présentée figure 5.2b).

Bien que la cellule soit trop grande (en termes de hauteur) pour notre diffractomètre, elle est entièrement fabriquée en fluorure de polyvinylidène (PVDF) et permet le suivi *operando* d'électrodes en couches minces. Le système est prévu pour un suivi par DRX en transmission (incompatible avec la longueur d'onde de nos RX) d'où la présence d'une fenêtre optique en quartz sur l'arrière de la cellule. Similairement aux modèles présentés ci-dessus, le corps de la cellule est relié à la fenêtre transparente aux RX et constitue la borne positive. La borne négative en contact avec le lithium est assemblée au corps de la cellule par un joint torique permettant d'une part de dissocier les deux bornes et d'autre part d'assurer l'étanchéité à l'air de la cellule.

La cellule électrochimique du groupe de N. Dudney (figure 5.2a)), utilise le concept de la pile bouton adaptée pour une analyse DRX en réflexion. Un collecteur de courant d'aluminium est déposé sur la fenêtre transparente aux RX en Kapton (de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), sur lequel un dépôt du matériau analysé (généralement borne positive) est effectué. Cependant le dépôt en couche mince d'une électrode pourrait être effectué. Un séparateur imbibé d'électrolyte est ensuite ajouté puis un morceau de lithium métallique accolé à un collecteur de courant d'acier inoxydable (borne négative). Un joint hermétique permet d'assurer l'étanchéité de la cellule entre les bornes positive et négative. Ce design de cellule pourrait convenir si le silicium pouvait être utilisé en tant que fenêtre transparente aux RX ce qui n'est pas compatible avec la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda_{\text{Cu}}$ ).

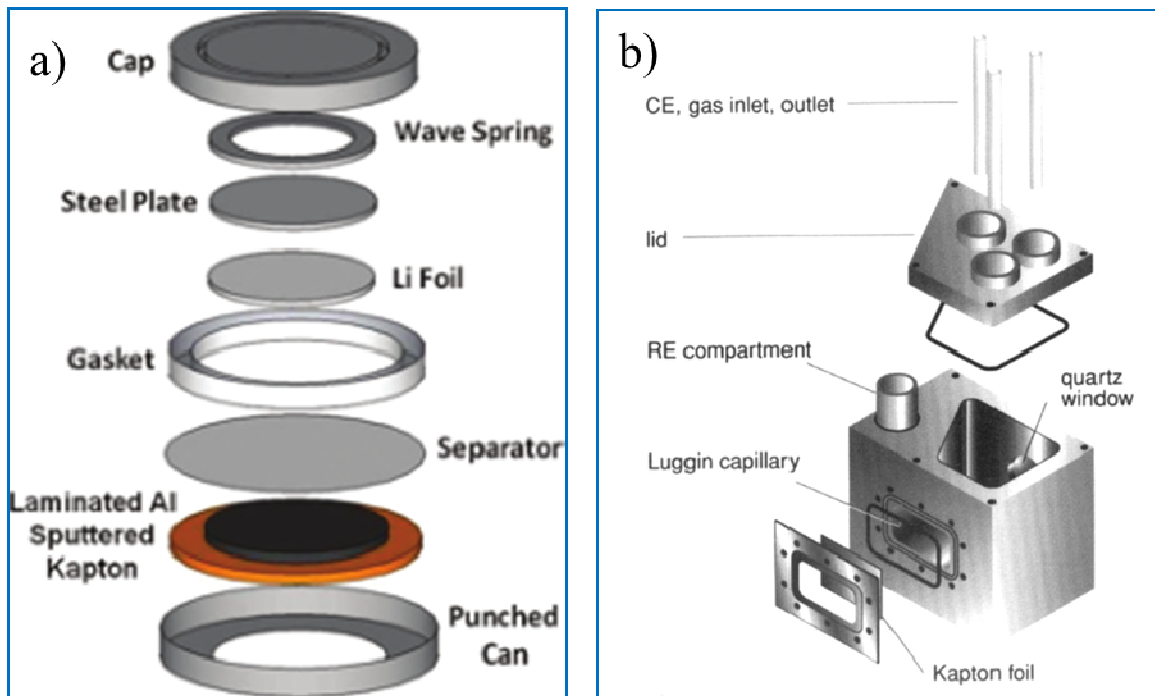


Figure 5.2: Représentation schématique de cellules électrochimiques permettant le suivi operando par DRX d'électrodes en couches minces a) celle du groupe de N. Dudney<sup>163</sup> et b) celle du groupe de E. A. Meulenkaamp<sup>164</sup>.

Aucun des modèles de cellules présentées ci-dessus ne peut être utilisé dans notre cas. Les contraintes additionnelles sont entre autres, liées à l'utilisation de substrat en silicium et à la dimension de la cellule en termes de hauteur (<3 cm). Un nouveau design doit donc être envisagé.

## 5.2 Elaboration d'un prototype $\alpha$

Au vu des contraintes énoncées ci-dessus, l'empilement matériau/collecteur de courant/Si ne sera pas en contact avec la fenêtre transparente aux RX qui par conséquent, ne constituera pas une borne de la batterie. Un prototype  $\alpha$  a donc été envisagé et imprimé en 3D, en matière plastique Acrylonitrile butadiène Styrène (ABS) à l'Institut supérieur de l'électronique et du numérique (ISEN) de Lille (photo figure 5.3 a). La cellule peut donc être constituée de trois parties à savoir :

- Un cache supérieur qui permet l'intercalation de la fenêtre transparente aux RX avec le cache intermédiaire en conservant l'étanchéité de la cuve (Fig 5.3b).
- Un corps constitué d'un cache intermédiaire (Fig 5.3c) et d'une base (Fig 5.3d) assemblés avec un joint torique

- Une cuve amovible (Fig 5.3e) contenant le lithium métallique (Fig 5.3f), l'électrolyte et l'électrode à tester (Fig 5.3g).

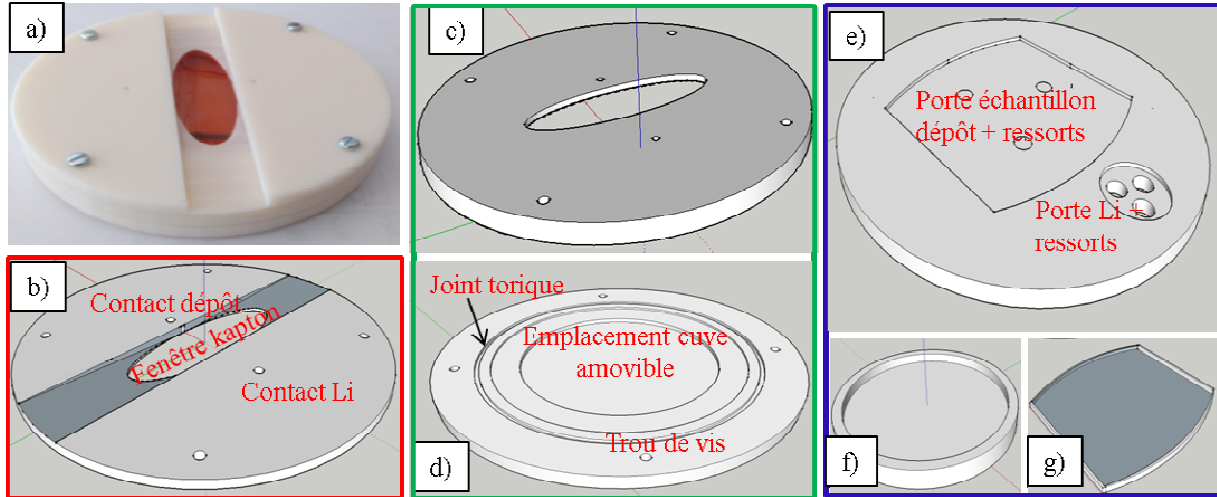


Figure 5.3: a) Photographie après impression 3D, b) Plan du cache supérieur comprenant contacts électriques et fenêtre DRX, du prototype  $\alpha$ . Plan du corps de la cellule constituée c) d'un cache intermédiaire (permet l'étanchéité de la cellule) et d) d'une base. Plan e) de la cuve amovible, f) du porte lithium et g) du porte échantillon.

Afin de pouvoir utiliser le silicium en tant que substrat, plutôt que de disposer les éléments de la batterie en sandwich, nous les avons placés l'un à côté de l'autre en veillant à ce qu'ils soient le plus proche l'un de l'autre possible de façon à faciliter le transfert d'ions lithium. Une goutte évasive a également été prévue au niveau de la fenêtre DRX pour permettre le passage du faisceau de RX et la distance fenêtre DRX-matériau testé réduite au maximum de façon voir les pics de diffraction aux petits angles.

Dans un premier temps l'étanchéité du corps de la cellule a été validée. Ensuite, plusieurs tests ont été effectués par DRX.

### 5.2.1 Sélection de la fenêtre DRX

Le choix de la fenêtre transparente aux rayons X a été guidé par la quantité de rayons X absorbés par le matériau. Quatre matériaux disponibles au laboratoire ont été testés sur un dépôt de LMNO étudié dans le chapitre précédent, le béryllium, le mylar, et deux épaisseurs de kapton (30 et 130  $\mu\text{m}$ ). Les scans sont présentés figure 5.4 a) et le taux d'intensité récupéré calculé sur le pic (111) du LMNO dans le tableau figure 5.4b). Parmi les quatre fenêtres DRX testés, le mylar et le béryllium ont un signal DRX d'intensité beaucoup plus importante que celle du kapton. Les pics de réflexion du LMNO sont présents sur chacun des scans. D'après les résultats présentés dans le tableau 5.4b) le mylar et le béryllium sont les matériaux qui absorbent le moins l'intensité

du signal (40%). Cependant le béryllium est d'une part dangereux en cas d'oxydation et d'autre part, onéreux. Le mylar serait un meilleur candidat s'il n'était pas si fin (15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) ce qui limite l'étanchéité au niveau de la fenêtre. Le kapton épais de 30  $\mu\text{m}$  a donc été sélectionné pour les tests dans la cellule  $\alpha$ .

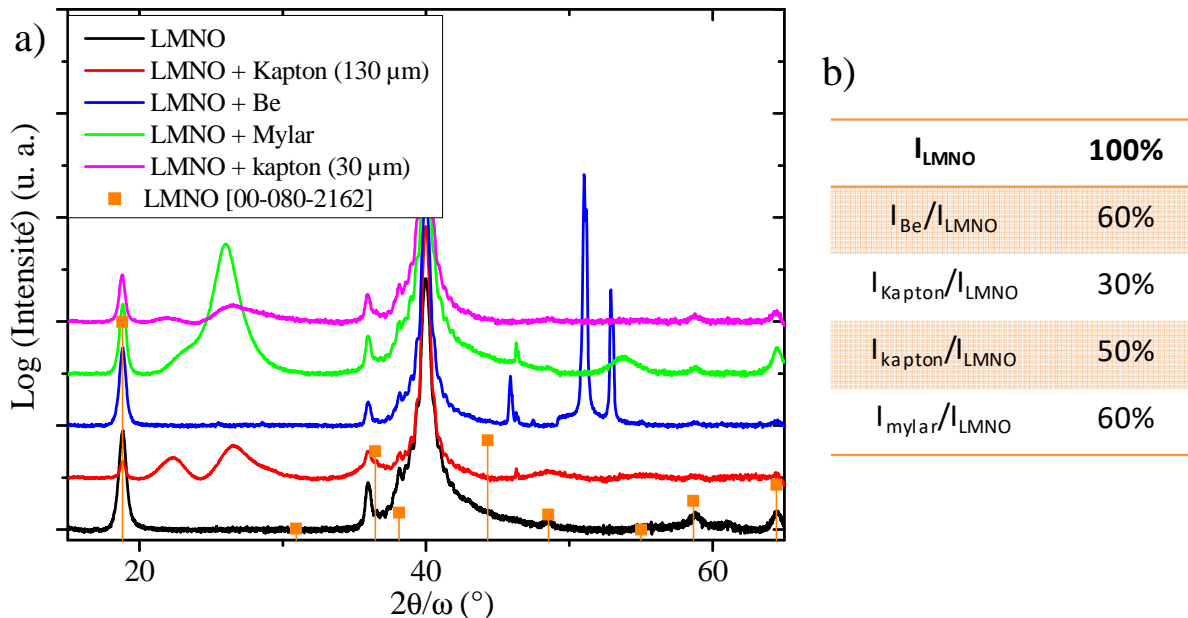


Figure 5.4: Choix de la fenêtre DRX en fonction du taux d'absorption d'intensité. a) DRX des différents matériaux testés (Kapton 130  $\mu\text{m}$  (K) et 30  $\mu\text{m}$  (k), Mylar (15  $\mu\text{m}$ ) et béryllium. b) taux d'intensité récupéré.

### 5.2.2 Test dans la cellule $\alpha$

De la même manière que pour la figure 5.4, les DRX ainsi qu'un tableau contenant le taux d'intensité récupéré du test en cellule sont présentés figure 5.5 a et b). Les scans du LMNO utilisé en tant que référence ainsi que du LMNO avec le film de kapton de 30  $\mu\text{m}$  sont à nouveau inclus dans le graphe. Sur le scan du LMNO + Kapton dans la cellule, tous les pics du LMNO sont présents cependant, sur le premier pic à 18.7 $^\circ$ , une perte d'intensité de 10% supplémentaire est observée. Cela suggère qu'une partie du faisceau est bloquée par les parois de la cellule. Un dernier scan a donc été enregistré en élargissant la fenêtre DRX, initialement de 6 cm, à 9 cm de longueur. Seule la perte d'intensité due au film de kapton est observée (40%). Ces nouvelles dimensions seront donc conservées pour le prototype  $\beta$ .

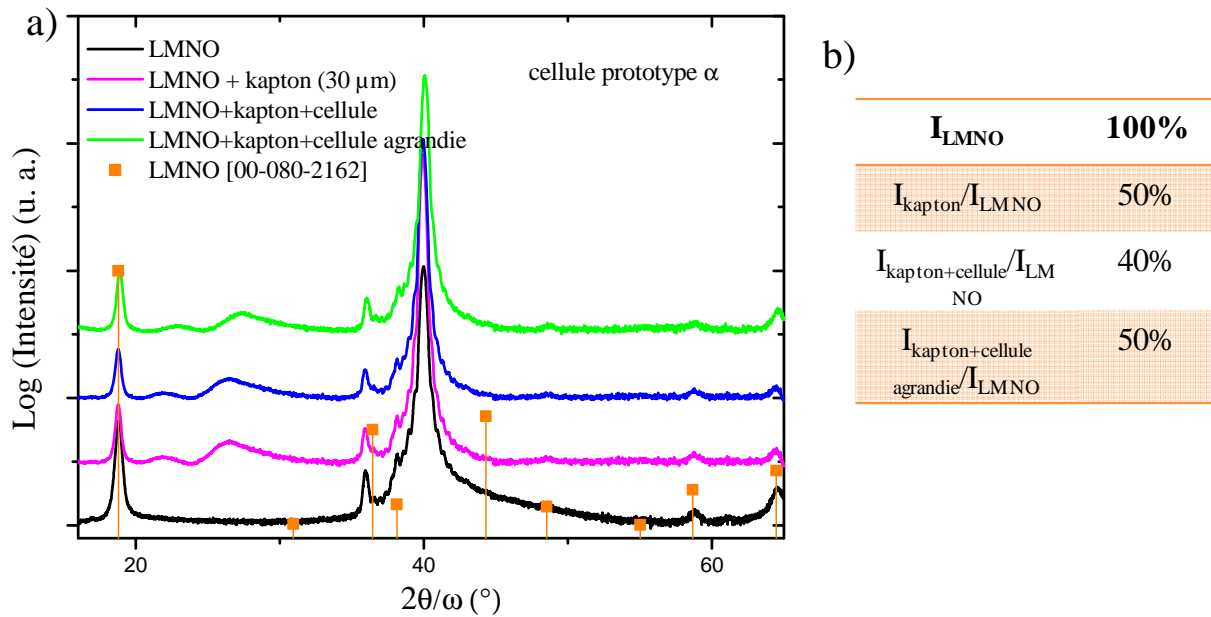


Figure 5.5: a) Test DRX dans la cellule prototype  $\alpha$  et b) tableau montrant l'intensité récupérée par rapport au LMNO de référence.

### 5.2.3 Absorption de l'électrolyte

Afin de totalement évaluer la perte d'intensité du signal engendrée par la cellule, un dernier test a été effectué sur l'électrolyte. Lors du test d'étanchéité en boîte à gant, plus de 4 mL d'électrolyte avaient été nécessaires pour couvrir le dépôt et le lithium. Ainsi un scan DRX a été réalisé sur un dépôt de LMNO couvert de 4 mL d'électrolyte  $\text{LiClO}_4$  (1M) EC : DMC (1 :1) (en rouge figure 5.6). Clairement l'électrolyte absorbe tout le faisceau de RX car le signal du LMNO n'est plus visible. Des scans ont donc été effectués en réduisant la quantité d'électrolyte millilitre par millilitre. A partir de 3 mL on distingue les pics du LMNO et l'électrolyte absorbe peu l'intensité du signal. Néanmoins, l'emplacement de la cellule dédié à l'électrolyte doit être pensé de manière à en consommer le moins possible.

Suite à ces tests, une version  $\beta$  a été élaborée en tenant compte de l'élargissement de la fenêtre transparente aux RX. Un passage pour l'électrolyte entre le lithium et le dépôt a également été ajouté ainsi que des bords afin de contenir l'électrolyte.

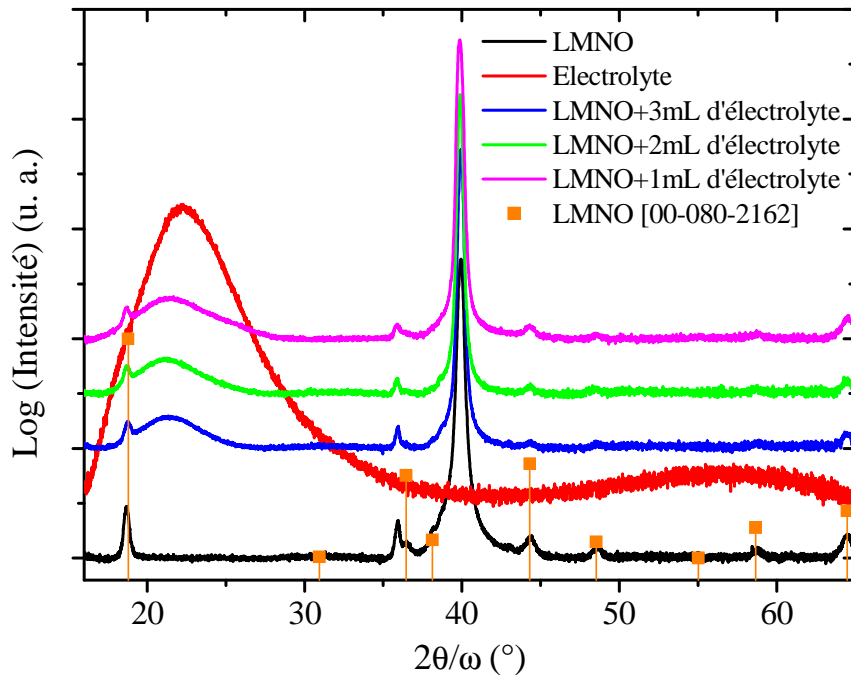


Figure 5.6: Diffractogrammes couverts d'électrolyte montrant l'influence du volume d'électrolyte sur l'intensité du signal récupérée.

### 5.3 Amélioration de la cellule : prototype $\beta$

Compte tenu des analyses effectuées sur le prototype  $\alpha$ , une version  $\beta$  a été élaborée et fabriquée à l'atelier d'usinage de l'Ecole Centrale de Lille. Le schéma en vue assemblée et en vue éclatée de la nouvelle version est présenté en figure 5.7 a) et b). Dorénavant,

- La longueur de la fenêtre DRX est de 9 cm
- Le dépôt analysé ainsi que le morceau de lithium sont liés par l'électrolyte
- L'étanchéité est renforcée

Les contacts électroniques se font au niveau des vis à tête plate (épaisseur 1 mm) en acier inoxydable. Une est en contact avec le morceau de lithium et l'autre avec le collecteur de courant du dépôt (ici le platine). Ainsi la distance entre le dépôt et la fenêtre en kapton est égale à l'épaisseur du cache intermédiaire plus l'épaisseur de la tête de vis soit quatre millimètres, ce qui



permet de détecter des matériaux qui diffractent à des angles  $2\theta \geq 10^\circ$  (soit la plupart des matériaux). La cellule permet donc de réaliser des mesures de diffraction des rayons X de l'échantillon à analyser. Il nous faut donc maintenant vérifier qu'il est possible de faire cycliser le matériau d'électrode.

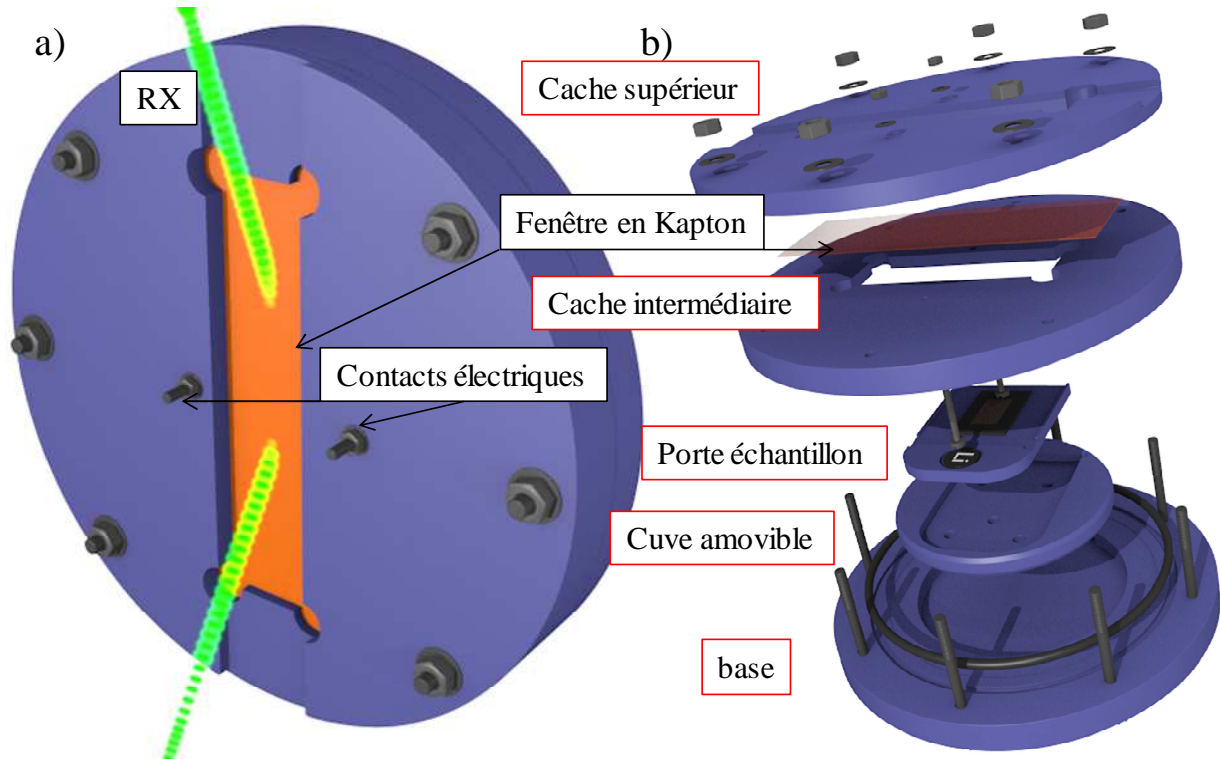


Figure 5.7: Schéma du prototype  $\beta$  a) assemblé et b) éclaté.

Avant tout test en boîte à gant, un premier test sous air ambiant a été réalisé. Des électrodes de supercondensateur symétriques de  $\text{MnO}_2$  obtenues par dépôt électrolytique sur des collecteurs de courant de platine ont été testées en électrolyte aqueux ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) dans la cellule. Une voltammétrie cyclique (figure 5.8), a été réalisée à  $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre 0 et 0.7 V. La réponse, quasi-rectangulaire, est caractéristique d'un matériau pseudocapacitif comme le  $\text{MnO}_2$ <sup>167,168</sup>. Ces résultats sont très encourageants et montrent que les contacts électriques sont opérationnels.

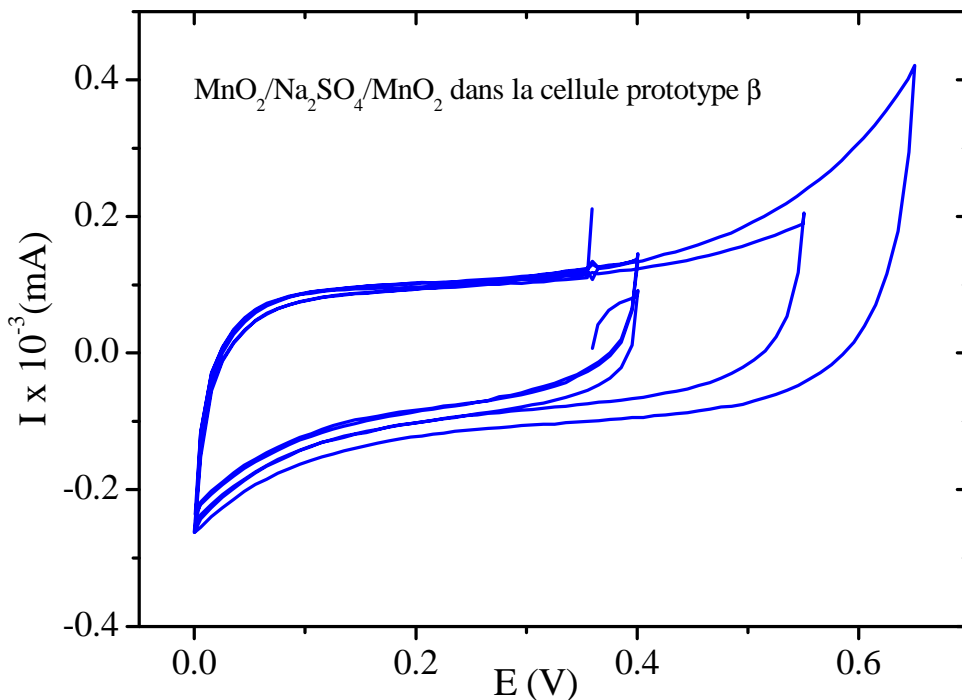


Figure 5.8: Validation de la cellule sous atmosphère ambiante : CV à 25 mV.s<sup>-1</sup> sur un supercondensateur symétrique: MnO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>.

La cellule a ensuite été assemblée en boîte à gant, avec un morceau de lithium et un dépôt de LMNO testé en électrolyte liquide LiClO<sub>4</sub> (1M) EC : DMC (1 :1). Probablement dû aux tensions de surface, conséquence de la viscosité de l'électrolyte, il est malheureusement impossible de maintenir l'électrolyte en contact à la fois avec le dépôt testé et avec le lithium. Afin de contenir l'électrolyte, l'idée serait d'agrandir les bords, actuellement de 0.5 mm, du porte échantillon de 1 mm. Cela réduirait par conséquent la fenêtre de diffraction à  $2\theta \geq 14^\circ$  ce qui est suffisant pour l'analyse de la plupart des matériaux.

Faute de temps, nous n'avons malheureusement pas pu aller plus loin dans le développement de la cellule électrochimique pour suivi *operando*. Néanmoins, au cours de cette étude :

- Nous nous sommes affranchis du béryllium en considérant d'autres matériaux tels que le kapton ou le mylar.
- Une fenêtre de diffraction permettant d'analyser la majorité des matériaux a été optimisée.
- La consommation d'électrolyte a été réduite.
- Un supercondensateur symétrique a pu être testé.

La tenue de l'électrolyte doit être optimisée, car lors des premiers tests en boîte à gant il n'a pas été possible d'obtenir une tension de circuit ouvert stable car l'électrolyte ne restait pas en contact avec les électrodes. Ce phénomène peut être lié à la viscosité de l'électrolyte qui engendre des tensions de surface relativement élevées.





---

## Conclusions et perspectives

---

Au cours de cette thèse, un électrolyte solide pour microbatterie 3D Li-ion a été mis au point par dépôt de couches atomiques (ALD), ainsi qu'une électrode positive pour microbatterie planaire par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de prendre de l'expérience sur le matériau avant de le développer par ALD qui est une technologie beaucoup plus complexe à mettre en œuvre que la pulvérisation cathodique. Pour finir, le développement d'un prototype de cuve électrochimique pour un suivi *in situ/operando* par diffraction des rayons X a été amorcé.

Dans un premier temps, un électrolyte solide 3D ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), a été optimisé par ALD de façon à maximiser son comportement électrochimique en termes de conductivité ionique ( $3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ ), de résistance spécifique de surface ( $3.78 \Omega.\text{cm}^2$ ) et de stabilité électrochimique (de 0.5 à 4.5 V vs  $\text{Li/Li}^+$ ), et ce pour une épaisseur de 10 nm. Il s'agit d'une performance inégalée pour du  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  en termes de compromis épaisseur, conductivité ionique et résistance spécifique de surface. De plus, la conformité du dépôt a été optimisée sur diverses structures tridimensionnelles (piliers, tubes et double tubes) à fort rapport d'aspect, microstructures fabriquées dans le cadre de la thèse de Jérémy Freixas). La conductivité ionique des ions lithium a été validée en empilement ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) avec une électrode négative dont les capacités surfaciques ont été exacerbées par la structuration 3D en microtubes. La qualité des interfaces, notamment l'absence de phénomènes d'inter-diffusion a également été vérifiée.

Dans un second temps, une électrode positive de type spinelle ( $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ) a été élaborée par pulvérisation cathodique radiofréquence sur substrat planaire afin d'étudier le matériau. Suite à une étude préliminaire, la pression de dépôt s'est avérée être un paramètre clé et les dépôts ont été réalisés à température ambiante puis recuit sous air à  $700^\circ\text{C}$ . La pression a donc été optimisée de façon à obtenir des films denses tout en étant mécaniquement stable menant à une structure de type spinelle désordonnée afin de maximiser les performances électrochimiques en termes de capacité volumique, de tenue en cyclage et d'efficacité coulombique. Cependant une dégradation continue de l'électrolyte à haut potentiel ainsi que la formation de l'interface entre le film et l'électrolyte, pénalisent le comportement électrochimique de ce matériau. Afin d'y remédier, une étude en épaisseur a été effectuée. Ainsi une capacité volumique de  $63 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  avec une efficacité coulombique de 70% sont obtenues pour un dépôt à 0.01 mbar de 420 nm d'épaisseur. Plusieurs tests sont en cours (thèse de Maxime Hallot) afin d'améliorer ces résultats en densifiant le film :

- Effet d'un fin revêtement de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en surface (quelques nanomètres).
- Une étude en fonction de la température de dépôt (entre 200 et 800°C).
- Baisser la pression de dépôt en diminuant le débit d'argon afin de conserver la stabilité mécanique du film.
- Apport d'oxygène : test en pulvérisation cathodique réactive.

Rappelons que l'empilement tridimensionnel visé est le suivant :  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ . Le  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  nécessite un recuit à 700°C ou un dépôt à chaud (voir perspective), il sera donc déposé en premier lieu et recouvrira le collecteur de courant de la borne positive. Une étape de gravure du  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  sera alors indispensable pour accéder au collecteur de courant. Un procédé de gravure sèche à base d'un plasma  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  a été mis au point au cours de ce travail.

Au cours de cette thèse, un prototype de cellule électrochimique en vue d'un suivi *in situ/oprando* par DRX de couches minces de batterie Li-ion déposées sur substrat de silicium a été initié. Quelques modifications sont à apporter, néanmoins le prototype semble en bonne voie de fonctionnement.

Ce travail offre des perspectives intéressantes vers la réalisation de prototypes de microbatteries 2D et 3D Li-ion tout solide complets sur substrat silicium, basés sur l'empilement suivant :  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2/\text{Cr}/\text{Pt}$ .

### **1) Microbatteries 2D complètes**

Parmi les couches qui composent l'empilement intégral, quatre sont maîtrisées par dépôt de couches atomiques (ALD) et le cinquième matériau ( $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ) est réalisé par pulvérisation cathodique RF. Ainsi des tentatives, pour le moment infructueuses, ont été réalisées pour achever le dispositif complet. Une image MEB de l'empilement  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (70 nm)/Pt (50 nm) /  **$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (420 nm)** / **$\text{Li}_3\text{PO}_4$  (30 nm)** / **$\text{TiO}_2$  (270 nm)** /Cr (10 nm) /Pt (50 nm) est montrée figure CCL-1. Malheureusement pour le moment l'empilement ne fonctionne pas et l'obtention d'une tension de circuit ouvert stable est difficile. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cela :

- Modification de l'électrolyte lors du dépôt de  $\text{TiO}_2$  à 300-350°C
- Recouvrement inter-couches lors des dépôts ALD

Afin d'écarter ces hypothèses, la qualité des interfaces ainsi que d'éventuelles modifications structurales sont en cours d'investigation par microscopie électronique en transmission. La tenue de l'électrolyte en température sera également vérifiée par diffraction des rayons X et spectroscopie d'impédance complexe.

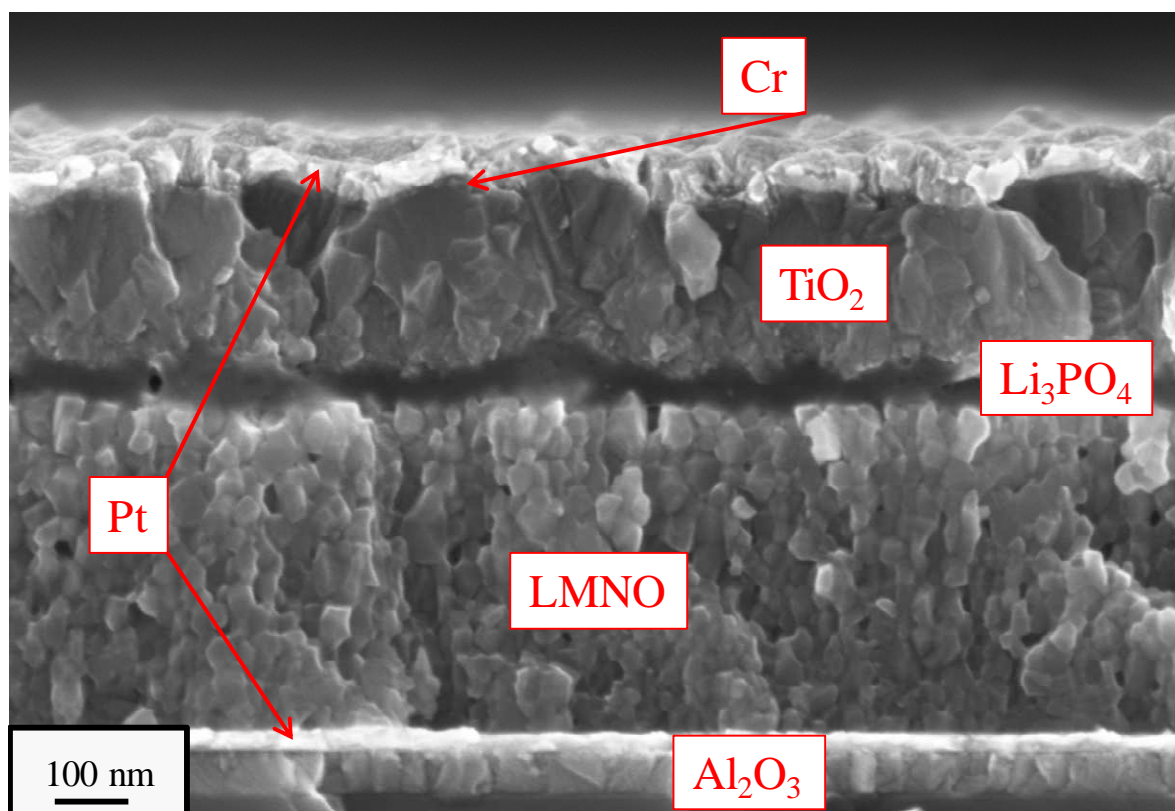


Figure CCL.1: Image MEB témoignant de la qualité de l'empilement Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/Cr/Pt où chaque couche est nettement distinguée.

## 2) Microbatteries concentriques 3D complètes

La suite logique de ces travaux sur le développement de l'électrode positive LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> par pulvérisation cathodique RF est de l'optimiser par dépôt de couches atomiques (ALD) afin d'achever le premier prototype de microbatteries 3D Li-ion tout solide.

Pour ce faire, dans un premier temps nous nous sommes basé sur les travaux du groupe de H. Fjellvag<sup>169</sup>, qui a élaboré avec succès une électrode positive de type spinelle LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> capable de délivrer 230 mAh.g<sup>-1</sup> à 3C, par ALD en utilisant les précurseurs suivants : LiO<sup>T</sup>Bu, Mn(thd)<sub>3</sub> et O<sub>3</sub>. Ainsi un premier dépôt a été réalisé à 180°C avec la séquence suivante : Mn(thd)<sub>3</sub> + O<sub>3</sub> puis LiO<sup>T</sup>Bu + H<sub>2</sub>O suivi d'un recuit sous air à 600°C pendant 10 minutes. Une mesure par DRX a été réalisée et révèle l'obtention de la phase LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (fiche JCPDS PDF 00-035-0739 (figure CCL-2a)) qui est une structure spinelle. Cependant le paramètre de maille du LMO obtenu est plus élevé (8.46 Å) que celui du LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (fiche JCPDS PDF 00-035-3782) (8.25 Å). Des images MEB montrent que le dépôt n'est pas uniforme car des épaisseurs allant de 60 à 160 nm sont mesurées selon la zone imagée. L'image proposée en encart (fig CCL-2) en témoigne. Afin de poursuivre nos efforts vers un dispositif 3D complet, l'uniformité du dépôt devra être optimisée sur substrat plan puis sa conformité sur un substrat structuré. D'autre part, des premiers tests

électrochimiques en électrolyte liquide ont été effectués en demi-cellule. La réponse en voltamétrie cyclique du système Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recuit à 600°C/ LiClO<sub>4</sub> (1M) EC : DMC (1 : 1)/Li montre une activité en oxydation beaucoup plus importante qu'en réduction (7  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  en oxydation et 1.5  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  en réduction) au premier cycle, puis une réponse quasi nulle au cycle suivant. Même s'il n'est pas complètement fonctionnel, ce premier dépôt est encourageant pour la suite du développement qui sera effectué dans le cadre de la thèse de Maxime Hallot.

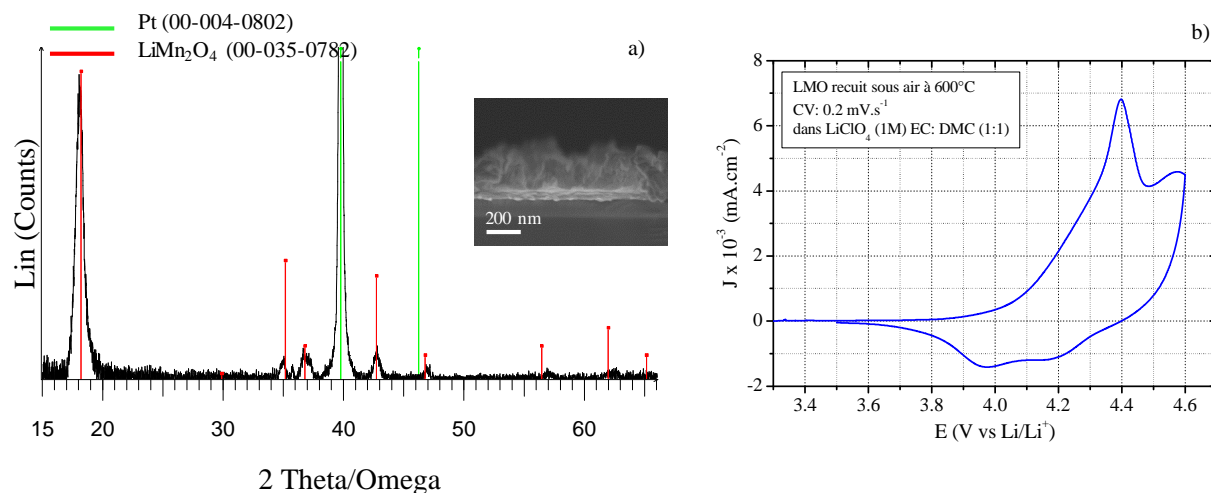


Figure CCL.2: Premier dépôt ALD de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a) DRX après recuit à 600°C sous air qui révèle l'obtention d'une phase de type spinelle avec une image MEB en encart qui montre le non uniformité du dépôt. b) CV à 0.2 mV.s<sup>-1</sup> entre 3.5 et 4.6 V vs Li/Li<sup>+</sup>.



## Conclusions et perspectives

---



# Bibliographie

- 1 Kunduraci, M. & Amatucci, G. G. Synthesis and Characterization of Nanostructured 4.7V  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  Spinel for High-Power Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society***153**, A1345-A1352, doi:10.1149/1.2198110 (2006).
- 2 Atwood, B., Warneke, B. & Pister, K. S. J. Preliminary circuits for Smart Dust. *IEEE*, 87-92 (2000).
- 3 Teasdale, D., Milanovic, V., Chang, P. & Pister, K. S. J. Microrockets for Smart Dust. *Smart Mater. Struct.***10**, 1145–1155 (2001).
- 4 Kahn, J. M., Katz, R. H. & Pister, K. S. J. Emerging Challenges: Mobile Networking for “Smart Dust”. *Journal of Communications and Networks***2**, 188-196 (2000).
- 5 Ghaed, M. H. *et al.* Circuits for a Cubic-Millimeter Energy-Autonomous Wireless Intraocular Pressure Monitor. *IEEE Transactions on Circuits and Systems***60**, 3152-3162 (2013).
- 6 Eustache, E. (ed IMN/IEMN) (2016).
- 7 Eustache, E. *et al.* Silicon-Microtube Scaffold Decorated with Anatase  $\text{TiO}_2$  as a Negative Electrode for a 3D Lithium-Ion Microbattery. *Advanced Energy Materials***4**, 1301612-1301623, doi:10.1002/aenm.201301612 (2014).
- 8 Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry *Science***192**, 1126-1127 (1976).
- 9 Hooper, A. & North, J. M. The fabrication and performance of all solid state polymer-based rechargeable lithium cells. *Solid State Ionics***9 & 10**, 1161-1166 (1983).
- 10 Yazami, R. & Touzain, P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources***9**, 365-371 (1983).
- 11 Poizot, P. & Dolhemb, F. Clean energy new deal for a sustainable world: from non- $\text{CO}_2$  generating energy sources to greener electrochemical storage devices. *Energy & Environmental Science***4**, 2003-2019 (2011).
- 12 Wagemaker, M., Kentgens, A. P. M. & Mulder, F. M. Equilibrium lithium transport between nanocrystalline phases in intercalated  $\text{TiO}_2$  anatase. *Letters to Nature***418** (2002).
- 13 Borghols, W. J. H., Wagemaker, M., Lafon, U., E. M. K. & Mulder, F. M. Size Effects in the  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Spinel. *Journal of the American Chemical Society***131** (2009).
- 14 Delacourt, C., Poizot, P., Levasseur, A. & Masquelier, C. Size Effects on Carbon-Free  $\text{LiFePO}_4$  Powders. *Electrochemical and Solid-State Letters***9**, A352-A355, doi:10.1149/1.2201987 (2006).
- 15 Long, J. W., Dunn, B., Rolison, D. R. & White, H. S. Three dimensional battery architectures. *Chem. Rev.***104**, 4463-4492 (2004).
- 16 Nathan, M. *et al.* Three-Dimensional Thin-Film Li-Ion Microbatteries for Autonomous MEMS. *IEEE***14**, 879-885 (2005).
- 17 Bates, J. B. *et al.* Fabrication and characterization of amorphous electrolyte thin films and rechargeable thin film batteries. *Journal of Power Sources***43/ 44**, 103-110 (1993).
- 18 Levasseur, A. *et al.* Microbatteries - Microsources d'énergie en couches minces. *Techniques de l'ingénieur* (mai 2009).

- 19 Takahashi, T. & Yamamoto, O. The Ag/Ag<sub>3</sub>SI/I, solid electrolyte cell. *Electrochimica Acta***11**, 779-789 (1966).
- 20 Kanehori, K., Matsumoto, K., Miyauchi, K. & Kudo, T. Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell. *Solid State Ionics***9&10**, 1445-1448 (1983).
- 21 Baba, M., Kumagai, N., Kobayashi, H., Nakano, O. & Nishidate, K. Fabrication and Electrochemical Characteristics of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries Using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films for Both Electrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters***2**, 320-322 (1999).
- 22 Souquet, J. L. & Duclot, M. Thin film lithium batteries. *Solid State Ionics***148**, 375-379 (2002).
- 23 Chamran, F., Yeh, Y., Min, H. S., Dunn, B. & Kim, C. J. fabrication of high-aspect-ratio electrode arrays for three-dimensional microbatteries *Journal of Microelectromechanical Systems***16**, 844-852 (2007).
- 24 Min, H.-S. *et al.* Fabrication and properties of a carbon/polypyrrole three-dimensional microbattery. *Journal of Power Sources***178**, 795-800, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.10.003 (2008).
- 25 Che, G., Jirage, K. B., Fisher, E. R., Martin, C. R. & Yoneyama, H. Chemical-Vapor Deposition-Based Template Synthesis of Microtubular TiS<sub>2</sub> Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.***144**, 4296-4302 (1997).
- 26 Rolison, D. R. *et al.* Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion. *Chemical Society reviews***38**, 226-252, doi:10.1039/b801151f (2009).
- 27 Rhodes, C. P., Long, J. W., Pettigrew, K. A., Stroud, R. M. & Rolison, D. R. Architectural integration of the components necessary for electrical energy storage on the nanoscale and in 3D. *Nanoscale***3**, 1731-1740, doi:10.1039/c0nr00731e (2011).
- 28 Wang, C., Jia, G., Taherabadi, L. H. & Madou, M. J. A Novel Method for the Fabrication of High-Aspect Ratio C-MEMS Structures. *Journal of Microelectromechanical Systems***14**, 348-358 (2005).
- 29 Kotobuki, M. S. *et al.* Fabrication of Three-Dimensional Battery Using Ceramic Electrolyte with Honeycomb Structure by Sol-Gel Process. *Journal of The Electrochemical Society***157**, A493, doi:10.1149/1.3308459 (2010).
- 30 Kotobuki, M. *et al.* Effect of sol composition on solid electrode/solid electrolyte interface for all-solid-state lithium ion battery. *Electrochimica Acta***56**, 1023-1029, doi:10.1016/j.electacta.2010.11.008 (2011).
- 31 Pikul, J. H., Gang, Z. H., Cho, J., Braun, P. V. & King, W. P. High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes. *Nature communications***4**, 1732-1737, doi:10.1038/ncomms2747 (2013).
- 32 Sun, K. *et al.* 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures. *Advanced materials***25**, 4539-4543, doi:10.1002/adma.201301036 (2013).
- 33 Yoshima, K., Munakata, H. & Kanamura, K. Fabrication of micro lithium-ion battery with 3D anode and 3D cathode by using polymer wall. *Journal of Power Sources***208**, 404-408, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.02.045 (2012).
- 34 Hart, R. W., White, H. S., Dunn, B. & Rolison, D. R. 3-D Microbatteries. *Electrochemistry Communications***5**, 120-123, doi:10.1016/s1388-2481(02)00556-8 (2003).
- 35 Mao, Z., White, R. E. & Jay, B. Current Distribution in a HORIZON | Lead-Acid Battery during Discharge. *J. Electrochem. Soc.***138**, 1615-1620 (1991).

- 36 West, A. C., Matlosz, M. & Landolt, D. Normalized and Average Current Distributions on Unevenly Spaced Patterns. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 728-735 (1991).
- 37 Orazem, M. E. & Newman, J. Primary Current Distribution and Resistance of a Slotted-Electrode Cell. *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2857-2861 (1984).
- 38 Shingubara, S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. *Journal of nanoparticle research* **5**, 17–30 (2003).
- 39 Taberna, P. L., Mitra, S., Poizot, P., Simon, P. & Tarascon, J. M. High rate capabilities Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications. *Nature materials* **5**, 567-573, doi:10.1038/nmat1672 (2006).
- 40 Tan, S., Perre, E., Gustafsson, T. & Brandell, D. A solid state 3-D microbattery based on Cu<sub>2</sub>Sb nanopillar anodes. *Solid State Ionics* **225**, 510-512, doi:10.1016/j.ssi.2011.11.005 (2012).
- 41 Hassoun, J., Panero, S., Simon, P., Taberna, P. L. & Scrosati, B. High-Rate, Long-Life Ni–Sn Nanostructured Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced materials* **19**, 1632-1635, doi:10.1002/adma.200602035 (2007).
- 42 Bazin, L. *et al.* High rate capability pure Sn-based nano-architected electrode assembly for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **188**, 578-582, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.025 (2009).
- 43 Shaijumon, M. M. *et al.* Nanoarchitected 3D cathodes for Li-ion microbatteries. *Advanced materials* **22**, 4978-4981, doi:10.1002/adma.201001922 (2010).
- 44 Gerasopoulos, K. *et al.* A hierarchical approach for the fabrication of three-dimensional microbattery electrodes. *IEEE*, 727-730 (2011).
- 45 Yufit, V. *et al.* Thin-film iron sulfide cathodes for lithium and Li-ion/polymer electrolyte microbatteries. *Electrochimica Acta* **50**, 417-420, doi:10.1016/j.electacta.2004.01.104 (2004).
- 46 Roberts, M. *et al.* 3D lithium ion batteries—from fundamentals to fabrication. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 9876, doi:10.1039/c0jm04396f (2011).
- 47 Golodnitsky, D. *et al.* Progress in three-dimensional (3D) Li-ion microbatteries. *Solid State Ionics* **177**, 2811-2819, doi:10.1016/j.ssi.2006.02.048 (2006).
- 48 Yufit, V., Golodnitsky, D., Burstein, L., Nathan, M. & Peled, E. X-ray Photoelectron Spectroscopy and Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy studies of electrodeposited molybdenum oxysulfide cathodes for lithium and lithium-ion microbatteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* **12**, 273-285, doi:10.1007/s10008-007-0389-y (2007).
- 49 Golodnitsky, D. *et al.* Advanced materials for the 3D microbattery. *Journal of Power Sources* **153**, 281-287, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.029 (2006).
- 50 Mazor, H., Golodnitsky, D., Burstein, L. & Peled, E. High Power Copper Sulfide Cathodes for Thin-Film Microbatteries. *Electrochemical and Solid-State Letters* **12**, A232, doi:10.1149/1.3240921 (2009).
- 51 Mazor, H., Golodnitsky, D., Burstein, L., Gladkich, A. & Peled, E. Electrophoretic deposition of lithium iron phosphate cathode for thin-film 3D-microbatteries. *Journal of Power Sources* **198**, 264-272, doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.108 (2012).
- 52 Notten, P. H. L., Roozeboom, F., Niessen, R. A. H. & Baggetto, L. 3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries. *Advanced materials* **19**, 4564-4567, doi:10.1002/adma.200702398 (2007).

- 53 Baggetto, L. *et al.* On the electrochemistry of an anode stack for all-solid-state 3D-integrated batteries. *Journal of Power Sources***189**, 402-410, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.07.076 (2009).
- 54 Baggetto, L., Niessen, R. A. H., Roozeboom, F. & Notten, P. H. L. High Energy Density All-Solid-State Batteries: A Challenging Concept Towards 3D Integration. *Advanced Functional Materials***18**, 1057-1066, doi:10.1002/adfm.200701245 (2008).
- 55 Baggetto, L., Knoops, H. C. M., Niessen, R. A. H., Kessels, W. M. M. & Notten, P. H. L. 3D negative electrode stacks for integrated all-solid-state lithium-ion microbatteries. *Journal of Materials Chemistry***20**, 3703-3708, doi:10.1039/b926044g (2010).
- 56 Xie, J., Oudenhoven, J. F. M., Harks, P. P. R. M. L., Li, D. & Notten, P. H. L. Chemical Vapor Deposition of Lithium Phosphate Thin-Films for 3D All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society***162**, A249-A254, doi:10.1149/2.0091503jes (2014).
- 57 Edström, K., Brandell, D., Gustafsson, T. & Nyholm, L. Electrodeposition as a Tool for 3D Microbattery Fabrication. *The Electrochemical Society Interface*, 41-46 (2011).
- 58 Knoops, H. C. M., Donders, E., Sanden, M. C. M. V. d., Notten, P. H. L. & Kessels, W. M. M. Atomic layer deposition for nanostructured Li-ion batteries. *Journal of Vacuum Science & Technology A***30**, 010801, doi:10.1116/1.3660699 (2012).
- 59 Wang, W. *et al.* Three-dimensional Ni/TiO<sub>2</sub> nanowire network for high areal capacity lithium ion microbattery applications. *Nano letters***12**, 655-660, doi:10.1021/nl203434g (2012).
- 60 O. Nilsen, V. M., K. B. Gandrud, E. Østreng, A. Ruud, H. Fjellvåg. Atomic layer deposition of functional films for Li-ion microbatteries. *physica status solidi (a)***211**, 357-367, doi:10.1002/pssa.201330130 (2014).
- 61 Donders, M. E., Knoops, H. C. M., Kessels, W. M. M. & Notten, P. H. L. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as anode material for thin film micro-batteries prepared by remote plasma atomic layer deposition. *Journal of Power Sources***203**, 72-77, doi:10.1016/j.jpowsour.2011.12.020 (2012).
- 62 Wagemaker, M. & Mulder, F. M. Properties and Promises of Nanosized Insertion Materials for Li-Ion Batteries. *Accounts of chemical research***46**, 1206-1215 (2013).
- 63 Kim, S.-W. *et al.* Fabrication and Electrochemical Characterization of TiO<sub>2</sub> Three-Dimensional Nanonetwork Based on Peptide Assembly. *ACS Nano***3**, 1085-1090 (2009).
- 64 Pylahan, N., Letiche, M., Barr, M. K. S. & Djenizian, T. All-solid-state lithium-ion batteries based on self-supported titania nanotubes. *Electrochemistry Communications***43**, 121-124, doi:10.1016/j.elecom.2014.03.029 (2014).
- 65 Xiao, Q. *et al.* Macroporous polymer electrolytes based on PVDF/PEO-b-PMMA block copolymer blends for rechargeable lithium ion battery. *Journal of Membrane Science***334**, 117-122, doi:10.1016/j.memsci.2009.02.018 (2009).
- 66 Kyeremateng, N. A., Dumur, F., Knauth, P. & Djenizian, T. Direct Electropolymerization of Copolymer Electrolyte into 3D Nano-architected Electrodes for High-Performance Hybrid Li-ion Microbatteries. *ECS transactions***33**, 77-85 (2011).
- 67 Pylahan, N. *et al.* Enhanced electrochemical performance of Lithium-ion batteries by conformal coating of polymer electrolyte. *Nanoscale Research Letters***9**, 544-552 (2014).
- 68 Østreng, E., Vajeeston, P., Nilsen, O. & Fjellvåg, H. Atomic layer deposition of lithium nitride and carbonate using lithium silylamide. *RSC Advances***2**, 6315-6322, doi:10.1039/c2ra20731a (2012).

- 69 Alpen, U. V., Rabenau, A. & Talat, G. H. Ionic conductivity in  $\text{Li}_3\text{N}$  single crystals. *Applied Physics Letters***30**, 621, doi:10.1063/1.89283 (1977).
- 70 Aaltonen, T., Alnes, M., Nilsen, O., Costelle, L. & Fjellvåg, H. Lanthanum titanate and lithium lanthanum titanate thin films grown by atomic layer deposition. *Journal of Materials Chemistry***20**, 2877, doi:10.1039/b923490j (2010).
- 71 Aaltonen, T., Nilsen, O., Magrasó, A. & Fjellvåg, H. Atomic Layer Deposition of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  Thin Films. *Chemistry of Materials***23**, 4669-4675, doi:10.1021/cm200899k (2011).
- 72 Comstock, D. J. & Elam, J. W. Mechanistic Study of Lithium Aluminum Oxide Atomic Layer Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C***117**, 1677-1683, doi:10.1021/jp308828p (2013).
- 73 Østreng, E., Sønsteby, H. H., Sajavaara, T., Nilsen, O. & Fjellvåg, H. Atomic layer deposition of ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$ . *Journal of Materials Chemistry C***1**, 4283-4290, doi:10.1039/c3tc30271g (2013).
- 74 Liu, J. *et al.* Atomic Layer Deposition of Lithium Tantalate Solid-State Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C***117**, 20260-20267, doi:10.1021/jp4063302 (2013).
- 75 Perng, Y. C. *et al.* Synthesis of ion conducting  $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Si}_z\text{O}$  thin films by atomic layer deposition. *J. Mater. Chem. A***2**, 9566-9573, doi:10.1039/c3ta14928e (2014).
- 76 Hamalainen, J. *et al.* Lithium Phosphate Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Journal of the Electrochemical Society***159**, A259-A263, doi:10.1149/2.052203jes (2012).
- 77 Wang, B. *et al.* Atomic layer deposition of lithium phosphates as solid-state electrolytes for all-solid-state microbatteries. *Nanotechnology***25**, 504007 (2014).
- 78 Kozen, A. C., Pearse, A. J., Lin, C. F., Noked, M. & Rubloff, G. W. Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte  $\text{LiPON}$ . *Chemistry of Materials***27**, 5324-5331, doi:10.1021/acs.chemmater.5b01654 (2015).
- 79 Nisula, M., Shindo, Y., Koga, H. & Karppinen, M. Atomic Layer Deposition of Lithium Phosphorus Oxynitride. *Chemistry of Materials***27**, 6987-6993, doi:10.1021/acs.chemmater.5b02199 (2015).
- 80 Liu, W. Y., Fu, Z. W., Li, C. L. & Qin, Q. Z. Lithium phosphorus oxynitride thin film fabricated by a nitrogen plasma-assisted deposition of E-beam reaction evaporation. *Electrochemical and Solid-State Letters***7**, J36-J40, doi:10.1149/1.1778934 (2004).
- 81 Østreng, E., Gandrud, K. B., Hu, Y., Nilsen, O. & Fjellvåg, H. High power nano-structured  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin film cathodes by atomic layer deposition. *J. Mater. Chem. A***2**, 15044-15051, doi:10.1039/c4ta00694a (2014).
- 82 Navone, C., Pereira-Ramos, J. P., Baddour-Hadjean, R. & Salot, R. Electrochemical and structural properties of  $\text{V}_2\text{O}_5$  thin films prepared by DC sputtering. *Journal of Power Sources***146**, 327-330, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.024 (2005).
- 83 Chebiam, R. V., Kannan, A. M., Prado, F. & Manthiram, A. Comparison of the chemical stability of the high energy density cathodes of lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications***3**, 624-627 (2001).
- 84 Kumar, P. J., Babu, K. J. & Hussain, O. M. Enhanced electrochemical properties of as grown  $\text{LiCoO}_2$  film cathodes: Influence of silicon substrate surface texturing. *Materials Chemistry and Physics***143**, 536-544, doi:10.1016/j.matchemphys.2013.09.029 (2014).
- 85 Tintignac, S., Baddour-Hadjean, R., Pereira-Ramos, J. P. & Salot, R. High rate bias sputtered  $\text{LiCoO}_2$  thinfilms as positive electrode for all-solid-state lithium microbatteries. *Electrochimica Acta***146**, 472-476, doi:10.1016/j.electacta.2014.09.084 (2014).



- 86 Tintignac, S., Baddour-Hadjean, R., Pereira-Ramos, J. P. & Salot, R. Electrochemical properties of high rate bias sputtered LiCoO<sub>2</sub> thin films in liquid electrolyte. *Journal of Power Sources***245**, 76-82, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.047 (2014).
- 87 Xia, H. & Lu, L. Texture effect on the electrochemical properties of LiCoO<sub>2</sub> thin films prepared by PLD. *Electrochimica Acta***52**, 7014-7021, doi:10.1016/j.electacta.2007.05.019 (2007).
- 88 Donders, M. E., Arnoldbik, W. M., Knoop, H. C. M., Kessels, W. M. M. & Notten, P. H. L. Atomic Layer Deposition of LiCoO<sub>2</sub> Thin-Film Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Micro-Batteries. *Journal of the Electrochemical Society***160**, A3066-A3071, doi:10.1149/2.011305jes (2013).
- 89 Hong, J., Chunsheng, W., Dudney, N. & Lance, M. J. Characterization and Performance of LiFePO<sub>4</sub> Thin-Film Cathodes Prepared with Radio-Frequency Magnetron-Sputter Deposition. *Journal of The Electrochemical Society***154**, A805-A809, doi:10.1149/1.2746804 (2007).
- 90 Köhler, M., Berkemeier, F., Gallasch, T. & Schmitz, G. Lithium diffusion in sputter-deposited lithium iron phosphate thin-films. *Journal of Power Sources***236**, 61-67, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.02.043 (2013).
- 91 Gandrud, K. B., Pettersen, A., Nilsen, O. & Fjellvåg, H. High-performing iron phosphate for enhanced lithium ion solid state batteries as grown by atomic layer deposition. *Journal of Materials Chemistry A***1**, 9054-9059, doi:10.1039/c3ta11550j (2013).
- 92 Gandrud, K. B., Nilsen, O. & Fjellvåg, H. Ultra-high power capabilities in amorphous FePO<sub>4</sub> thin films. *Journal of Power Sources***306**, 454-458, doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.024 (2016).
- 93 Tarascon, J. M., Wang, E., Shokoohi, F. K., W, R. M. & Colson, S. The Spinel Phase of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Cathode in Secondary Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.***138**, 2859-2864 (1991).
- 94 Sigala, C., Guyomard, D., Verbaere, A., Piffard, Y. & Tournoux, M. Positive electrode materials with high operating voltage for lithium batteries: LiCryMn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ y ≤ 1). *Solid State Ionics***81**, 167-170, doi:10.1016/0167-2738(95)00163-Z (1995).
- 95 Zhong, Q., Bonakclarpour, A., Zhang, M., Gao, Y. & Dahn, J. R. Synthesis and Electrochemistry of LiNiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J. Electrochem. Soc.***144**, 205-213 (1997).
- 96 Kawai, H., Nagata, M., Kageyama, H., Tukamoto, H. & West, A. R. 5 V lithium cathodes based on spinel solid solutions Li<sub>2</sub>Co<sub>1+X</sub>Mn<sub>3-X</sub>O<sub>8</sub> (-1 ≤ X ≤ 1). *Electrochimica Acta***45**, 315-327 (1999).
- 97 Kawai, H., Nagata, M., Tabuchi, M., Tukamoto, H. & West, A. R. Novel 5 V Spinel Cathode Li<sub>2</sub>FeMn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> for Lithium Ion Batteries. *Chemistry of Materials***10**, 3266-3268 (1998).
- 98 Kawai, H., Nagata, M., Tukamoto, H. & West, A. R. A new lithium cathode LiCoMnO<sub>4</sub>: Toward practical 5 V lithium batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters***1**, 212-214 (1998).
- 99 Julien, C. M. & Mauger, A. Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: status and trends. *Ionics***19**, 951-988, doi:10.1007/s11581-013-0913-2 (2013).
- 100 Wang, L., Li, H., Huang, H. & Baudrin, E. A comparative study of Fd-3m and P4332 "LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>". *Solid State Ionics***193**, 32-38, doi:10.1016/j.ssi.2011.04.007 (2011).



- 101 Eustache, E. *et al.* High Surface Capacity Li-ion All Solid State 3D Microbattery Based On Anatase TiO<sub>2</sub> Deposited By ALD On Silicon Microstructures. *ECS transactions***58**, 119-129 (2013).
- 102 Luttge, R. *Microfabrication for Industrial Applications*. (Elsevier Inc., 2011).
- 103 Kääriäinen, T., Cameron, D., Kääriäinen, M. L. & A.Sherman. *Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications, Second Edition*. (2013).
- 104 Becker, J. (ed Harvard university) (2002).
- 105 Wasa, K., Kanno, I., Kotera, H. & *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS: Second Edition*. (Elsevier inc., 2012).
- 106 Inaba, K. *et al.* High Resolution X-Ray Diffraction Analyses of (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/ZnO/Sapphire(0001) Double Heteroepitaxial Films. *Advances in Materials Physics and Chemistry***03**, 72-89, doi:10.4236/ampc.2013.31A010 (2013).
- 107 Birkholz, M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. (John Wiley and Sons, 2006).
- 108 Gibaud, A. 87 (1999).
- 109 Baddour-Hadjean, R. & Pereira-Ramos, J.-P. Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries. *Chemical reviews***110**, 1278-1319 (2010).
- 110 Paolone, A. *et al.* MicroRaman spectroscopy on LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: warnings on laser-induced thermal decomposition. *Solid State Ionics***170**, 135-138, doi:10.1016/j.ssi.2004.02.002 (2004).
- 111 Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. (John Wiley and Sons, 2005).
- 112 Ho, C., Raistrick, I. D. & Huggins, R. A. Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films. *J. Electrochem. Soc.***127**, 343-350 (1980).
- 113 Mohamedi, M., Makino, M., Dokko, K., Itoh, T. & Uchida, I. Electrochemical investigation of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> thin film intercalation electrodes. *Electrochimica Acta* **48**, 79-84 (2002).
- 114 Popovic, L., Manoun, B., Waal, D. d., Nieuwoudt, M. K. & Comins, J. D. Raman spectroscopic study of phase transitions in Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of Raman Spectroscopy***34**, 77-83, doi:10.1002/jrs.954 (2003).
- 115 Yu, X., Bates, J. B., Jellison, J. E. & Harl, F. X. A stable thin film lithium electrolyte: lithium phosphorous oxynitrile. *J. Electrochem. Soc.***144**, 524-532 (1997).
- 116 Kuwata, N., Iwagami, N. & Kawamura, J. ArF excimer laser deposition of wide-band gap solid electrolytes for thin film batteries. *Solid State Ionics***180**, 644-648, doi:10.1016/j.ssi.2008.09.010 (2009).
- 117 Kuwata, N., Iwagami, N., Tanji, Y., Matsuda, Y. & Kawamura, J. Characterization of Thin-Film Lithium Batteries with Stable Thin-Film Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solid Electrolytes Fabricated by ArF Excimer Laser Deposition. *Journal of The Electrochemical Society***157**, A521-A527, doi:10.1149/1.3306339 (2010).
- 118 Bates, J. B., Dudney, N. J., Neudecker, B., Ueda, A. & Evans, C. D. Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ionics***135**, 33-45 (2000).
- 119 Kariniemi, M. *et al.* Conformality of remote plasma-enhanced atomic layer deposition processes: An experimental study. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films***30**, 01A1151-1155, doi:10.1116/1.3659699 (2012).

- 120 Gerasopoulos, K. *et al.* Hierarchical Three-Dimensional Microbattery Electrodes Combining Bottom-Up Self-Assembly and Top-Down Micromachining. *ACS Nano***6**, 6422–6432 (2012).
- 121 Lauren, C. H., Lee, S. B. & Rubloff†, G. W. Nanoengineering Strategies for Metal ✓ Insulator ✓ Metal Electrostatic Nanocapacitors. *ACS Nano***6**, 3528–3536 (2012).
- 122 Cheah, S. K. *et al.* Self-supported three dimensional nanoelectrodes for microbattery applications. *Nano letters***9**, 3230-3233 (2009).
- 123 Sudant, G., Baudrin, E., Larcher, D. & Tarascon, J. M. Electrochemical lithium reactivity with nanotextured anatase-type TiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry***15**, 1263–1269, doi:10.1039/b416176a (2005).
- 124 Yu, D. Y. W. & Yanagida, K. Structural Analysis of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> and Related Li-Mn-O Materials. *Journal of The Electrochemical Society***158**, A1015, doi:10.1149/1.3609849 (2011).
- 125 Thornton, J. A. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films***4**, 3059, doi:10.1116/1.573628 (1986).
- 126 Mahieu, S., Ghekiere, P., Depla, D. & Gryse, R. D. Biaxial alignment in sputter deposited thin films. *Thin Solid Films***515**, 1229-1249, doi:10.1016/j.tsf.2006.06.027 (2006).
- 127 Xia, H., Meng, Y. S., Lu, L. & Ceder, G. Electrochemical Properties of Nonstoichiometric LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4-δ</sub> Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Journal of The Electrochemical Society***154**, A737-A743, doi:10.1149/1.2741157 (2007).
- 128 Baggetto, L., Unocic, R. R., Dudney, N. J. & Veith, G. M. Fabrication and characterization of Li–Mn–Ni–O sputtered thin film high voltage cathodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources***211**, 108-118, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.03.076 (2012).
- 129 Amdouni, N., Zaghbi, K., Gendron, F., Mauger, A. & Julien, C. M. Structure and insertion properties of disordered and ordered LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinels prepared by wet chemistry. *Ionics***12**, 117-126, doi:10.1007/s11581-006-0021-7 (2006).
- 130 Zrelli, Y. D. *Electrochimie et spectroscopie Raman de matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion*, Université Paris-Est Créteil, (2013).
- 131 Ledwaba, R. S., Matshaba, M. G. & Ngoepe, P. E. Molecular dynamics simulations of spinels: LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> at high temperatures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering***80**, 012024, doi:10.1088/1757-899x/80/1/012024 (2015).
- 132 Hoffman, D. W. & Thornton, J. A. The compressive stress transition in Al, V, Zr, Nb and W metal films sputtered at low working pressures. *Thin Solid Films***45**, 387-396 (1977).
- 133 Ma, X., Kang, B. & Ceder, G. High Rate Micron-Sized Ordered LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of The Electrochemical Society***157**, A925-A931, doi:10.1149/1.3439678 (2010).
- 134 Soudan, P., Brousse, T., Taillades, G. & Sarradin, J. Ag/LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> Thin Film Lithium Ion Microbattery. *Proceedings - Electrochemical Society***20**, 633-640 (2003).
- 135 Aurbach, D. *et al.* The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li<sub>x</sub>MO<sub>y</sub> Host Materials (M = Ni, Mn). *J. Electrochem. Soc.***147**, 1322-1331 (2000).
- 136 Arrebola, J. C. *et al.* Electrochemical properties of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> films prepared by spin-coating deposition. *Journal of Power Sources***162**, 606-613, doi:10.1016/j.jpowsour.2006.06.024 (2006).

- 137 Terada, Y. *et al.* In Situ XAFS Analysis of Li(Mn, M)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Cr, Co, Ni) 5V Cathode Materials for Lithium-Ion Secondary Batteries. *Journal of Solid State Chemistry***156**, 286-291, doi:10.1006/jssc.2000.8990 (2001).
- 138 Zhang, S., Livi, K. J. T., Gaillot, A. C., Stone, A. T. & Veblen, D. R. Determination of manganese valence states in (Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>) minerals by electron energy-loss spectroscopy. *American Mineralogist***95**, 1741-1746, doi:10.2138/am.2010.3468 (2010).
- 139 Park, S. H., Kang, S. H., Johnson, C., Amine, K. & Thackeray, M. Lithium–manganese–nickel-oxide electrodes with integrated layered–spinel structures for lithium batteries. *Electrochemistry Communications***9**, 262-268, doi:10.1016/j.elecom.2006.09.014 (2007).
- 140 Kim, Y. *et al.* A Perspective on Coatings to Stabilize High-Voltage Cathodes: LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> with Sub-Nanometer Lipon Cycled with LiPF<sub>6</sub> Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society***160**, A3113-A3125, doi:10.1149/2.017305jes (2013).
- 141 Levi, M. D. & Aurbach, D. Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium. *J. Phys. Chem. B***101**, 4630-4640 (1997).
- 142 Aurbach, D. *et al.* Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides. *J. Electrochem. Soc.***145**, 3024-3034 (1998).
- 143 Xia, H. & Lu, L. Li diffusion in spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by pulsed laser deposition. *Physica Scripta***T129**, 43-48, doi:10.1088/0031-8949/2007/t129/010 (2007).
- 144 Konishi, H. *et al.* Structure and electrochemical properties of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> epitaxial thin film electrodes. *Journal of Power Sources***246**, 365-370, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.051 (2014).
- 145 Lafont, U., Anastasopol, A., Garcia-Tamayo, E. & Kelder, E. Electrostatic spray pyrolysis of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> films for 3D Li-ion microbatteries. *Thin Solid Films***520**, 3464-3471, doi:10.1016/j.tsf.2011.12.041 (2012).
- 146 Wang, Y. *et al.* High power and capacity of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> thin films cathodes prepared by pulsed laser deposition. *Electrochimica Acta***102**, 416-422, doi:10.1016/j.electacta.2013.04.018 (2013).
- 147 Liu, H. *et al.* Morphological Evolution of High-Voltage Spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: The Critical Effects of Surface Orientations and Particle Size. *ACS applied materials & interfaces***8**, 4661-4675, doi:10.1021/acsami.5b11389 (2016).
- 148 Li, J. *et al.* An Artificial Solid Electrolyte Interphase Enables the Use of a LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 5 V Cathode with Conventional Electrolytes. *Advanced Energy Materials***3**, 1275-1278, doi:10.1002/aenm201300378 (2013).
- 149 Key, B. *et al.* Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society***131**, 9239–9249 (2009).
- 150 Arai Hajime, S. K., Orikasa Yuki, Murayama Haruno, Takahashi Ikuma, Koyama Yukinori, Uchimoto Yoshiharu, Ogumi Zempachi. Phase transition kinetics of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> electrodes studied by in situ X-ray absorption near-edge structure and X-ray diffraction analysis. *Journal of Materials Chemistry A***1**, 10442-10449, doi:10.1039/c3ta11637a (2013).
- 151 Huang, W. & Frech, R. In situ Raman spectroscopic studies of electrochemical intercalation in Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -based cathodes. *Journal of Power Sources***81&82**, 616-620 (1999).

- 152 Ionica-Bousquet, C. M., Lippens, P. E., Aldon, L., Olivier-Fourcade, J. & Jumas, J. C. In situ  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer Effect Study of Li-CoSn<sub>2</sub> Electrochemical System. *Chem. Mater.***18**, 6442-6447 (2006).
- 153 Jumas, J.-C., Sougrati, M. T., Perea, A., Aldon, L. & Olivier-Fourcade, J. Combined operando studies of new electrode materials for Li-ion batteries. *Hyperfine Interactions***217**, 107-115, doi:10.1007/s10751-012-0718-0 (2012).
- 154 Morcrette, M. *et al.* In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials. *Electrochimica Acta* **47**, 3137-3149 (2002).
- 155 Masquelier, C. Synchrotron X-rays and neutrons as essential tools in Li battery research: Examples of oxide, phosphate and silicate-based positive electrodes. *The European Physical Journal Special Topics***213**, 213-224, doi:10.1140/epjst/e2012-01672-5 (2012).
- 156 Bianchini, M. *et al.* A New Null Matrix Electrochemical Cell for Rietveld Refinements of In-Situ or Operando Neutron Powder Diffraction Data. *Journal of the Electrochemical Society***160**, A2176-A2183, doi:10.1149/2.076311jes (2013).
- 157 Bianchini, M., Suard, E., Croguennec, L. & Masquelier, C. Li-Rich Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> Spinel Electrode Materials: An Operando Neutron Diffraction Study during Li<sup>+</sup> Extraction/Insertion. *The Journal of Physical Chemistry C***118**, 25947-25955, doi:10.1021/jp509027g (2014).
- 158 Bianchini, M. *et al.* Comprehensive Investigation of the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>-NaV<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> System by Operando High Resolution Synchrotron X-ray Diffraction. *Chemistry of Materials***27**, 3009-3020, doi:10.1021/acs.chemmater.5b00361 (2015).
- 159 Bianchini, M. *et al.* Spinel materials for Li-ion batteries: new insights obtained by operando neutron and synchrotron X-ray diffraction. *Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials***71**, 688-701, doi:10.1107/S2052520615017199 (2015).
- 160 Andersson, A. S., Kalska, B., Haggstrom, L. & Thomas, J. O. Lithium extraction/insertion in LiFePO<sub>4</sub> : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics***130**, 41-52 (2000).
- 161 Dahn, J. R., Py, M. A. & Haering, P. R. In situ X-ray diffraction experiments on lithium intercalation compounds. *Can. J. Phys.***60** (1982).
- 162 Leriche, J. B. *et al.* An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation. *Journal of The Electrochemical Society***157**, A606-A610, doi:10.1149/1.3355977 (2010).
- 163 Rhodes, K. M., Meisner, R., Kim, Y., Dudney, N. & Daniel, C. Evolution of Phase Transformation Behavior in Li(Mn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>)O<sub>4</sub> Cathodes Studied By In Situ XRD. *Journal of The Electrochemical Society***158**, A890-A897, doi:10.1149/1.3596376 (2011).
- 164 Meulenkamp, E. A. An Electrochemical Cell for Simultaneous In Situ X-Ray Diffraction and Optical Measurements. *J. Electrochem. Soc.***145**, 2759-2762 (1998).
- 165 Koop, T. *et al.* Electrochemical cell for in situ x-ray diffraction under ultrapure conditions. *Review of Scientific Instruments***69**, 1840, doi:10.1063/1.1148852 (1998).
- 166 Vermeulen, P. *et al.* In situ electrochemical XRD study of (de)hydrogenation of Mg<sub>y</sub>Ti<sub>100-y</sub> thin films. *Journal of Materials Chemistry***18**, 3680-3687, doi:10.1039/b805730c (2008).
- 167 Toupin, M., Brousse, T. & Belanger, D. Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. *Chem. Mater.***14**, 3946-3952 (2002).

## Bibliographie

---

- 168 Lee, H., Manivannan, V. & Goodenough, J. B. Electrochemical supercapacitors with KCl electrolyte. *académie des sciences***2**, 565-577 (1999).
- 169 Miikkulainen, V. *et al.* Atomic Layer Deposition of Spinel Lithium Manganese Oxide by Film-Body-Controlled Lithium Incorporation for Thin-Film Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C***118**, 1258-1268, doi:10.1021/jp409399y (2014).

## Bibliographie

---

## Bibliographie

---

## Résumé

Afin de subvenir aux besoins énergétiques des nouvelles technologies électroniques nomades et miniatures, le développement de microdispositifs de stockage d'énergie telles que les microbatteries (MB) Li-ion suffisamment performant est nécessaire. Pour ce faire, l'élaboration de MB Li-ion en topologie tridimensionnelle est une voie attractive qui permet le déploiement de surface active tout en conservant l'empreinte surfacique initiale (de l'ordre du  $\text{mm}^2$ ), exacerbant ainsi la densité d'énergie délivrée par la MB. Cette solution est rendue possible grâce au développement de technique de dépôt couches minces telle que l'ALD capable de réaliser des dépôts conformes. Dans le cadre de cette thèse, un électrolyte solide ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) a été développé et optimisé de façon conforme, par ALD, sur un substrat de silicium structuré par des techniques de micro-fabrication au préalable. Les caractérisations électrochimiques montrent que l'électrolyte est stable sur une fenêtre électrochimique allant de 1 à 4,5 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Une conductivité ionique de  $3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  est obtenue pour un dépôt de 10 nm d'épaisseur ce qui fournit une résistance spécifique de surface de  $3,78 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ , jusque-là inégalée. Une électrode positive de type spinelle ( $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ) a également été élaborée et optimisée en fonction de la pression de dépôt, par pulvérisation cathodique RF sur un substrat  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ . Une capacité volumique de  $63 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  a ainsi été mesurée pour un dépôt de 420 nm à 0,01 mbar recuit sous air à  $700^\circ\text{C}$ . Enfin, un prototype a été proposé pour la réalisation d'une cellule électrochimique en vue d'un suivi *operando* par DRX d'une électrode, couche mince, déposée sur un substrat de silicium.

## Abstract

In order to address the demand on energetic needs to sustain nomad and miniaturized electronic devices, micro-devices for energy storage such as Li-ion microbatteries (MB) have to be improved. An attractive way to meet the required performances consists in using 3D topology increasing the active surface while keeping the initial surface footprint (in the  $\text{mm}^2$  range) which is significantly enhancing the delivered energy density of the MB. The development of thin film technologies such as ALD enabling conformal deposition makes it possible. In the framework of this thesis, a solid electrolyte ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) has been developed and optimized by ALD, on a 3D architected silicon substrate obtained by microfabrication techniques. Electrochemical characterizations show that the electrolyte is stable from 1 to 4.5 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . An ionic conductivity of  $3 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  has been measured for a 10 nm thick film leading to a very good specific resistance area contribution of  $3.78 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ . A positive electrode ( $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ) has also been developed and optimized as a function of the deposition pressure by RF sputtering deposition on a  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  substrate. A volumetric capacity of  $63 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  has been measured for a film of 420 nm thick obtained at 0.01 mbar and then annealed at  $700^\circ\text{C}$  under air atmosphere. Finally, a prototype has been proposed to realize an electrochemical cell for the purpose of *operando* follow-up by XRD of a thin film electrode deposited on silicon substrate.