

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Ecole doctorale n° 104

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Relations structures/propriétés de matériaux d'électrodes en couches minces pour applications microbatteries Lithium-ion

Thèse préparée et soutenue publiquement par Clément Leviel

le 7 décembre 2022 afin d'obtenir le grade de

Docteur en Chimie des matériaux

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

JURY

Présidente du jury : Rita BADDOUR-HADJEAN, DR CNRS, Université Paris-Est, ICMPE

Rapportrices : Liliane GUERLOU-DEMOURGUES, PR Bordeaux INP, ICMCB
Valérie PRALONG, DR CNRS, ENSI-CAEN, CRISMAT

Examinatrice : Antonella IADECOLA, IR CNRS, RS2E Amiens, Synchrotron SOLEIL

Directeurs de thèse : Christophe LETHIEN, PR Université de Lille, IEMN

Pascal ROUSSEL, DR CNRS, Université de Lille, UCCS

- Remerciements -

Une thèse est un travail de longue haleine qui ne serait pas réalisable sans la contribution de nombreuses personnes. Je tiens donc à remercier sincèrement tous les acteurs qui ont contribué de près ou de loin aux travaux réalisés au cours de ces quelques années.

Je remercie, tout d'abord, mes deux directeurs de thèse, Pascal Roussel et Christophe Lethien, de m'avoir donné l'occasion de travailler sur une thématique des plus riches et passionnantes au sein du projet CASSIOPEES financé par l'Agence Nationale de la Recherche. Je souhaite également les remercier pour la qualité de leur encadrement, leur disponibilité, leur patience et leur soutien qui m'a permis de grandement m'améliorer ainsi que pour leurs nombreuses qualités humaines et scientifiques. Ils m'ont aidé à rendre un travail dont je suis fier, un grand merci pour ça.

Je remercie mon jury de thèse, la présidente du jury Rita Baddour-Hadjean, mes deux rapportrices et examinatrices, Liliane Guerlou-Demourgues, Valérie Pralong et Antonella Iadecola, d'avoir accepté d'étudier et de juger mes travaux de thèse ainsi que pour leur attention portée à mes travaux, leurs questions et remarques pertinentes.

J'aimerais également remercier tout le personnel technique et administratif de mes deux laboratoires d'accueil, l'UCCS et l'IEMN.

J'ai eu la chance de travailler en autonomie sur la majorité des différentes techniques de préparation et d'analyse des couches minces. Cependant, cette autonomie ne s'est pas acquise seule, j'aimerais donc remercier toutes les personnes de l'UCCS et de l'IEMN qui m'ont formé et transmis leurs connaissances. Je remercie tout d'abord mes deux collègues Maxime Hallot et Kevin Robert qui, dès mes débuts à l'IEMN, m'ont présenté le travail en salle blanche et formé à l'utilisation des équipements de dépôts et de caractérisation électrochimique. Ce fut un réel plaisir de travail en leurs compagnies, ils m'ont beaucoup aidé, et ceci toujours dans la bonne humeur. J'aimerais remercier également Guillaume Cochez concernant l'utilisation du cluster de pulvérisation, Christophe Boyaval pour la formation à l'utilisation du MEB et Dominique Vignaud pour la formation à l'utilisation du RAMAN. J'aimerais également remercier Florent Blanchard de m'avoir formé à l'utilisation du Rigaku pour l'analyse par DRX des couches minces ainsi que Maxence Vandewalle de m'avoir formé à l'utilisation du spectromètre à fluorescence X. Je remercie Joelle Thuriot-Roukos pour les analyses par cartographie XRF dans les laboratoires de la plateforme REALCAT.

J'aimerais également remercier tous les partenaires de l'ANR, notamment Rita Baddour-Hadjean et Ankush Bhatia de l'ICMPE pour les analyses ex situ par RAMAN très complètes des couches minces de LMNO et TiO₂ ainsi qu'Antonella Iadecola pour les analyses XAS réalisées sur la ligne ROCK du synchrotron SOLEIL.

J'aimerais remercier tous mes collègues de l'UCCS et l'IEMN, notamment mes collègues de la Chimie du solide, de l'équipe CSAM et du pôle RX de Chevreul. Je souhaite notamment le meilleur à ceux qui arriveront bientôt au but Aiman, Bukola, Huy, Florent ainsi que Cédric.

J'aimerais également remercier mes amis proches pour tous les moments passés, notamment Guillaume, Anthony et toute l'équipe du master, dont les inconditionnels des vendanges, Antonin, Pierrick, Conrad, Aurélien, Geoffrey et Gabriel, vivement les prochaines...

Pour terminer, je remercie ma famille, mes parents Jean-Philippe et Nathalie, mes deux frères Jean-Baptiste et Thomas et mes belles-sœurs Anaïs et Célia qui m'ont donné deux magnifiques nièces Céleste et Morgane, quel plaisir d'être tonton ! Pour finir, je remercie ma compagne, Prescillia que j'aime profondément. Je nous souhaite à tous un avenir radieux.

Sommaire

b.	Dépôts physiques en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) et cas particulier de la Pulvérisation cathodique	48
II.	Techniques de caractérisation appliquées à nos couches minces	55
a.	Caractérisations morphologiques et structurales	55
i.	Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	55
ii.	Spectrométrie par fluorescence des rayons X.....	57
iii.	Analyse par diffraction des rayons X	58
iv.	La spectroscopie Raman appliquée à nos matériaux de batteries.....	62
b.	Caractérisations électrochimiques	65
i.	Chrono potentiométrie cyclique (CP).....	65
ii.	Voltamétrie cyclique (CV).	66
Chapitre 3 Cartographies des couches minces préparées.		71
I.	Introduction	71
II.	Microdiffraction des rayons X avec le diffractomètre Rigaku SmartLab	72
III.	Étude d'échantillon de LMNO après cyclage électrochimique par μ XRD ...	74
a.	Protocole expérimental	74
b.	Résultats et discussion	76
IV.	Homogénéité à l'échelle du wafer et cartographie de nos couches minces. ...	80
a.	Etude préliminaire, cartographie d'échantillon LMNO de taille réduite....	80
b.	Caractérisation du substrat seul par mapping en microDRX.....	84
i.	Comparaison Cr/Pt déposé par Evaporation et Pt ALD	85
ii.	Étude d'homogénéité par μ XRD des dépôts de Pt EVAP.....	86
c.	Cartographie d'un wafer 3 pouces de LMNO	89
V.	Conclusion et perspectives de l'étude	104
Chapitre 4 Étude combinée des transformations structurales de couches minces LMNO en cyclage.		111
I.	Introduction	111

II.	Matériaux actifs pour le stockage électrochimique de l'Énergie : généralités	112
a.	Matériaux actifs pour le stockage capacitif	113
b.	Matériaux actifs pour le stockage faradique	114
c.	Matériaux actifs pour le stockage pseudocapacitif	115
d.	Massif vs Nano/couches minces	116
III.	État de l'art des études structurales réalisées sur LMNO bulk et nano/couche mince	121
IV.	Étude combinée des transformations structurales de LMNO en cyclage.	130
a.	Tests préliminaires de faisabilité	130
b.	Préparation des échantillons et caractérisations préliminaires	131
c.	Protocole expérimental	136
d.	Résultats et discussion	139
i.	Résultats de l'étude ex-situ pour la première charge	139
ii.	Résultats de l'étude ex situ pour la première décharge	142
V.	Conclusion, limitations et perspectives	149
	Conclusion générale et perspectives	151
	Conclusion générale et perspective	153
	Bibliographie	165

Introduction

Introduction générale

Les objets connectés deviennent omniprésents dans le quotidien de chacun, et il faut l'avouer, ces technologies peuvent s'avérer très utiles, pratiques, devenant même indispensables dans de nombreux domaines. De plus, les avancées exponentielles quant à la miniaturisation des composants électroniques réalisées au cours des 50 dernières années ont permis de réduire considérablement la taille de ces objets, augmentant leurs champs d'application où l'encombrement et le poids sont des facteurs déterminants. Prenons l'exemple du téléphone portable. Le DynaTac 8000 de Motorola (Figure 1 a), considéré comme le premier téléphone mobile portable au monde sorti en 1983, pesait 783 grammes pour 25 cm de longueur, sa batterie avait alors une autonomie d'une heure pour une charge complète réalisée en « seulement » 10 heures. Bien que révolutionnaire, sa taille ne permettait pas de le glisser dans la poche. En 2018, 35 ans plus tard, un financement participatif est lancé pour la fabrication du plus petit portable au monde, le Zanco Tiny T1 (Figure 1 b), mesurant 2.1cm de large pour 4,67cm de hauteur, et un poids total de 13 grammes, sa batterie lui délivrant une autonomie de 180 minutes d'appels en continu et de 3 jours en veille. Une masse totale divisée par 60, une taille divisée par 6 pour une autonomie au moins deux fois plus longue. On imagine bien que la petite taille de ce dernier appareil rend son utilisation laborieuse et spécifique (téléphone d'urgence), nous verrons cependant au cours du premier chapitre, que dans certains cas la réduction de la taille du dispositif est nécessaire pour l'application visée.

Cependant, là où la taille du Zanco Tiny T1 permet tout de même de l'équiper d'une batterie lithium-ion « conventionnelle » (Figure 1 b), extérieure au circuit électronique, quand il s'agit d'alimenter des dispositifs encore plus petits, des micro capteurs sans fil autonomes « Smart Dust » (Figure 1 c) par exemple, dont l'empreinte surfacique ne dépasse pas quelques millimètres carré, il devient compliqué de connecter une batterie extérieure au circuit sans faire augmenter radicalement la taille total du dispositif. L'intégration directe de la source d'énergie au circuit du dispositif devient alors une solution indispensable pour continuer leurs miniaturisations.

Il est important de préciser que ces appareils sont très peu gourmands en termes d'énergie. Par exemple, dans le cas d'un micro capteur, des apports d'énergie seront nécessaires afin de capter, enregistrer, traiter, envoyer et recevoir des informations. Pour des faibles

Introduction générale

quantités d'énergie, il est relativement aisé d'utiliser l'énergie de l'environnement extérieur, différence de température, rayonnement, pression, vibration, biochimie, etc., pour leur permettre de réaliser leurs fonctions. Cependant, nous le savons tous, ces énergies, infinies à l'échelle du temps humain, car renouvelables, ne sont pas disponibles en continu (différence de luminosité en fonction de l'heure et de la météo par exemple). Le seul moyen d'obtenir une source d'énergie continue passe donc par le stockage de ces énergies discontinues dans le temps.

Il existe une multitude de façons de stocker l'énergie avant de la restituer sous forme d'électricité. Parfois, la nature le fait pour nous, le pétrole et les énergies fossiles en générale, ne sont rien de plus que du stockage d'énergie effectué par la nature. Le blé nourrissant une grande partie de l'humanité réalise également du stockage d'énergie en convertissant l'énergie solaire en sucres complexes. L'Homme a également inventé toutes sortes de techniques dans le but de stocker l'énergie ; électrolyse de l'eau, stockage sous forme d'énergie potentielle ou cinétique notamment grâce à l'hydraulique, le volant d'inertie, la compression des fluides, le stockage d'énergie thermique et bien d'autres. Cependant, à l'échelle du micro dispositif une des seules solutions viables permettant de stocker l'énergie à une si petite échelle passe par le stockage électrochimique, capacitif ou pseudocapacitif. En effet, nous aurions bien du mal à imaginer des microcapteurs tels que ceux présentés en Figure 1 c. équipé d'un volant à inertie ou bien d'un système de récupération d'eau permettant l'actionnement d'une micro-turbine en cas de besoin énergétique. Cependant, bien que plus adapté à cet effet, la miniaturisation des dispositifs de stockages électrochimiques de l'énergie électrique reste un réel défi scientifique et technologique.

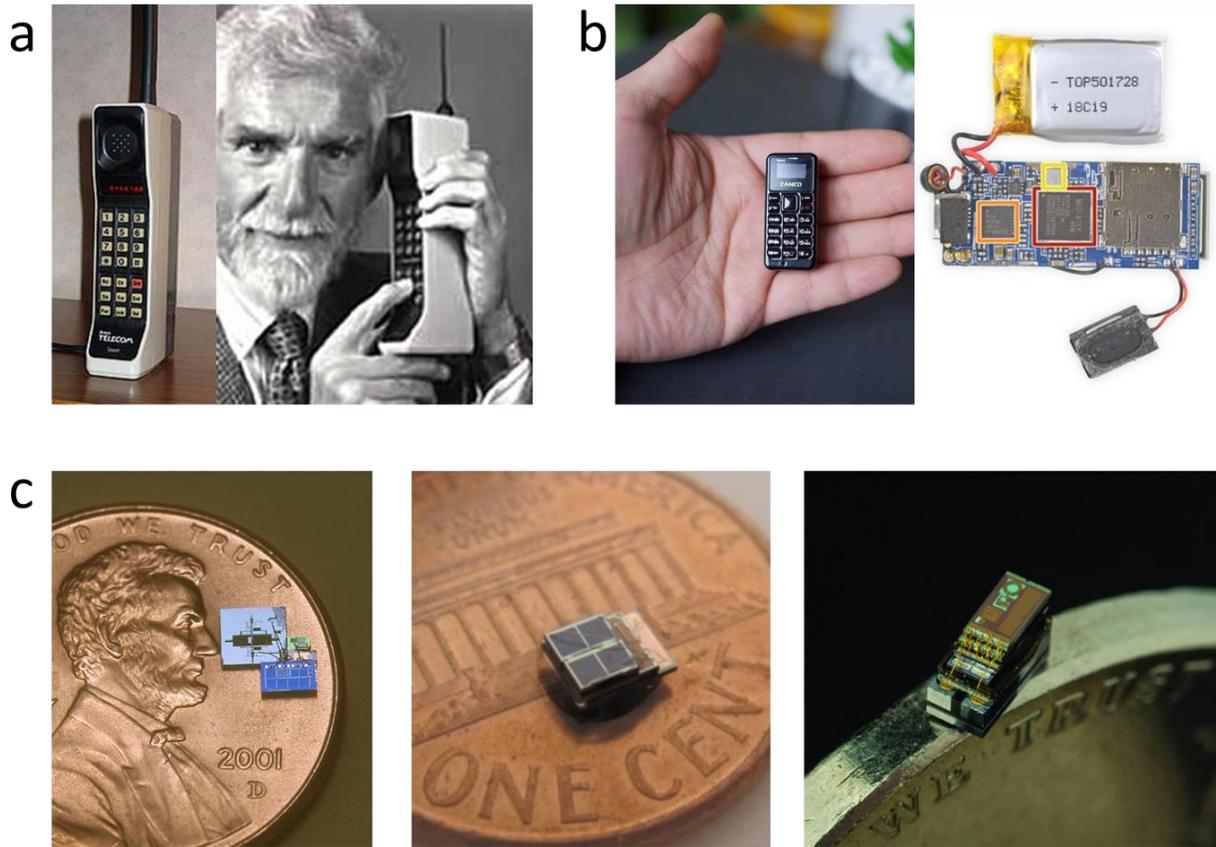


Figure 1 : a. Dyna Tac 8000, premier téléphone mobile portable au monde, sorti en 1983 par le fabricant Motorola. On trouve sur la photo de gauche le Dr. Martin Cooper considéré comme l'inventeur du premier téléphone mobile portable et également la première personne à avoir effectué un appel à l'aide de celui-ci. b. Zanco Tiny T1 de Clubit New Media plus petit téléphone portable au monde (téléphone de secours) issu d'un projet kickstarter, la photo de gauche présente les composants internes du téléphone. c. Exemple de microcapteurs (Smartdust).

C'est dans ce contexte que le projet ANR «CASSIOPE» (acronyme de Caractérisations Avancées in Situ / OPerando de micro-batteries 3D tout solide à ions lithium) propose de travailler sur une solution permettant de réduire grandement l'empreinte surfacique des dispositifs de stockage tout en les rendant intégrables aux circuits des micro-objets connectés en utilisant des techniques de fabrication aisément transposable vers l'industrie de la micro-électronique. Ce projet ANR a été construit autour de deux axes, d'une part le développement des techniques de fabrication permettant de réaliser la microbatterie et d'autre par le développement des techniques d'analyse permettant de la caractériser dans son ensemble. Concernant le premier axe, les principales techniques et paramètres de dépôt en couche mince avaient déjà été développés et mis en place par les travaux de thèse de Manon Létiche et

Introduction générale

Maxime Hallot. C'est donc naturellement que les travaux réalisés pendant cette thèse ont été principalement dirigés dans le cadre du deuxième axe.

Ces recherches, ont contribué à améliorer la compréhension et la connaissance concernant les dispositifs fabriqués à l'IEMN dans le cadre du projet. Les travaux présentés dans ce manuscrit sont essentiellement consacrés à la caractérisation de notre matériau d'électrode positive, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ déposé en couches minces par pulvérisation cathodique RF magnétron sur substrat monocristallin de silicium. Les études originales et détaillées ainsi que les résultats obtenus lors de ce projet ont également permis d'enrichir la connaissance scientifique sur les mécanismes de lithiation des couches minces de LMNO (chapitre 4).

Le premier chapitre du manuscrit présentera quelques dates clefs faisant partie de la riche histoire qui a conduit aux accumulateurs électrochimiques tels qu'on les connaît aujourd'hui. Seront présentées ensuite les généralités concernant les batteries. Pour finir ce chapitre, une étude bibliographique orientée sur les microbatteries en technologie couches minces sera exposée.

Le deuxième chapitre concernera les principales techniques de caractérisations employées pour l'étude de nos échantillons en couches minces. Il y sera détaillé les principes généraux ainsi que les particularités de ces techniques appliquées à l'analyse de nos matériaux en couche mince.

Les deux chapitres suivants exposeront les résultats des études menées pendant mes travaux de thèse.

Le troisième chapitre concernera ainsi l'étude d'homogénéité à l'échelle de wafer par cartographie de nos échantillons en couche mince.

Le quatrième chapitre traitera quant à lui des résultats obtenus lors d'une étude combinée des mécanismes de transformations structuraux lors des cycles de charge décharge de nos électrodes de LMNO en couches minces. Cette étude est issue d'une collaboration fructueuse entre le laboratoire ICMPE de Thiais, possédant une expertise concernant les analyses Raman des matériaux d'électrode de batterie et les deux laboratoires du site lillois impliqué dans l'ANR ; l'IEMN pour la partie préparation de couches minces et cyclages électrochimiques ainsi que l'UCCS pour la partie analyse par diffraction des rayons X.

Finalement, une conclusion générale concernant les travaux présentés dans ce manuscrit ainsi que quelques perspectives clôtureront ce manuscrit.

Chapitre 1 : Microbatterie lithium-ion

Résumé

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié à une étude bibliographique sur la thématique du microstockage électrochimique de l'énergie. Il est introduit tout d'abord par un bref historique concernant l'évolution des dispositifs de stockage. Cet historique est suivi par la description des mécanismes électrochimiques mis en jeu dans les batteries ; les valeurs caractérisant ces systèmes y seront également décrites. Enfin, une présentation du potentiel applicatif de ces microbatteries dans de nombreux domaines sera abordé, puis un état de l'art concernant les architectures de microbatteries compatibles avec la fabrication collective en microélectronique (couches minces) et pour terminer, un aperçu sur les matériaux utilisés dans leurs fabrications.

Chapitre 1 Microbatterie lithium-ion.....	7
I. Accumulateur Li-ion.....	11
a. Genèse de l'accumulateur Lithium-ion, quelques dates et évènements marquants.	11
b. Définition et principes de l'accumulateur électrochimique Li-ion.....	14
c. La technologie lithium-ion.....	14
d. Grandeurs caractéristiques des accumulateurs électrochimiques	16
i. Tension électrique.....	17
ii. La capacité (Q)	17
iii. L'impédance : la résistance interne	17
iv. La densité massique	18
II. Les microbatteries Li-ion.....	18
a. Contexte et applications.....	18
b. Design et architecture des microbatteries lithium ion dans la littérature....	22
i. Les microbatteries 2D.....	23
ii. Les microbatteries 3D.....	24
c. Matériaux actifs au service des microbatteries	26
i. Electrolyte.....	26
ii. Electrode.....	29
III. Contexte de l'étude et objectifs.	38

Chapitre 1 Microbatterie lithium-ion

I. Accumulateur Li-ion

a. Genèse de l'accumulateur Lithium-ion, quelques dates et évènements marquants.

En 1800, après quelques décennies de recherche sur les systèmes galvanostatiques et suite aux travaux de L. Galvani, A. Volta montrait au travers de son invention que l'association de deux métaux différents et d'un électrolyte conduisait à la production d'un courant électrique et que la mise en séries de ces dispositifs augmentait la force du courant généré. Ce système électrochimique était alors constitué d'un empilement de disques de zinc et de cuivre séparés par une couche de tissu imprégné d'eau salée, empilement qui lui vaudra le nom de pile Volta (Figure 1-1a). La pile électrochimique de Volta fut à l'origine de nombreuses inventions qui auraient été impossibles sans cette source d'énergie électrique.

Proche de l'invention de la pile volta, les "courants secondaires" ont été observés pour la première fois par Nicolas Gautherot, physicien français, qui remarqua en 1801 que des fils (platine et argent) ayant servi à l'électrolyse de l'eau salée à l'aide d'une pile voltaïque avait la propriété, une fois déconnectés de la pile, de générer un courant électrique de courte durée. Wilhelm Ritter fit la même constatation avec des fils d'or et construisit alors en 1803 la première ébauche d'un accumulateur rechargeable, constitué d'une colonne faite de pièces d'or séparées par des disques de tissus imprégnées d'une solution de chlorure de sodium. Cet accumulateur avait la capacité de "transmettre" un courant après avoir été chargé avec une pile volta deux fois plus grande.

Quelques décennies plus tard, en 1834, Michael Faraday, physicien et chimiste britannique, énonce la première théorie électrochimique, comprenant les lois qui portent son nom, et c'est alors qu'il introduit les nouveaux termes : électrode, anode, cathode, électrolyte, termes toujours utilisés de nos jours pour définir les constituants d'une cellule électrochimique. Se basant sur les recherches de Faraday, en 1836, John Daniell développe la première cellule de stockage électrochimique moderne.

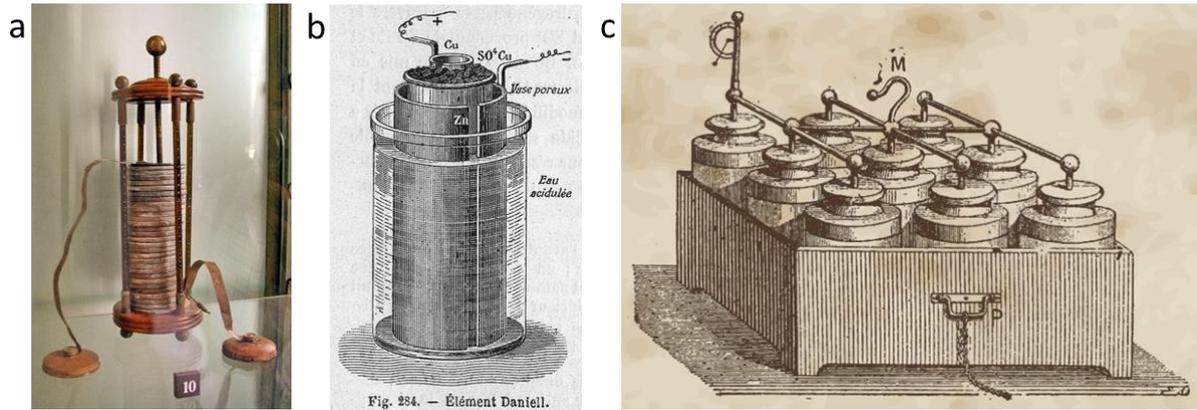


Figure 1-1 : a Une pile voltaïque exposée dans le Tempio Voltiano (le temple de Volta) près de la maison de Volta à Côme, en Italie. b Illustration d'un élément de pile électrique Daniell 1904 Gillard - Leçons de Physique ; Éditions Vuibert et Nony.

C'est avec Gaston Planté que l'histoire des accumulateurs rechargeable moderne commence concrètement. En 1859 ce physicien français met au point l'accumulateur au plomb qui est alors composé de deux feuilles de plomb enroulées, séparées par un tissu et plongées dans une solution d'acide sulfurique (Figure 1-1 b). Un an plus tard, il présente à l'Académie des sciences la première batterie d'accumulateurs au plomb composée de neuf éléments connectés en parallèle placés dans une boîte de protection (Figure 1-1 c). Il est cependant important de noter que les réactions chimiques se produisant dans un accumulateur au plomb ont été observées pour la première fois par Wilhelm Josef Sinsteden en 1854. Par la suite, la rapide évolution de la batterie au plomb permettra de nombreuses applications dès la fin du XIXe siècle pour l'éclairage, la récupération d'énergie ou encore pour le début des véhicules électriques à accumulateur rechargeable. Par la suite, d'autres technologies de batteries vont être développées ; la technologie Nickel-Cadmium en 1899 suivit par plusieurs dérivées, dont la technologie Nickel-Métal Hydrure dans les années 1970 qui est précurseur des batteries Li-ion. En effet, cette dernière met en jeu, comme pour la technologie Li-ion, deux électrodes d'insertion.

Dans les années 1970, Stanley Whittingham commence à travailler sur les accumulateurs lithium métal suite à la découverte du disulfure de titane, un matériau en feuillet capable de contenir une grande quantité d'énergie par intercalation réversible d'ions lithium dans sa structure. Il découvre alors le concept d'électrode d'intercalation¹. En parallèle, la crise pétrolière, mise en évidence par deux chocs pétroliers en 1973 et en 1979, montre la nécessité de développer des solutions alternatives aux énergies fossiles et pousse de grands groupes

Chapitre 1

pétroliers à investir dans le développement des accumulateurs électrochimiques. Le soutien financier du groupe pétrolier Exxon permettra alors la fabrication de la première batterie lithium métal d'une tension de 2 volts, constituée d'une cathode en disulfure de titane TiS_2 et d'une anode en lithium. Cependant pour des raisons de sécurité le projet fut abandonné. En effet, des courts-circuits, dus au phénomène de dendrites, rendaient les batteries très explosives empêchant la commercialisation des dispositifs. Cependant, en 1980, John Goodenough et son équipe obtiennent une tension de plus de 4 volts en utilisant une cathode en oxyde de cobalt^{2,3} $LiCoO_2$, cette forte tension de travail, dû à l'électronégativité de l'oxygène supérieure au soufre, augmente grandement l'intérêt pour la batterie lithium en ouvrant la voie à des batteries beaucoup plus puissantes.

Le sujet intéresse fortement l'industrie électronique japonaise à la recherche de batteries performantes pour ses nouveaux appareils portables (caméscopes, téléphones portables, ordinateurs portables...). En 1981, Akira Yoshino commence alors ses travaux sur la batterie lithium en remplaçant l'anode en lithium par un polymère conducteur, le polyacétylène développé par Hideki Shirakawa⁴, c'est le développement de la technologie Li-Po. Cependant les cellules ne sont pas stables et la faible capacité énergétique du polyacétylène limite la capacité des batteries. En 1985, Akira Yoshino fabrique le premier prototype de batterie lithium ion en remplaçant l'anode en polymère par une anode à base de carbone (graphite) dérivé du coke de pétrole⁵. Il obtient alors une batterie stable, légère et résistante, qui se recharge des centaines de fois sans dégrader ses performances. Ce sera Sony, qui en 1991, commercialisera le premier une batterie lithium-ion dans cette configuration. La batterie lithium-ion occupe aujourd'hui une place prédominante sur le marché de l'automobile et de l'électronique portable. Stanley Whittingham, John Goodenough et Akira Yoshino seront récompensés pour leurs travaux le 9 octobre 2019 par le prix Nobel de chimie.

Les dates et évènements présentés visent à donner une idée sur la chronologie qui a conduit au développement des batteries Li ion. Cependant l'histoire est bien plus complexe et, comme dans toute découverte, énormément d'évènements et d'acteurs ont contribué à la maturation et au développement des batteries lithium-ions. En exemple, dans un article paru dans l'Actualité Chimique en avril 2020, C. Philippe s'intéresse à la contribution des acteurs français dans le développement des batteries Lithium ion.⁶

b. Définition et principes de l'accumulateur électrochimique Li-ion

Un accumulateur est par définition un dispositif électrochimique permettant de stocker l'énergie électrique par sa conversion en énergie chimique générée par des réactions électrochimiques (oxydation et réduction). Par abus de langage, le terme batterie (association de plusieurs accumulateurs électrochimiques) est souvent employé pour ces systèmes. Un accumulateur "classique" est composé d'une électrode positive et d'une électrode négative baignant dans un électrolyte. Pendant la charge, la batterie est réceptrice du courant fourni ; on force alors les réactions électrochimiques. Les ions positifs s'accumulent dans le matériau d'anode, les potentiels chimiques des électrodes « s'éloignent ». Lors de la décharge, les réactions électrochimiques sont spontanées, elles engendrent le déplacement des électrons de l'anode vers la cathode par le circuit externe afin de rétablir l'équilibre des potentiels chimiques, créant ainsi le courant électrique. De leur côté, les cations quittent l'anode pour retourner vers la cathode.

Comme présenté dans l'historique, il existe de nombreuses technologies d'accumulateur, cependant, concernant la fabrication de batteries et microbatteries pour alimenter des systèmes portables, deux sont particulièrement utilisées, à savoir les technologies lithium-métal et lithium-ions. En effet, le lithium étant l'élément chimique le plus électropositif et le plus léger de tous les métaux, son utilisation permet d'obtenir les batteries avec la densité de charge la plus élevée pour un poids relativement faible comparé aux autres technologies (Figure 1-2).

c. La technologie lithium-ion

La technologie Li-ion est basée, comme son nom l'indique, sur l'échange d'ions lithium entre deux électrodes d'insertion. L'électrode positive est généralement composée d'oxyde de métaux de transition lithié et l'électrode négative de graphite, ces électrodes permettent l'insertion réversible des ions lithium dans leur structure. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte qui doit permettre le déplacement des ions lithium (conducteur ionique) en isolant électriquement les deux électrodes afin de limiter l'autodécharge de l'accumulateur. L'électrolyte est, en général, un liquide composé d'un sel dissout dans un solvant. Dans le cas des accumulateurs Li-ion, l'électrolyte est généralement composé d'un sel de lithium dissout dans un mélange de solvants organiques. Un séparateur, membrane poreuse isolante (fibres,

céramique poreuse), permet d'éviter les courts-circuits entre les électrodes tout en jouant le rôle de porteur d'électrolyte. L'utilisation d'un électrolyte solide ou sous forme de gel polymérique permet de s'abstraire de l'utilisation du séparateur.

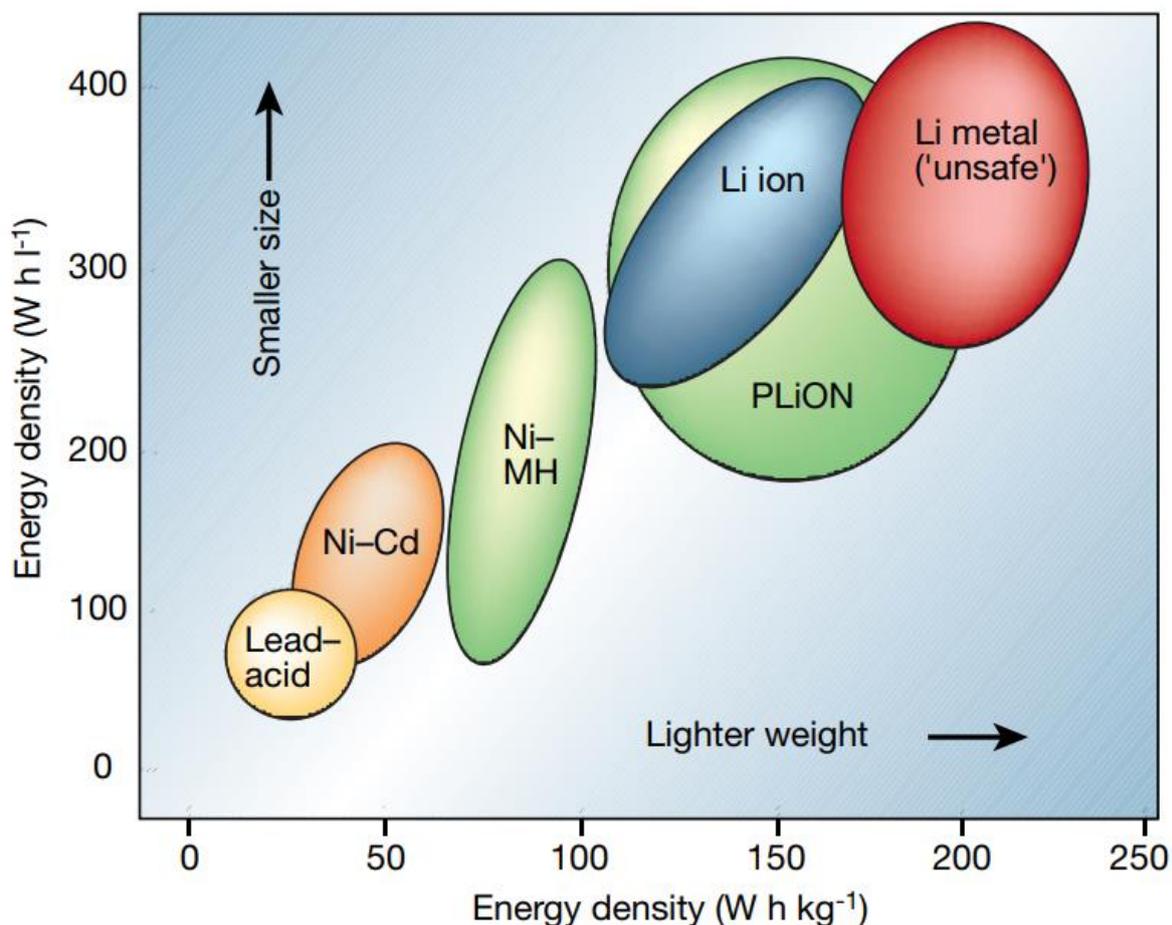


Figure 1-2 : Diagramme de Ragone des différentes technologies de batteries issu de la publication de J.-M. Tarascon et M. Armand.⁷

Dans une batterie Li-ion en phase de charge, on induit un déplacement des électrons de la cathode vers l'anode (Figure 1-3). On force alors le lithium présent dans la cathode à céder ses électrons (oxydation), à s'extraire de la cathode et à se déplacer au travers de l'électrolyte pour s'insérer dans l'anode (réduction) afin d'équilibrer les charges. Une fois la totalité ou une partie des ions extraits de la cathode la batterie est chargée, la différence de potentiel entre les deux électrodes est à son maximum, le système est hors équilibre.

Lorsque l'on utilise la batterie, en phase de décharge, le système va retourner à son état d'équilibre. Les ions lithium quittent l'anode (oxydation), pour laquelle ils ont peu d'affinité pour venir se réinsérer dans la cathode (réduction), les électrons circulent alors de l'anode vers la cathode en alimentant le circuit externe.

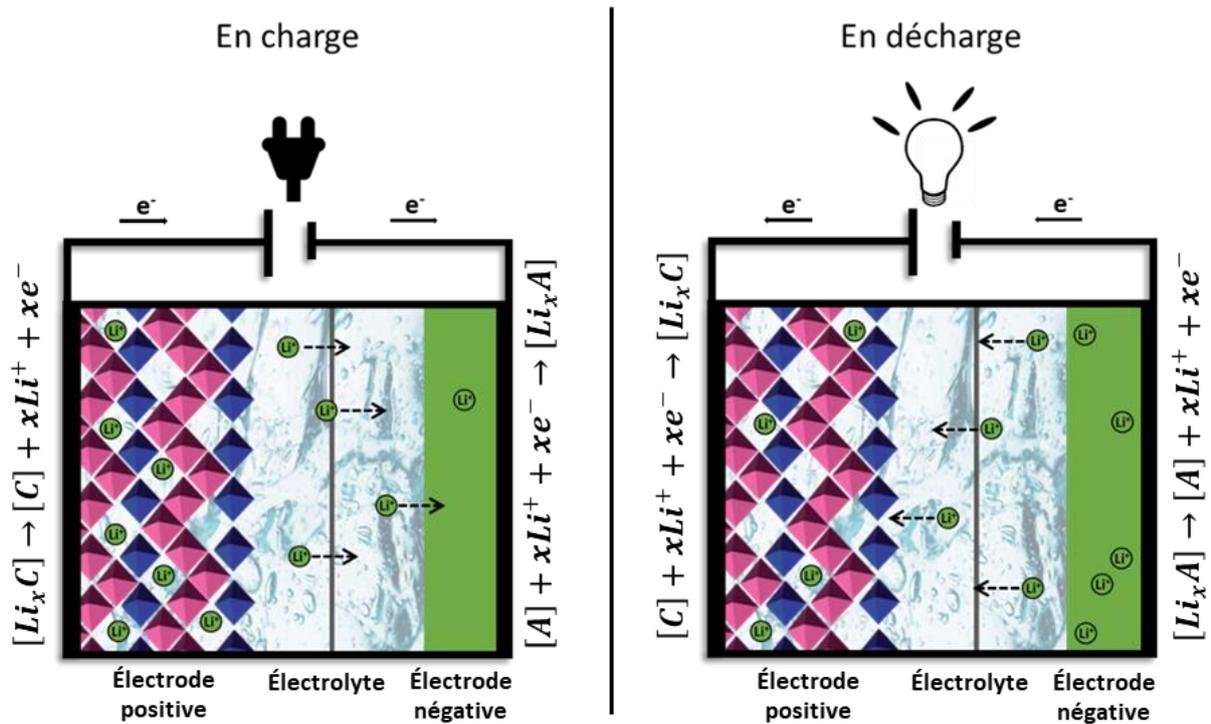


Figure 1-3 ; présentation schématique des mécanismes de charge/décharge d'une batterie Li-ion.

d. Grandeurs caractéristiques des accumulateurs électrochimiques

Les principales grandeurs caractéristiques des performances électrochimiques d'une batterie Li-ion sont : la capacité, l'énergie, la tension, la durée de vie en cyclage et la résistance interne. Afin de pouvoir comparer les résultats, ces grandeurs sont généralement rapportées, pour des dispositifs massifs, par unité de masse de matière active. Dans le cas des microdispositifs en couche mince, où l'empreinte surfacique ou le volume doit être réduit(e), il est plus cohérent de rapporter ces valeurs par unité de surface (cm^2) ou de volume (cm^3 ou $cm^2 \cdot \mu m$), c'est-à-dire par unité de surface ramenée à l'épaisseur du film⁸.

i. Tension électrique

La tension exprimée en volts (V) est un paramètre important. Fixée par le potentiel d'oxydoréduction du couple redox utilisé, elle est de l'ordre d'un à quelques volts pour un accumulateur, la tension d'une batterie quant à elle dépend également du nombre d'accumulateurs qui la compose. On exprime toujours les potentiels par rapport à une référence, l'électrode normale à hydrogène (ENH). Généralement, pour les accumulateurs Li-ion, on utilise le couple redox Li/Li^+ comme référence dont le potentiel vaut -3.045 V vs ENH.

ii. La capacité (Q)

La capacité (Q) d'une batterie s'exprime généralement en ampère-heure (Ah), elle représente la charge électrique totale délivrée par le système chargé, c'est en quelque sorte la taille du réservoir. Cette valeur ne prend cependant pas en compte le poids ou le volume de la batterie ou du matériau; en recherche on caractérise les dispositifs ou les matériaux étudiés par une capacité spécifique massique ou volumique, voir surfacique dans le cas des microdispositifs en couches minces. La capacité spécifique, charge pouvant être extraite par unité de masse ou de volume, s'exprime alors en mAh/g ou mAh/cm^3 . Dans les cas des microbatteries en couche mince nous utilisons des valeurs en microAmpère ($\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m})$).

L'efficacité coulombique est le rapport, en pourcentage, entre la capacité restituée par la batterie complètement chargée sur la capacité apportée pour la recharger. La capacité de rétention correspond quant à elle au rapport en pourcentage entre la capacité initiale mesurée lors du premier cycle de décharge et la capacité mesurée après un nombre déterminé de cycles. Ces deux rapports permettent d'évaluer ce que l'on appelle couramment la cyclabilité de la batterie.

iii. L'impédance : la résistance interne

C'est une résistance parasite qui provoque une chute de tension en décharge et, par conséquent, limite le courant. La résistance interne correspond à la somme de la résistance électrique des matières solides (électrodes, connexions). Elle dépend aussi de l'opposition au passage du courant dans la batterie due à des facteurs électrochimiques divers tels que la conductivité de l'électrolyte, la mobilité des ions et la surface de l'électrode.

iv. La densité massique

C'est la quantité d'énergie par rapport à sa masse, exprimée en Wh/kg. Pour une même capacité embarquée, plus la densité est élevée, plus la batterie sera légère.

II. Les microbatteries Li-ion

a. Contexte et applications

Énormément de progrès quant à la miniaturisation des composants électroniques ont été effectués depuis les années 80. Ce phénomène a été accentué par l'émergence des microsystèmes électromécanique, MEMS développés pendant les années 70 et connaissant un développement toujours important. Le développement de ces technologies de miniaturisation, couplé à l'avènement de l'internet des objets (IoT), a entraîné une demande toujours plus croissante de dispositif de stockage d'énergie de taille de plus en plus réduite. On trouve, par exemple, au sein de l'IoT le développement de réseaux de capteurs autonomes, interconnectés dans un réseau de communication ayant pour objectif de capter, stocker, traiter et partager des informations au sein de ce réseau. Ces dispositifs nécessitent des ressources d'énergie embarquées de taille adaptée pour pouvoir effectuer leurs différentes tâches. Les microbatteries Li-ion semblent être de bons candidats mais il est cependant nécessaire d'augmenter leur capacité et densité d'énergie.

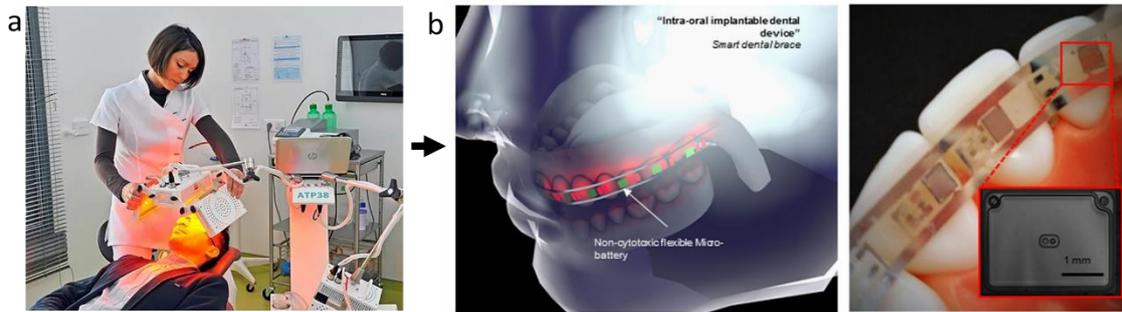
On trouve une multitude d'applications potentielles s'intégrant ou non dans l'IoT pour les microbatteries ;

- Sources d'énergie de secours
- Alimentation des radio-étiquettes actives RFID.
- Sécurisation des cartes à puces
- Alimentation de capteurs et réseaux de capteurs autonomes pouvant être intégrés et utilisés dans une multitude de domaines (Transport, agriculture, maison, bâtiments, industrie, recherche scientifique)
- Applications médicales

Chapitre 1

On trouve par exemple dans le domaine médical, la mise au point de dispositifs orthodontiques photo-stimulants, intra-bucaux, flexibles et biocompatibles alimentés par microbatteries (Figure 1-4 a et b)⁹. De tels dispositifs permettent l'accélération de la régénération osseuse par photo stimulations des cellules responsables de la formation des tissus osseux. Ces dispositifs, déjà existants en cabinet dentaire (Figure 1-4a), visent à accélérer le mouvement des dents afin de diminuer le temps des traitements¹⁰ (30% moins long) pouvant s'étaler sur plusieurs mois ainsi qu'à réduire les gênes occasionnés chez le patient, notamment la douleur. La miniaturisation de ces dispositifs permettrait de les intégrer directement à l'orthèse dentaire (gouttière) en rendant le patient indépendant vis-à-vis de son traitement tout en améliorant son efficacité. On trouve énormément d'autres exemples de l'intérêt des microbatteries Li-ion appliqué au domaine médical ; développement de prothèses visuelles, remplacement des batteries Lithium-métal des implants médicaux internes et externe déjà existant comme les pacemakers et les aides auditives, développement de toute une multitude de capteurs (pression, température, photopléthysmographie...) permettant la surveillance et le diagnostic des patients.

Miniaturisation des systèmes de photobiostimulation dentaires



Scénario décrivant une plateforme santé IoT expérimentale selon la société e-Health-Connect.

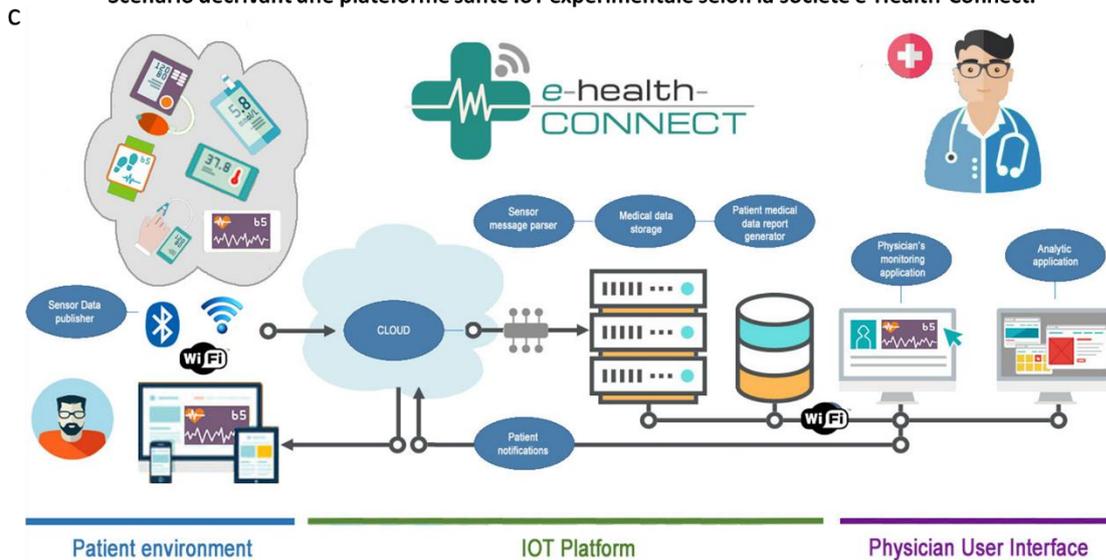


Figure 1-4 : a photo d'un dispositif orthodontique photo-stimulant pouvant être utilisé dans les cabinets d'orthodontie ; b schémas du dispositif de taille réduite intégré à une gouttière de traitement orthodontique⁹.

Un autre exemple d'application des microbatteries concerne l'alimentation électrique de capteur et réseaux de capteurs nomades et autonomes pouvant être utilisés dans de nombreux domaines. Le Michigan Micro Mote (M3) et un microcapteur illustrant très bien ce type de dispositif (Figure 1-5). Le M3 est un système informatique complètement autonome utilisé comme microcapteur (smartsensor). Développé par une équipe de l'université du Michigan en 2014, le M3 est le premier ordinateur opérationnel au monde mesurant moins de 2mm de coté (Figure 1-5a). Il embarque effectivement tous les dispositifs nécessaires à la captation, la gestion et le transfert de données, couplé avec un dispositif de stockage et de récupération d'énergie (Figure 1-5b). La versatilité fait la force de ce dispositif, il est fabriqué en couches interchangeables permettant de rendre les possibilités de conception et d'application infinies. Il

Chapitre 1

peut par exemple être équipé de différents capteurs, pression, température ou encore de capteur optique pour la détection de mouvement visible en Figure 1-5c.

Ce dispositif a par exemple fait ses preuves pour l'étude et la conservation d'espèces animales. Le M3 a été utilisé récemment pour une étude réalisée par une équipe d'ingénieurs et de chercheurs en biologie sur l'archipel de la Société en Polynésie française afin d'étudier les populations d'escargots menacé de disparition par l'introduction d'espèces non-indigènes¹¹. Ces introductions ont conduit à la disparition de 134 espèces d'escargots en Polynésie française, seules quelques espèces indigènes ont résisté à l'hécatombe. L'utilisation du M3, fixé sur la coquille des escargots (Figure 1-5d), a permis la compréhension des conditions particulières qui ont aidé la sauvegarde de l'une d'entre elles ce qui permettra par la suite la conservation active de ces conditions pour la sauvegarde de l'espèce¹².

Dans le même esprit, un projet financé par National Geographic, est en cours pour étudier, à l'aide du M3, le chemin de migration des monarches (Figure 1-5e), une espèce américaine de papillon en fort déclin^{13,14}. Dans ce genre d'application, le capteur embarqué ne doit absolument pas interférer avec le comportement de l'animal au risque de fausser l'étude. L'étude d'animaux très petits et légers nécessite alors des capteurs autonomes de taille très réduite et peu encombrant.

Ces quelques exemples montrent l'intérêt des sources d'énergie de taille réduite et de haute performance. Le choix judicieux des matériaux d'électrodes ainsi que la mise en forme et la configuration du dispositif sont des étapes primordiales au développement de ces microbatteries. Nous nous intéresserons donc dans la suite de ce premier chapitre aux différentes configurations de microbatteries décrites dans la littérature ainsi qu'aux matériaux utilisés.

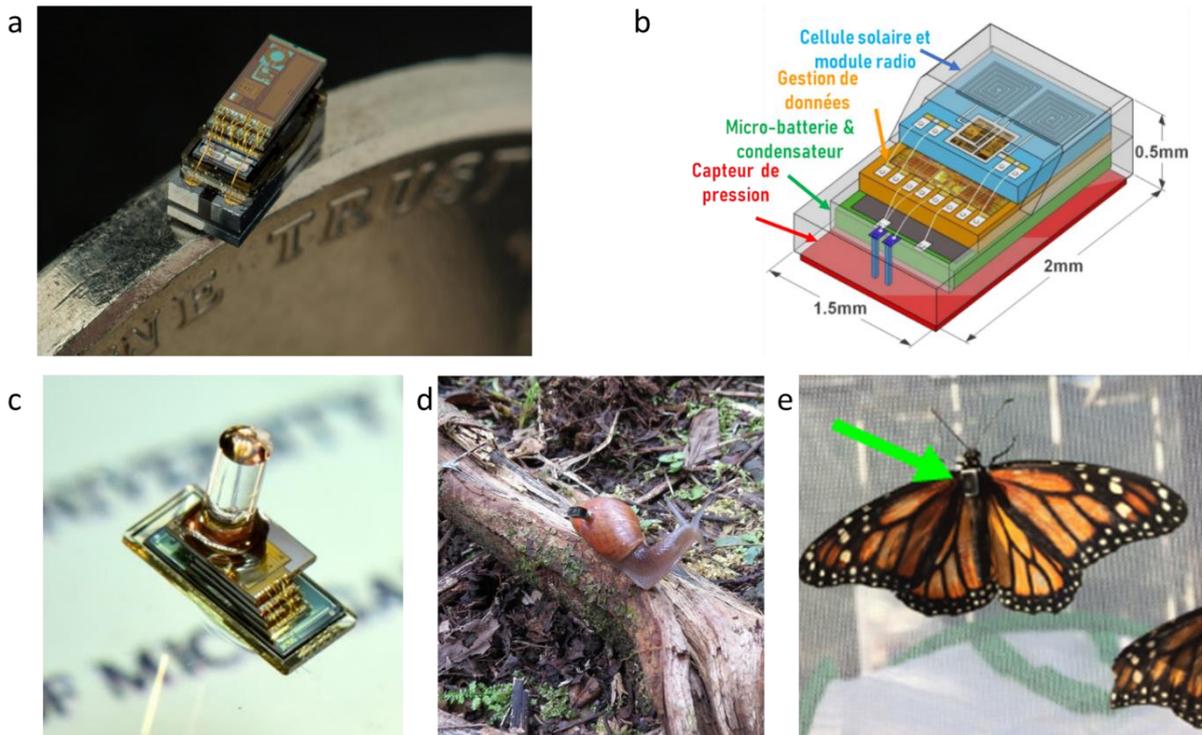


Figure 1-5 ; a Michigan Micro Mote (M3) sur la tranche d'une pièce de 5 cents de dollar américain. b Schéma du M3. c M3 équipé d'un capteur de mouvement. d Un escargot-loup rose équipé d'un M3 sur le site de la vallée de Fautaua-Iti à Tahiti. e Prototype du M3 monté sur un papillon Monarque.

b. Design et architecture des microbatteries lithium ion dans la littérature

Les microbatteries (μ Bat) sont des batteries miniaturisées fonctionnant sur les mêmes principes que les batteries « standards » décrites précédemment. La configuration géométrique des μ Bat joue un rôle important dans les performances de stockage et de transport des charges. On distingue principalement deux configurations d'électrodes qui se déclinent en deux architectures, 2D et 3D. La Figure 1-6, issue de la publication de Y. Li et al.¹⁵ illustre de manière claire les différentes architectures présentées par la suite. Les différentes configurations présentées dans cette partie ne sont pas exhaustives mais concernent principalement les configurations compatibles avec les μ Bat qui nous intéressent c'est à dire les μ Bat fabriquées en couche minces.

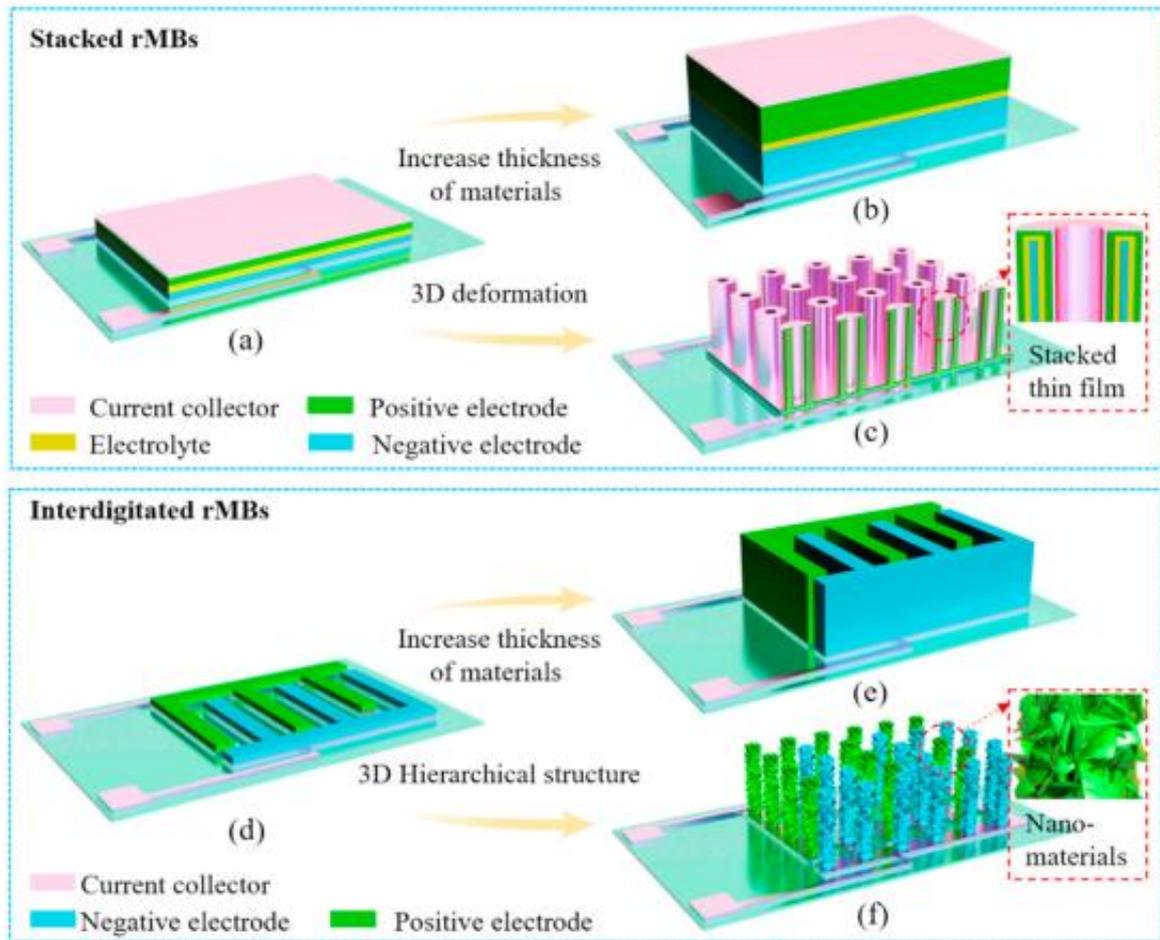


Figure 1-6 : Schéma de différentes configurations de microbatteries. (a-c) μ Bat en configuration empilées (stacked), (d-f) μ Bat intégrant deux électrodes interdigitées¹⁵.

i. Les microbatteries 2D

Configuration planaires « empilées »

Les μ Bat en configuration planaire ou « 2D » sont fabriquées par dépôts successifs de plusieurs couches sur un substrat plan (flexible ou non) : un collecteur de courant métallique, une cathode, un électrolyte solide et une anode et un 2eme collecteur de courant métallique le tout pouvant être rendu hermétique et protégé par encapsulation (Figure 1-6). Cette configuration est la plus utilisée, car elle permet d'obtenir une bonne interface entre les divers matériaux de la μ Bat et donc un transfert de charge (ions/électrons) optimal. Le premier prototype de μ Bat-Lithium a été développé au début des années 1980¹⁶. Kanehori et al publient un article concernant une μ Bat tout solide en couches minces composé : d'une cathode de TiS_2

Microbatterie lithium-ion

déposée par dépôt chimique en phase vapeur basse pression (LPCVD), d'un électrolyte en $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ déposé par pulvérisation cathodique RF et d'une anode en lithium déposé par évaporation sous vide le tout sur un substrat en silicium amorphe. Cette μBat montre alors une capacité de $45\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, soit 80% de la capacité théorique du TiS_2 , pour une tension de 2V ainsi que 20% de perte en capacité après 2000 cycles. Depuis, diverses techniques de dépôt couche mince ont été employées pour fabriquer ces μBat . On retrouve entre autres les techniques PVD^{17,18} et CVD, l'électrodéposition¹⁹ ou la technique sol-gel²⁰. Les techniques de dépôts en couches minces seront décrites dans la suite de ce manuscrit.

Configuration Interdigitées

La configuration en électrodes interdigitées a été créée afin d'optimiser le transport des charges. L'anode et la cathode sont sur le même plan et séparées physiquement (Figure 1-6 d). Ces μBat permettent la diffusion multidirectionnelle des charges entre les électrodes contrairement aux μBat planaire. De plus, en optimisant l'espace et la taille des électrodes il est possible d'obtenir une densité de puissance élevée²¹. Cette configuration permet aussi une meilleure résistance aux déformations mécaniques des électrodes. Cependant, cette configuration n'est pas adaptée à l'utilisation d'un électrolyte solide. En effet, dans ce cas, les électrodes sont trop éloignées générant alors des limitations dues à la trop faible conduction ionique des électrolytes solides utilisés : les électrolytes sous forme liquide ou gel sont alors privilégiés. Diverses techniques sont employées pour fabriquer les électrodes interdigitées, on retrouve les techniques utilisés pour les μBat empilées ainsi que d'autres techniques comme la sérigraphie²² ou encore l'impression par jet d'encre²³.

ii. Les microbatteries 3D

Les μBat 2D sont malheureusement assez vite limitées en capacité ; une des solutions permettant d'augmenter leur capacité est d'augmenter la quantité de matière des électrodes c'est-à-dire l'épaisseur des couches des électrodes (Figure 1-6 b et e). Cependant, concernant les μBat en couche mince, 2 facteurs limitent cette augmentation. D'une part, les contraintes physiques dans les couches minces augmentent avec l'épaisseur jusqu'à entraîner la délamination de la couche. Les techniques de dépôt ne permettent donc pas d'obtenir des couches dont l'épaisseur est proche de $50\mu\text{m}$. D'autre part, les matériaux d'électrodes n'étant

pas de bon conducteur, l'augmentation de l'épaisseur entraîne l'augmentation de la résistance interne du dispositif et une dégradation des performances.

Les μ Bat 3D ont été développées afin de contourner les limitations en épaisseurs des électrodes, le principe étant d'augmenter le rapport surface sur volume des électrodes, ce qui permet d'améliorer la densité d'énergie tout en gardant une empreinte surfacique réduite.

Configuration interdigitée

Ces μ Bat 3D ont la même configuration que les μ Bat interdigitées 2D, cependant les microélectrodes présentes des épaisseurs plus élevées de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres. On part d'un substrat comme le silicium ou d'autres substrats souples, sur lequel on dépose un collecteur de courant métallique. On va ensuite y faire croître, ou y imprimer,^{24,25} les matériaux d'anode et de cathode (Figure 1-6 f). On peut alors imaginer différentes architectures 3D pour les électrodes²⁶. La structure est ensuite « remplie » avec un électrolyte liquide ou gel pour combler l'espace entre les électrodes. Enfin, la μ Bat est encapsulée hermétiquement. Comme pour la configuration interdigitée 2D l'utilisation d'un électrolyte solide ne semble pas envisageable pour obtenir de bonnes performances et la technique d'encapsulation doit être parfaitement maîtrisée afin de rendre la batterie hermétique sur le long terme. Une μ Bat de cette configuration fabriquée par Sun et al., composée d'une anode $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$ et d'une cathode LiFePO_4 , toutes deux imprimées en 3D, montre une capacité de 1.2 mAh/cm^2 à une tension de travail de 1.8V . Cependant, la perte d'herméticité conduit à une tenue en cyclage grandement réduite²⁷.

Configuration « Empilée »

Ici on retrouve le même principe que pour la configuration 2D mais, dans ce cas, les couches des matériaux de la μ Bat sont successivement déposées sur un substrat microstructuré (Figure 1-6 c) par des procédés de microfabrication (photolithographie, gravure...). L'augmentation des performances de la batterie va alors directement dépendre du gain de surface relié à la morphologie et à la profondeur des microstructures. Le gain de surface, ou « Area Enhancement Factor » (AEF), correspondant au rapport entre la surface développée grâce aux microstructures et l'empreinte surfacique de la batterie. Cependant le dépôt de couches minces de bonne qualité s'avère plus délicat sur un substrat texturé que sur un substrat planaire. Dans ce cas la technique par dépôt de couche atomique, Atomic Layer Deposition

(ALD), permet le dépôt de films minces conformes sur l'ensemble des microstructures du substrat.

c. Matériaux actifs au service des microbatteries

i. Electrolyte

Dans une batterie Li-ion l'électrolyte joue un rôle primordial ; il doit à la fois être un bon conducteur ionique afin de permettre aux ions Li^+ de se déplacer entre les deux électrodes d'autre part, et sa conductivité électronique doit être négligeable afin d'éviter les courts-circuits et l'auto décharge de la batterie. Les électrolytes sont généralement catégorisés en trois parties, les électrolytes liquides, les électrolytes polymériques (gel ou solide) et les électrolytes solides. Dans le cas des μBat , le choix de l'électrolyte dépendra, en plus des performances recherchées, de paramètres comme la configuration des électrodes très diverses, la flexibilité du dispositif ainsi que des applications envisagées.

Les électrolytes liquides sont les plus utilisés dans les batteries lithium commerciales. Ils sont composés de sels de lithium dissous, soit dans un solvant organique, soit dans un solvant aqueux. L'atout majeur des électrolytes liquides est leur grande conductivité ionique comparée aux électrolytes gel ou solide. Cependant, l'utilisation d'électrolyte liquide dans les μBat est limitée, par les risques de fuites et donc de court-circuit, par leur faible résistance mécanique. Ils sont, de plus, incompatibles avec les batteries couches minces en configuration empilées. Dans le cas des μBat , les électrolytes liquides sont le plus souvent utilisés afin de tester des designs ou d'analyser les performances électrochimiques de demi-cellule. Malgré une conduction ionique moindre, l'utilisation d'électrolytes gel ou solide dans les μBat permet d'éliminer les contraintes d'étanchéités et d'améliorer leurs stabilités électrochimiques et physiques.

On trouve deux sortes d'électrolytes à base de polymère, les électrolytes polymères solides (SPE) et les électrolytes polymères gel (GPE). Grâce à leurs propriétés mécaniques particulières, ils sont généralement utilisés pour les μBat flexibles. Les SPE sont des conducteurs ioniques composés d'une seule phase polymère ou d'un nanocomposite, ils ne contiennent aucun composant liquide. Ils sont préparés par solvation de sels de lithium dans un polymère : le Polyéthylène Oxyde (PEO) et ses copolymères sont les plus couramment utilisés, car ils ont la capacité de solvater facilement les sels de lithium. On trouve, dans la

littérature, la conception de μ Bat fonctionnelles utilisant un SPE à base de PEO^{28,29}. Les SPE ont une conductivité relativement basse à température ambiante ($<10^{-6}$ S/cm). Cependant des méthodes ont été développées afin d'augmenter la conductivité ionique et d'améliorer la stabilité thermique, mécanique et chimique de ces systèmes. La création d'un nanocomposite par dispersion de particules (céramiques, graphène) dans la matrice polymère semble être la voie la plus prometteuse pour améliorer la stabilité et les performances de conductivités des SPE.

Les GPE sont quant à eux composés d'un électrolyte organique liquide dispersé dans une matrice polymère ce qui permet d'obtenir une meilleure conductivité ionique (supérieure à 10^{-3} S/cm)³⁰ que les autres systèmes solides. Cependant, on se confronte aussi, dans une moindre mesure, aux défauts des électrolytes liquides cités précédemment. Généralement les GPE sont composés d'une matrice copolymère de poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) gélifiée, d'une solution obtenue à partir d'un sel de lithium dissous dans des solvants organiques comme EC/DMC, et des plastifiants. Ces matériaux ont été utilisés pour la première fois comme électrolytes pour les batteries lithium par la société Bellcore³¹ et sont maintenant les plus utilisés pour la fabrication de batteries lithium-polymère. On trouve actuellement une multitude de formulations de GPE dans la littérature, dont quelques-uns ont été utilisés dans la conception de microbatterie³².

Les électrolytes solides, amorphes ou cristallins, permettent d'obtenir des dispositifs très stables chimiquement et thermiquement avec des fenêtres de potentiel de travail très larges, en éliminant totalement les problèmes de fuite. Les μ Bat à électrolytes solides sont donc moins dangereuses. L'électrolyte solide est le plus adapté aux μ bat en couches minces en topologie 2D et 3D (configuration empilée), mais leur utilisation dans l'empilement entraîne de nouvelles contraintes. En effet, les électrolytes solides ont une stabilité mécanique faible. Le matériau va donc se dégrader au fil des cycles d'insertion/extraction du lithium ce qui peut causer des fissures et des délaminations d'interface entraînant la perte de contact entre les différentes couches actives.

On trouve 4 grandes catégories d'électrolytes solides, les oxydes de type pérovskite (Li,La)TiO₃, les structures NASICON LiM₂(PO₄)₃ M= Ti, Zr, Ge, les structure type Grenat Li₇La₃M₂O₁₂ et enfin les verres et vitrocéramiques à base de nitrates, sulfates, borates et phosphates de lithium. Les propriétés spécifiques des structures vitreuses font de ces dernières

Microbatterie lithium-ion

les candidates les plus adaptées et utilisées en tant qu'électrolytes solides. En effet, contrairement aux composés cristallisés, la structure des verres ne présente pas d'ordre à longue distance, la diffusion des ions se fait donc dans toutes les directions, ce qui permet d'obtenir une conduction ionique plus élevée que dans les matériaux cristallins. De plus, cette structure amorphe est plus « flexible » ce qui permet aux matériaux de s'adapter plus facilement aux contraintes mécaniques liées aux dépôts des différentes couches minces et aux changements de volume lors de l'insertion et l'extraction du lithium.

Développé dans les années 1990 par le Oak Ridge National Laboratory, le LiPON, un oxynitride de phosphate de lithium, est le premier électrolyte couche mince³³ montrant une conductivité ionique suffisante ainsi qu'une stabilité chimique, pour permettre la fabrication de μ Bat performantes. C'est sa non-réactivité avec le lithium métallique qui l'a alors rendu populaire pour la fabrication de μ Bat lithium-métal. Il est actuellement largement utilisé comme électrolyte pour les batteries en couche mince. Le LIPON est dérivé d'un verre de phosphate où l'azote va substituer les oxygènes pontant des groupes $-PO_4$ dans le réseau vitreux. Cette substitution permet d'augmenter la stabilité chimique et physique de la structure et d'améliorer sa conductivité ionique qui se trouve généralement entre 10^{-7} et 10^{-6} S/cm. Ces conduction ioniques restent très faibles... Cependant, dans le cas des μ Bat couches minces, la fine épaisseur de matériaux utilisés rend acceptable leur utilisation pour l'application visée.

Le LIPON a été déposé pour la première fois par pulvérisation cathodique RF d'une cible de Li_3PO_4 en atmosphère réactive de N_2 . Depuis, diverses techniques ont été utilisées pour son dépôt comme la PLD, l'électron beam evaporation, ion beam process ou par ALD pour le dépôt conforme sur substrat 3D. Cependant, la pulvérisation reste la technique la plus communément utilisée.

ii. Electrode

Le choix des matériaux d'électrode influence la capacité des batteries à stocker l'énergie. Comme pour toutes batteries Lithium-ion, les matériaux d'électrodes de μ Bat doivent être à la fois bons conducteurs ioniques et électriques, mais ils doivent surtout être facilement adaptables à la configuration de la batterie. Pour les batteries en couches minces le dépôt des matériaux se doit donc d'être maîtrisé.

Anode

Avec sa capacité massique théorique élevée ($204.4 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) le lithium métallique, élément le plus réducteur de la classification périodique, permet d'obtenir des tensions de cellule relativement élevées en fonction du matériau de cathode utilisé. Dans le cas des dispositifs tout solides, l'utilisation d'un électrolyte solide permet d'éviter les problèmes de sécurités liées à l'utilisation du lithium métallique. Il peut dans ce cas être facilement déposé par évaporation thermique. Il paraît donc être un choix attractif pour l'électrode négative des μ Bat. Cependant, le lithium métallique réagit violemment avec l'air ambiant. Comme tous les alcalins, le lithium réagit avec l'eau en formant du dihydrogène et de l'hydroxyde de lithium LiOH. Il réagit également avec le dioxygène et le diazote en formant oxydes et nitrures de lithium (Li_2O et Li_3N). Li_3N est également une matière réactive inflammable qui réagit violemment avec l'eau en dégageant de l'ammoniac. Il est donc nécessaire de le manipuler sous atmosphère inerte et d'encapsuler hermétiquement la batterie, de lourdes contraintes pour la production industrielle de masse. De plus, son point d'ébullition très bas (180°C) le rend incompatible avec le procédé de connexion utilisé en électronique et microélectronique (Solder reflow) qui requiert des températures élevées (260°C) pendant plusieurs minutes. Il est donc impossible d'intégrer directement les μ Bat dans des circuits électroniques, ce qui réduit grandement leur application.

Actuellement, avec un coût de production très faible, le carbone sous sa forme graphite est le matériau d'électrode le plus communément utilisé dans les batteries Li-ion commerciales. Cependant, le graphite est un matériau poreux, sa capacité volumique est donc limitée et sa faible résistance mécanique rend ce matériau difficile à développer en couches minces. Des couches minces de nanotubes de carbone ont pu être déposées par CVD mais le contact avec l'électrolyte solide n'est pas de qualité suffisante pour envisager des applications.

Les contraintes liées à l'utilisation des techniques de microélectronique conduisent donc au développement de nouveaux matériaux d'anode à haute densité d'énergie spécialement pour les μ Bat.

Dans cette optique, d'autres éléments du groupe IVb du tableau périodique comme Si, Sn et Ge ont été étudiés. L'utilisation du silicium et donc des alliages Li-Si comme anode montre des propriétés très intéressantes. D'une part, le silicium est le matériau de base de l'industrie de la microélectronique, les procédés de fabrication sont bien connus ce qui facilite son intégration dans des circuits électroniques, un atout majeur pour la conception de micro dispositifs. D'autre part, le silicium montre une énorme capacité théorique de 4008 mAh.g^{-1} , dans le cas de l'alliage thermodynamiquement stable $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, comparable au lithium métallique. En réalité, à l'heure actuelle, le silicium montre un taux d'insertion maximum de 3.75Li correspondant à une capacité de 3579 mAh.g^{-1} , ce qui reste très élevé. Cependant, le silicium souffre de lourds changements de volume lors de l'insertion de lithium, avec une expansion observée de plus de 300% du volume initial³⁴, conduisant à la détérioration mécanique rapide des électrodes. Néanmoins, l'expansion du silicium est limitée quand il est utilisé en couche très fine³⁵ le rendant alors intéressant dans la fabrication de μ Bat couche mince. Des études sont également effectuées sur la formation d'anode multicouche permettant d'éliminer l'expansion du silicium. On trouve les travaux de Jae-Bum et al. concernant une anode multicouche Si/Fe³⁶ ou encore les travaux de Wang et al. concernant l'étude d'une anode multicouche Si/C³⁷.

Au même titre que le silicium, l'étain pur montre une grande capacité théorique de 1565 mAh.g^{-1} pour l'alliage $\text{Li}_{21}\text{Sn}_5$ mais avec également avec de grands changements de volume lors de son utilisation. La formation d'alliage Sn-Ni permet de réduire cette variation de volume, cependant au détriment de la capacité. L'optimisation du rapport Ni/Sn permet alors d'obtenir des matériaux avec une bonne tenue en cyclage tout en gardant une capacité relativement haute. Par exemple, un alliage Ni-Sn avec 62 % de Sn réalisé par électrodéposition montre une capacité de 650 mAh.g^{-1} après 70 cycles³⁸ de plus l'électrodéposition du Si-Ni permet la formation de couches minces conformes sur substrat 3D³⁹.

Le dioxyde de titane est aussi un matériau très étudié comme anodes de μ Bat. On trouve foit TiO_2 sous une multitude de formes cristallographique dont 2 formes stables le rutile et l'anatase ; c'est cette dernière forme qui montre les meilleures performances électrochimiques. Cette phase permet l'insertion réversible de lithium avec un taux maximum de 0.5 correspondant à une capacité théorique de 168 mAh.g^{-1} . L'anatase étant un matériau

Chapitre 1

communément utilisé pour ses applications, notamment photo-électriques, beaucoup de méthodes de dépôts couche mince ont déjà été élaborées. Il peut être déposé par : méthode sol-gel⁴⁰, pulvérisations⁴¹ et évaporations⁴², ablation laser pulsée (PLD)⁴³, ainsi que par ALD qui permet son dépôt conforme sur des substrats 3D^{44,45}. T. Djenizian et al. ont développé une méthode électrochimique, permettant, par anodisation, de fabriquer des structure 3D (nanotubes) sur des couches minces^{41,46} ou en surface de feuilles de TiO₂ métallique⁴⁷⁻⁴⁹.

Un autre oxyde à base de Titane, Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) est un matériau largement étudié comme anode de μ Bat. Malgré une capacité de 160 mAh.g⁻¹, proche de TiO₂, relativement faible comparée aux systèmes décrits précédemment, il montre une excellente durée de vie en cyclage permise par de très faibles changements de volume (<0.2%) lors de son utilisation, stabilité due de sa structure cristallographique de type spinelle. Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour les applications nécessitant une longue durée de vie. Il peut être déposé en couches minces par divers techniques comme la pulvérisation cathodique⁵⁰, la PLD⁵¹ ou encore par méthode sol-gel⁵². Aucune étude concernant les dépôts de LTO sur substrat planaire par ALD n'est disponible à ce jour.

Cathode

Contrairement aux matériaux d'anode, les matériaux utilisés pour les cathodes de μ Bat sont globalement les mêmes que ceux utilisés dans les accumulateurs massifs. Le travail consiste alors à adapter les diverses techniques de dépôt permettant leur application dans les μ Bat. Dans la littérature, beaucoup de matériaux de cathode massive ont donc été adaptés et testés pour une utilisation en μ Bat. Les principaux matériaux seront décrits par la suite, l'accent sera mis sur le LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ (appelé LMNO dans ce manuscrit), un matériau de cathode prometteur largement étudié pendant cette thèse.

On trouve principalement deux sortes de matériaux de cathode. D'une part, il existe des matériaux non lithiés, possédant une structure lamellaire, comme les oxydes de vanadium, qui permettent l'insertion des ions lithium entre les feuillets de leur structure. Ces matériaux ne contenant pas de lithium sont principalement adaptés pour les batteries et μ Bat utilisant du lithium métallique comme anode. Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation de lithium métallique est contraignante et rend la μ Bat incompatible avec les procédés d'assemblage en électronique ; c'est pourquoi ces systèmes ne seront pas décrit par la suite.

D'autre part, il existe également des matériaux lithiés, auxquels nous allons nous intéresser en détail, possédant parfois le même genre de structure lamellaire, des structures de type olivine ou encore des structures de type spinelle. Dans le cas des μ Bat, on retrouve principalement l'utilisation des oxydes LiCoO_2 et LiNiO_2 sous leur forme lamellaire hexagonale, des phosphates de lithium métalliques, dont LiFePO_4 , LiMnPO_4 et LiCoPO_4 sont les plus fréquemment étudiés et pour finir les systèmes type spinelle LiMn_2O_4 (LMO) et ses dérivés (Figure 1-7).

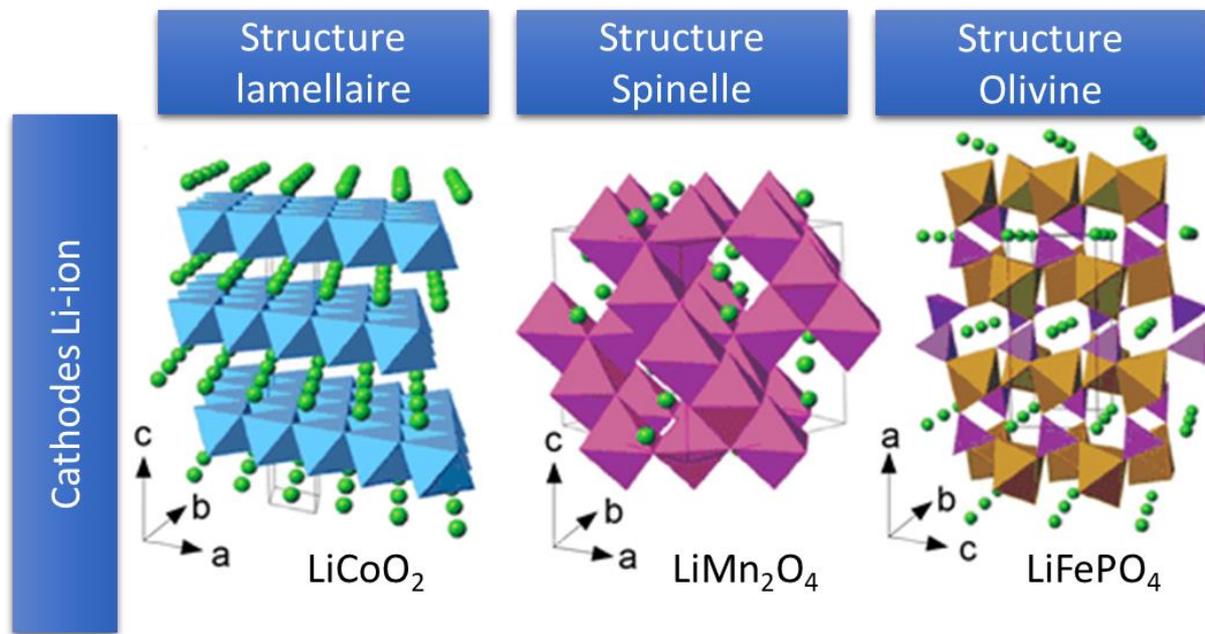


Figure 1-7 : Structure de différents matériaux lithiés de cathode de batterie Li-ion.

L'oxyde lithium cobalt est le matériau lamellaire le plus couramment utilisé en tant que cathode dans l'industrie des batteries lithium ion, il a donc été largement étudié ces dernières décennies et ses caractéristiques sont très bien documentées⁵³. LiCoO_2 (LCO) se présente sous deux formes cristallographiques selon les conditions de synthèse employées. Une forme spinelle cubique, quand il est synthétisé à « basse » température, présentant une faible tenue en cyclage et un potentiel de travail relativement bas aux alentours de 3.6V vs Li/Li^+ ⁵⁴. On préfère alors la forme lamellaire hexagonale, haute température², caractérisée par une capacité théorique de $137\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ et un potentiel de travail autour de 3.9V vs Li/Li^+ . Ce matériau présente une bonne durée de vie en cyclage si le taux d'extraction du lithium est limité à 0.5. En

effet un taux d'extraction supérieur à 0.5Li conduit à une transition de phase hexagonale-monoclinique irréversible⁵⁵. L'activité électrochimique de LCO est alors caractérisée par un plateau correspondant à la coexistence de deux phases hexagonales différentes pour un taux de lithium compris entre 0.75 et 0.93.

Sa structure en feuillets lui confère également une excellente conduction ionique et électronique permettant des vitesses de charge/décharge élevées. Cependant, la structure lamellaire permet une conduction ionique optimale seulement en 2 dimensions. Les dépôts de LCO montrent généralement des orientations préférentielles très marquées⁵⁶ influençant directement les performances électrochimiques de la cathode. Une couche mince fortement orientée dans une « mauvaise » direction peut conduire à une baisse drastique de la conduction ionique. A contrario, une couche mince polycristalline permettra la diffusion des ions dans toutes les directions avec une conduction ionique raisonnable. Une étude réalisée par Jian Xie et al.⁵⁷ montre que la conductivité ionique de couches minces LCO varie de $1.6 \cdot 10^{-7}$ à $1.2 \cdot 10^{-6}$ S/cm selon l'orientation préférentielle de la couche mince, il est donc important de contrôler ce paramètre.

La bonne compréhension de ses propriétés et sa préparation relativement facile font de LCO un choix de cathode très courant pour la fabrication de μ Bat. On trouve par exemple le développement d'une des premières μ Bat couche mince au Oak Ridge Laboratory par Wang et al.⁵⁸ avec une cathode LCO, déposée par pulvérisation RF magnétron. Cet oxyde a également été déposé par PLD⁵⁹, sol-gel⁶⁰ et le premier dépôt par ALD de LCO sur un substrat silicium/Pt a été réalisé par Donders et al.⁶¹ en 2013.

Les matériaux avec une structure de type olivine, dont LiFePO_4 (LFP) est le plus représentatif, sont arrivés plus tard dans l'industrie de la batterie lithium. Les premières études concernant les cathodes LFP ont vu le jour à la fin des années 1990⁶², suivie par l'apparition des premières batteries LFP autour de 2007 puis se sont rapidement répandues dans l'industrie. Cette technologie ne permet pas d'obtenir des densités d'énergie aussi élevées que les batteries au LCO, ce qui la rend un peu moins attrayante pour l'électronique portable. Ainsi, LFP montre un potentiel de travail stable de 3.4V vs Li/Li+ avec une capacité théorique de 152.9 mAh.g⁻¹. Son principal inconvénient est en fait dû à sa faible conduction électrique. Néanmoins ces types structuraux offre une grande stabilité thermique et une durée de vie en cyclage beaucoup plus élevée que LCO. De plus, LFP est un matériau de faible cout de par l'abondance naturelle des

éléments le constituant et présente une toxicité faible, comparée à l'utilisation du cobalt dans LCO. Ses caractéristiques en font donc une électrode de choix dans l'automobile, dans les applications stationnaires ou pour le stockage énergétique à long terme.

Depuis quelques années l'intérêt porté à ce matériau comme cathode pour la fabrication de μ Bat a grandement augmenté, sa faible conductivité électrique étant un aspect moins limitant lorsqu'utilisé en couche mince. De plus, LFP montre une aptitude à délivrer des impulsions de forte puissance supérieure à LCO, un avantage de taille pour la transmission de données, opération bien connue pour être « gourmande » en termes de densité de puissance.

De nombreuses études récentes montrent la possibilité de préparer des couches minces de LFP par diverses techniques de dépôt dont la PLD⁶³, la pulvérisation RF⁶⁴ et par méthodes sol gel⁴⁹.

Avant l'apparition de LFP et ses dérivés, des matériaux de type spinelle ont été étudiés comme alternative au LCO. Ces matériaux présentent des structures cubiques, sont stables thermiquement et permettent la diffusion des ions lithium dans les 3 dimensions. Le spinelle LiMn_2O_4 (LMO) a été proposé comme cathode de BIL pour la première fois en 1983. Les performances remarquables du LMO et l'utilisation de Mn, matériau abondant avec une toxicité faible le rendent très attrayant pour la production industrielle des BIL. En 1996, Moli Energy commercialise la première BIL utilisant la technologie LMO. LMO, possède un potentiel élevé de 4.1V vs Li/Li+ et une capacité volumique comparable au LCO. Cependant, il souffre d'une durée de vie en cyclage relativement faible comparé aux autres composés.

Dans la structure du spinelle LMO, de groupe spatial Fd3m, les oxygènes occupent les positions 32e, le lithium occupe les sites tétraédriques 8a et les manganèses se trouve en sites octaédriques 16d. Les sites interstitiels 16c faisant face aux sites occupés par les atomes lithium permettent la diffusion continue des ions dans le réseau tridimensionnel Mn_2O_4

Dans $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, l'insertion/extraction réversible du lithium est possible pour $0 < x < 2.2$ sur une plage de potentiel de travail allant de 2.0V à 4.5V. L'extraction du lithium se fait en 2 étapes aux alentours de 4V : premièrement un mécanisme de réduction à une phase (solution solide) pour $1 < x < 0.6$ suivi de l'apparition d'une deuxième phase expliquée par la réorganisation des atomes de lithiums dans la moitié des sites 8a pour la composition $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$. S'en suit alors un mécanisme à deux phases pour $0 < x < 0.6$. L'insertion du lithium dans LMO est possible pour $1 < x < 2$ à 2.95V, les atomes de lithium insérés vont alors occuper

les sites octaédriques vacants 16c. Cependant, cette insertion de lithium provoque de sévères distorsions cristallographiques de type Jahn-Teller (élongation de la liaison M-O selon la direction c), dû à la réduction de Mn^{IV} en Mn^{III} conduisant à la réduction de la symétrie cubique en symétrie quadratique. Cette déformation très importante de la maille entraîne une grande perte de capacité et donc une durée de vie d'autant plus réduite. Ainsi l'utilisation de LMO en tant qu'électrode positive se fait sur sa plage de haut potentiel (4V) pour une capacité théorique de 154mAh.g^{-1} .

Néanmoins, la durée de vie du LMO reste relativement faible pour deux raisons principales. Les pertes de capacité du LMO sont, d'une part, causées par les distorsions Jahn-Teller, dues à la présence de Mn^{3+} dans le matériau. La substitution partielle du manganèse par un autre cation multivalent ($M=Ni, Fe, Co, Cr, \dots$) au degré 4 permet de résoudre ces problèmes en augmentant la valence du manganèse. D'autre part, ces matériaux ont tendance à réagir avec les électrolytes liquides entraînant la dissolution du manganèse à l'interface électrodes/électrolyte. La faible durée de vie de l'électrode LMO dans les BIL est principalement imputée aux réactions entre la surface de l'électrode et l'électrolyte liquide. L'utilisation d'un électrolyte solide permet donc d'éviter la dégradation du LMO ; son utilisation est alors particulièrement adaptée aux μBat tout solide en couches minces. Des films minces de LMO de différentes épaisseurs et porosité ont été préparé principalement par pulvérisation RF⁶⁵⁻⁶⁸ ainsi que par PLD⁶⁹⁻⁷¹ et méthodes sol-gel⁷²⁻⁷⁴.

Avec sa tension de travail élevée ($E_{Li/Li^+} = 4.7\text{V}$ vs Li/Li^+), qui permet d'accroître la puissance et la densité d'énergie d'une microbatterie, le spinelle $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ est le matériau d'électrode positive que nous avons choisi d'étudier pour la fabrication de nos μBat .

On trouve ce spinelle sous deux formes cristallographiques, à savoir une forme désordonnée de groupe d'espaces Fd-3m et une forme ordonnée de groupe d'espace P4332. Ce spinelle est décrit par l'alternance successive de plans d'octaèdre MO_6 et de plans mixtes de tétraèdres LiO_4 et d'octaèdre MO_6 (Figure 1-8). Dans le spinelle désordonné, on ne distingue pas les atomes Mn des atomes Ni car ils sont distribués de façon aléatoire. Il est donc composé d'octaèdres mixtes $(Mn/Ni)O_6$, contrairement à la forme ordonnée où Ni et Mn occupent des sites octaédriques spécifiques. La tension de travail de ces deux formes est de 4.7V, correspondant à l'oxydation du Ni^{2+} en Ni^{4+} . Un état de l'art ainsi qu'une étude détaillée des mécanismes de charges du LMNO concernant nos couches minces fera l'objet du chapitre 5.

La plupart des synthèses se font à haute température ce qui induit généralement une sous-stœchiométrie en oxygène conduisant à la phase désordonnée. La sous-stœchiométrie est compensée par l'apparition d'un degré d'oxydation mixte du manganèse Mn^{3+}/Mn^{4+} .

La synthèse de la phase ordonnée demande donc un bon contrôle des conditions de cristallisations. Cependant, la forme ordonnée possède une conductivité électronique plus basse que la forme désordonnée. Les réactions d'oxydoréduction n'étant pas totalement réversibles pour le spinelle ordonné, la stabilité en cyclage est moins bonne que pour la forme désordonnée⁷⁵. De plus, avec une capacité théorique (147mAh.g^{-1}) plus élevée que le spinelle ordonné, le spinelle désordonné est donc le choix le plus adapté pour l'utilisation comme matériaux d'électrode⁷⁶. Dans la littérature on trouve la synthèse de films minces de LMNO par différentes techniques ; pulvérisation électrostatique (ESD)⁷⁷, pulvérisation cathodique RF⁷⁸⁻⁸⁴, PLD⁸⁵⁻⁸⁸, méthodes sol-gel⁸⁹, électrodéposition cationique⁹⁰ et spin coating⁹¹. Le dépôt de LMNO par ALD est actuellement à l'étude au sein de notre groupe de recherche.. Les conditions de préparation et les caractéristiques de nos dépôts LMNO par pulvérisation cathodique RF seront présentées dans le chapitre 3.

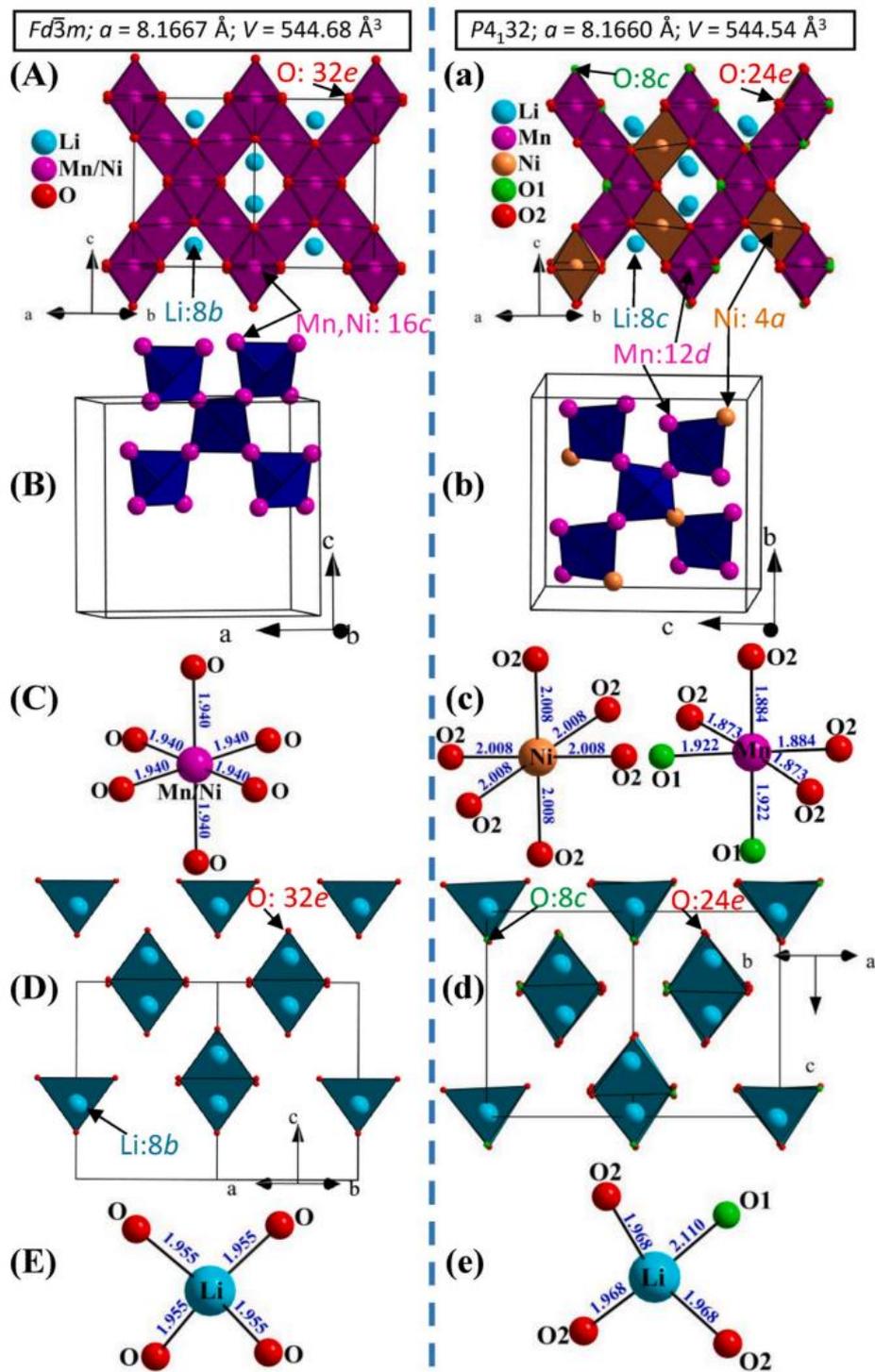


Figure 1-8 : Comparaison entre les structures cristallines de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ désordonné (A) et ordonné (a). Les ions des métaux de transition forment un réseau 3D de tétraèdres partageant les coins (B,b) et formes des octaédres avec les atomes d'oxygène (C,c). Les ions lithium forment des tétraèdres avec les atomes d'oxygène (D,d & E,e). Cette Figure est issu de la publication de R. Amin et al⁹².

III. Contexte de l'étude et objectifs.

Mon sujet de thèse s'inscrit dans le projet ANR CASSIOPES pour Caractérisations Avancées in Situ / OPerando de micro-batteries 3D tout solide à ions lithium développées en technologie couche mince ALD. Les objectifs du projet CASSIOPES s'articulent autour de deux axes.

Le premier axe concerne le développement d'une microbatterie lithium ion 3D tout solide, fonctionnelle et performante en technologie couche mince. Pour cela, il est nécessaire de développer le dépôt par ALD des différents matériaux constituant la microbatterie. La préparation des différentes couches mince du substrat (isolant et collecteur de courant) a déjà été optimisée par ALD. Les dépôts ALD des matériaux d'électrode, notamment le LMNO, sont en cours de développement. Les couches minces LMNO ont donc, dans un premier temps, été développées sur substrat planaire par pulvérisation magnétron RF. Le deuxième axe concerne la caractérisation avancée des matériaux utilisés dans la microbatterie ainsi que des phénomènes mis en jeu lors de la charge et de la décharge.

Mes travaux de thèses se sont essentiellement concentrés sur l'axe "caractérisation des matériaux" notamment sur l'étude des couches minces LMNO préparées par pulvérisation cathodique dont certains paramètres de dépôts avaient été optimisés par Maxime Hallot pendant sa thèse⁸.

L'objectif moteur a été la caractérisation des mécanismes de charge/décharge des couches minces de LMNO PVD par diffraction des rayons X. Pour cela, nous avons suivi deux voies. D'une part l'étude des mécanismes de charge/décharge du LMNO de façon ex situ en couplant les analyses par DRX et Raman. Cette étude réalisée en collaboration avec le laboratoire ICMPE partenaire de l'ANR, est présentée dans le chapitre 4.⁹³

Nous nous sommes également intéressés à l'homogénéité de nos dépôts de LNMO à l'échelle du wafer. Pour cela, nous avons effectué des cartographies en utilisant différentes techniques de caractérisation, cette étude est présentée dans le chapitre 3.

Dans le but de suivre les transformations structurales de façon dynamique (in situ / operando) par DRX nous avons également travaillé sur la conception d'une cellule électrochimique permettant de coupler analyse structurales et analyses électrochimiques sur nos couches minces. L'élaboration d'une telle cellule, adaptée à nos contraintes techniques inhérentes aux diffractomètres que nous utilisons, s'est avérée complexe et de nombreux

Chapitre 1

problèmes ont ralenti son développement. L'étude n'a pas pu être finalisée. Cependant, nous avons obtenu des résultats prometteurs par XRD et par XAS, sur la ligne ROCK du synchrotron Soleil, partenaire de l'ANR.

De nombreux problèmes rencontrés au cours de la thèse ont impacté les diverses études menées. Ils ont également mené à travailler sur l'optimisation et la caractérisation des dépôts de LMNO et TiO₂ par pulvérisation cathodique ainsi que des dépôts TiO₂ ALD. Ces études nous ont permis d'appliquer d'autres techniques de caractérisation à nos dépôts, de mettre en évidence l'influence des paramètres de dépôts sur la composition de nos couches minces de LMNO et donc sur leurs propriétés électrochimiques.

Chapitre 2 : Techniques de dépôt de couches minces et de caractérisation.

Résumé

Le deuxième chapitre présente dans un premier temps les techniques de dépôt couche mince CVD et PVD en mettant l'accent sur les techniques de dépôt employées au cours de mes travaux de recherches, à savoir le dépôt de couches minces atomiques ainsi que la pulvérisation cathodique magnétron.

La deuxième partie du chapitre expose brièvement les différentes techniques de caractérisation employées pendant mes travaux de thèse. Les généralités ainsi que les spécificités de ces techniques appliquées à nos matériaux en couches minces y sont décrites.

Chapitre 2 Techniques de dépôt de couches minces et de caractérisation.	41
I. Techniques de dépôt de couches minces	45
a. Dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical-Vapor-Deposition, CVD) et cas particulier du dépôt par couches atomiques ou ALD (Atomic Layer Deposition)	45
b. Dépôts physiques en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) et cas particulier de la Pulvérisation cathodique	48
II. Techniques de caractérisation appliquées à nos couches minces	55
a. Caractérisations morphologiques et structurales	55
i. Microscopie électronique à Balayage (MEB).....	55
ii. Spectrométrie par fluorescence des rayons X.....	57
iii. Analyse par diffraction des rayons X	58
iv. La spectroscopie Raman appliquée à nos matériaux de batteries.....	62
b. Caractérisations électrochimiques	65
i. Chrono potentiométrie cyclique (CP).....	65
ii. Voltamétrie cyclique (CV).	66

Chapitre 2 Techniques de dépôt de couches minces et de caractérisation.

I. Techniques de dépôt de couches minces

a. Dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical-Vapor-Deposition, CVD) et cas particulier du dépôt par couches atomiques ou ALD (Atomic Layer Deposition)

Les dépôts chimiques en phase vapeur, développés dès 1920, sont réalisés par la transformation ou la décomposition d'un composé volatil, incluant le matériau à déposer, en contact soit avec d'autres gaz au niveau de la surface à recouvrir, soit avec la surface elle-même. La pièce à recouvrir (le substrat) est positionnée dans une chambre réactionnelle. Une phase gazeuse contenant des molécules (Halogénure, hydrure) de l'élément à déposer est introduite dans le réacteur. Une ou plusieurs réactions chimiques de décomposition ou d'oxydations des précurseurs sont alors provoquées permettant la formation d'au moins un produit solide sur la surface du substrat. Les produits volatils résultants des réactions sont évacués du réacteur à l'aide d'un système de pompage approprié. On différencie alors les nombreuses variantes de la CVD⁹⁴ principalement par le type d'énergie utilisé pour activer la réaction chimique, mais aussi par les conditions du procédé (température, pression, caractéristiques du réactif, génération d'un plasma). La réaction peut alors être activée par la température du substrat dans le cas de la CVD thermique (chauffage par induction, radiation thermique ou effet Joule). Il est également possible de provoquer la réaction chimique très localement à l'aide une source laser on parle alors de LCVD. L'utilisation d'un plasma permet d'augmenter la vitesse de réaction ou de travailler avec des températures plus basses : on parle alors de la technique PECVD pour Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, se déclinant également en plusieurs variantes. Les dépôts par CVD sont généralement réalisés en basse pression (LPCVD) ou sous ultra vide (UHVCVD). L'ALD (Atomic Layer Deposition) est une technique dérivée de la CVD permettant le dépôt de couches minces conforme de haute qualité avec un contrôle de l'épaisseur déposé à l'échelle de la couche atomique. L'ALD est utilisée dans de nombreux domaines et présente un intérêt tout particulier dans le domaine de la microélectronique

notamment pour la fabrication industrielle de transistors, de condensateurs des mémoires DRAM et de puces électroniques⁹⁵.

Atomic Layer Deposition ou ALD

L'ALD est une technique de dépôt de couches minces séquentielle⁹⁶, où chaque cycle va permettre de déposer une couche atomique. Cette technique repose sur des réactions gaz-solide séparées, autolimitées par saturation de la surface, entre deux composés. Ces réactions sont effectuées de façon cyclique, on parle alors du cycle ALD. Par exemple, pour un composé AB, un cycle typique en ALD sera composé par exemple de quatre étapes schématisées en Figure 2-1:

1. Le pulse du réactif A, qui permet la première réaction gaz/solide jusqu'à saturation de la surface du substrat
2. La première purge, permet l'évacuation de l'excès de réactif A n'ayant pas réagi et des éventuels sous-produits gazeux
3. Le pulse du réactif B, donnant lieu à la seconde réaction gaz/solide (chimisorption) jusqu'à saturation
4. La deuxième purge, permettant l'évacuation du réactif B n'ayant pas réagi et des sous-produits gazeux.

Ainsi, durant chaque séquence de pulse, une monocouche d'adsorbat est chimisorbée (formation d'une liaison chimique avec la surface), les étapes (1) et (3) sont souvent appelées demi-réactions. Étant donné que des liaisons chimiques se forment entre le précurseur et la surface, une fois la surface totalement saturée les réactions sont stoppées, c'est pour cela que les réactions sont qualifiées d'autolimitantes. Cette technique permet d'effectuer des couches minces d'épaisseur uniforme et contrôlée à l'échelle de la couche atomique. Cependant, la vitesse de dépôt est très faible, allant de 0.01 à 0.1nm/s contre 1 à 10 nm/s pour les techniques CVD classiques. Généralement, la vitesse des dépôts ALD est exprimée en Å/cycles, on parle alors de GPC pour Growth Per Cycle. Il est important de noter qu'un cycle ALD ne correspond pas au dépôt d'une monocouche complète (couvrante) de matériau. En effet, lorsqu'une monocouche de précurseur est absorbée en surface du substrat certains sites actifs restent vacants, car inaccessible. Une molécule de précurseur chimisorbée en surface du substrat occupe un certain volume rendant alors inaccessible les sites actifs proches de celle si pour

d'autres molécules de précurseur. On comprend donc que plus les molécules de précurseur utilisées sont volumineuses, moins le nombre de sites actif sera accessible par cycles et donc plus le nombre de cycles, nécessaire à l'obtention d'une monocouche couvrante, sera grand. Le dépôt ALD d'une monocouche de matériau A réalisé à partir d'un précurseur AMe_2 (Me=groupe methyl CH_3) nécessitera moins de cycles que pour un dépôt réalisé à partir d'un précurseur AEt_2 (Et=groupe ethyl C_2H_5), car cette dernière molécule est plus volumineuse. Dans cette étude, les dépôts ALD sont effectués dans un réacteur de marque Beneq TFS 200 utilisé lors de ce travail pour les dépôts de Al_2O_3 , Pt et TiO_2 . Les dépôts d'alumine sont réalisés à partir de deux précurseurs liquides, le TMA (TriMethylAluminum) et H_2O comme oxydant. Les dépôts de Pt sont réalisés à partir d'un précurseur solide MeCpPtMe₃ (Trimethyl (methylcyclopentadienyl) Platinum), du dioxygène gazeux est utilisé comme oxydant. Les dépôts de TiO_2 sont quant à eux réalisés à partir d'un précurseur liquide de titane, le $TiCl_4$ et H_2O est utilisé comme oxydant.

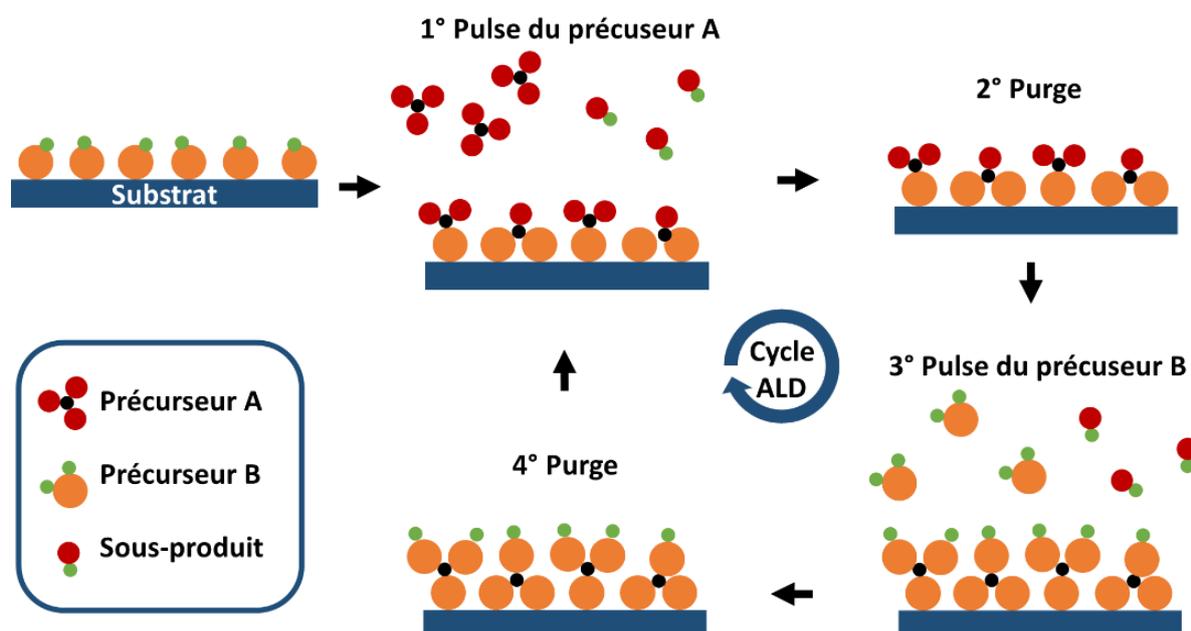


Figure 2-1 : Schéma représentant les étapes d'un cycle ALD

b. Dépôts physiques en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) et cas particulier de la Pulvérisation cathodique

Les dépôts de couches minces en voie physique sont réalisés par des moyens mécaniques, électromécaniques ou thermodynamiques, nécessitent généralement un environnement à basse pression (vide, ultravide) et se déroulent sans réaction chimique⁹⁷. Il existe différentes méthodes de dépôts PVD, le principe général consiste premièrement à faire passer un matériau solide (la cible) sous forme vapeur, la vapeur va ensuite venir se condenser sur un substrat en formant la couche mince. On peut classer les techniques PVD dans deux grandes familles.

L'évaporation consiste à chauffer sous vide un matériau jusqu'à évaporation, la vapeur va alors se condenser sur le substrat faisant face à la source et former la couche mince. Le chauffage de la source peut être effectué de différentes manières, chauffage thermique d'un creuset par un filament électrique ou bombardement de la source par un faisceau d'électrons. L'épitaxie par jet moléculaire (MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une forme expérimentale avancée de l'évaporation sous vide permettant le dépôt de couches minces épitaxiées.

Les dépôts par pulvérisation, où une cible est bombardée avec des particules énergétiques afin d'en éjecter les atomes, suivis ensuite par la condensation de ses atomes sur le substrat en regard de la cible, permettant la formation de la couche mince. Les particules énergétiques peuvent provenir d'une source externe : un laser pulsé pour l'ablation laser pulsé (PLD pour Pulsed Laser Deposition), un faisceau d'ions dans le cas de la pulvérisation par faisceau d'ions. Les particules énergétiques peuvent également être créées au voisinage de la cible, c'est le cas de la pulvérisation cathodique.

Pulvérisation cathodique.

La pulvérisation cathodique^{98,99} est une méthode de synthèse de couches minces PVD par transfert d'atomes d'une cible (matériau à déposer) vers un substrat. Ce transfert est provoqué par un bombardement d'ions provenant d'un plasma créé par l'application d'une tension entre une anode (porte-substrat) et une cathode (cible). L'utilisation de gaz rare comme l'argon permet la création du plasma, l'utilisation de gaz réactif (O₂, N₂) est possible pour modifier la composition du film on parle alors de pulvérisation réactive. Cette technique de dépôt nécessite des conditions de grande pureté, des pompes à vide sont utilisées afin d'obtenir

Chapitre 2

des vides inférieurs à 10^{-7} mbar dans les chambres de dépôts. On distingue 4 étapes principales dans le procédé de pulvérisation cathodique (Figure 2-2a).

- Ionisation du gaz

On impose entre les électrodes une tension de rupture supérieure au seuil d'ionisation du gaz. Lors de l'introduction du gaz, des électrons vont être excités à la surface de la cathode, un courant va être ainsi généré. Ces électrons vont être accélérés par le champ électrique et entrer en collision avec les atomes du gaz conduisant à la création de paires cations + électrons (ionisation du gaz). On peut alors observer un plasma lumineux constitué d'ions et d'électrons (Figure 2-2b).

- Phase de pulvérisation

Une fraction des cations va s'extirper du gaz et être propulsée vers la cathode (cible). En percutant la cible, des particules de celle-ci sont alors éjectées.

- Phase de transfert

Le transfert des particules pulvérisées de la cible s'effectue grâce au champ électrique entre la cathode et l'anode, créé par un générateur de tension continue (DC), principalement dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible. Le dépôt se fait donc d'une manière optimale sur une surface limitée par la taille de la cible et par la distance entre la cible et le substrat.

- Phase de condensation

Les atomes éjectés sont attirés par l'anode et viennent se déposer sur le substrat.

Ce procédé utilisant un générateur de tension continue (DC) ne permet cependant pas de travailler avec des cibles de matériaux isolants ou partiellement conducteurs. En effet, l'apparition d'une charge positive à la surface de la cathode, due à l'accumulation d'ions positifs ne pouvant pas être évacués, finit par stopper le phénomène de pulvérisation. Afin de résoudre ce problème, on utilise un générateur radiofréquence (RF). Un champ électrique alternatif à haute fréquence remplace alors le champ électrique. La tension d'attraction des ions est donc alternative c'est-à-dire que la cible attire alternativement des "ions pulvérisants", puis des électrons qui neutralisent les charges apportées par ces ions. De cette manière, les charges sont éliminées d'une alternance à l'autre, évitant ainsi l'accumulation.

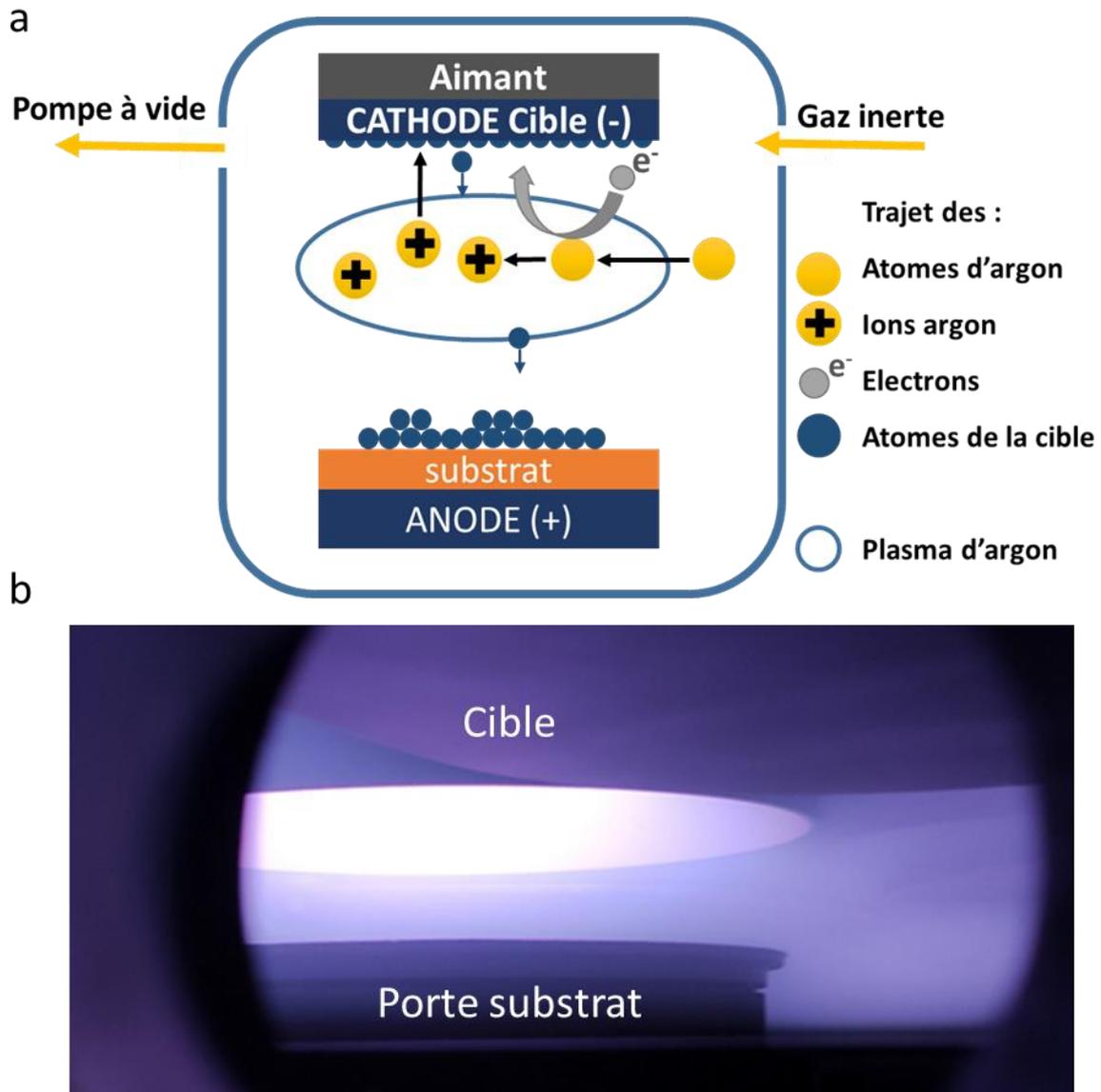


Figure 2-2 : a) schéma du fonctionnement d'une chambre de dépôts par pulvérisation cathodique magnétron. b) photographie d'un dépôt de LMNO prise depuis un hublot du cluster de pulvérisation. On observe le plasma violet créé à proximité de la cible.

Quant au procédé magnétron que nous avons également utilisé dans ce travail^{99,100} (Figure 2-3), il constitue une évolution de la pulvérisation cathodique classique. Dans le cas de l'utilisation d'une cathode magnétron, un champ magnétique est créé par des aimants placés judicieusement sous la cathode (cible de matériaux). Il permet ainsi de confiner les électrons au voisinage de la cathode. Les électrons s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement leur libre parcours moyen et donc les probabilités d'ioniser une molécule de gaz ce qui permet d'accroître le taux d'ionisation du gaz de manière importante et

donc le rendement de dépôt, comparativement à une pulvérisation cathodique conventionnelle. Il permet également de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse ce qui améliore la pureté des revêtements. Cependant nous verrons dans le Chapitre 4 que ce dispositif n'est pas sans influence sur l'homogénéité de nos dépôts.

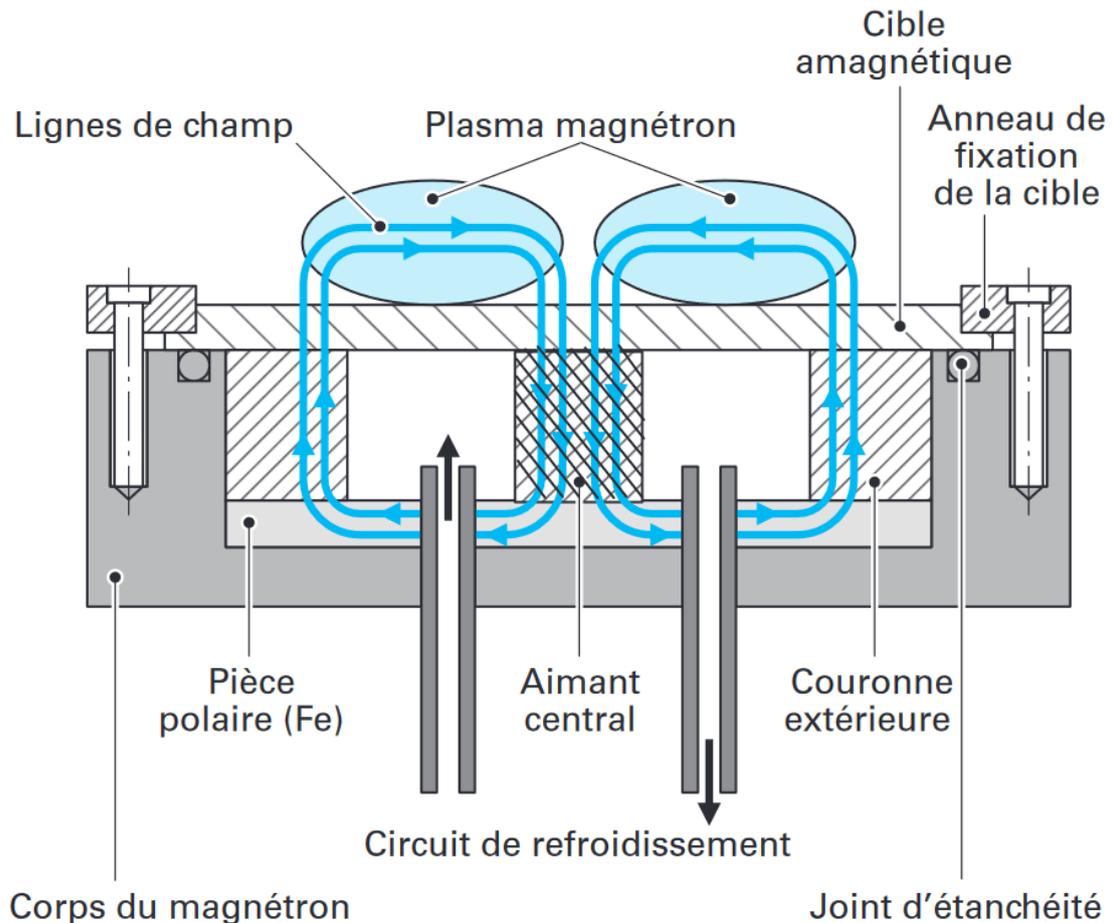


Figure 2-3 : Schéma de fonctionnement d'une cathode magnétron d'après A. Billard et F. Perry¹⁰⁰.

Un bâti Alliance concept CT200 (Figure 2-4) a été utilisé pour la préparation des couches minces par pulvérisation magnétron RF présentée au cours de ce manuscrit, principalement pour les dépôts de LMNO qui ont été réalisés sous argon à l'aide d'une cible en LMNO très pure (99.999%, 10 cm de diamètre, 6mm d'épaisseur) venant de chez TOSHIMA Japan. Cependant suite à des problèmes avec la cible, des dépôts LMNO réalisés avec d'autres cibles LMNO provenant de chez Neyco France ont été expérimentés. L'optimisation des

paramètres de dépôt ainsi que leurs influences sur les dépôts de LMNO, comme la pression dans la chambre, le flux d'argon, ou la température du substrat, avait déjà été largement investigués par Manon Létiche et Maxime Hallot pendant leurs thèses respectives^{8,101-103}.

Comme expliqué précédemment, le sujet de ma thèse était très orienté sur la caractérisation de ces dépôts, cependant les problèmes rencontrés ont d'une part, mis à jour la nécessité de contrôler l'optimisation des paramètres de dépôt, dont l'influence n'est pas constante dans le temps (dégradation de la cible) et d'autre part, les différents changements de cibles ont demandé de nombreux tests permettant l'optimisation des conditions de dépôts de nos couches de LMNO. Le bâti a également été utilisé en fin de thèse pour les premiers tests d'optimisation et de préparation de dépôts TiO₂ réalisés à partir d'une cible de titane métallique sous pulvérisation réactive argon/oxygène.

Le bâti de pulvérisation cathodique que nous avons utilisé est composé de 3 chambres de pulvérisation, d'un sas « primaire » où les échantillons peuvent être insérés par l'utilisateur, ainsi que d'un sas secondaire, équipé d'un robot de transfert permettant la distribution des portes-échantillons dans les différentes chambres de pulvérisation. Lors de ce travail, l'ensemble des dépôts ont été effectués dans la chambre « P2 » à droite sur la Figure 2-4a. Cette chambre est équipée de quatre cathodes magnétron où sont fixées des cibles de 10 cm de diamètre (Figure 2-4b) pouvant être alimentées soit par un générateur DC soit par un générateur RF. Quant à l'échantillon, il peut être placé soit sur un poste froid soit sur un poste chaud permettant le chauffage du substrat jusque 800°C (Figure 2-4b). Ces deux postes sont placés sur une platine mobile permettant la mise en place des portes-substrat en face de la cible désirée.

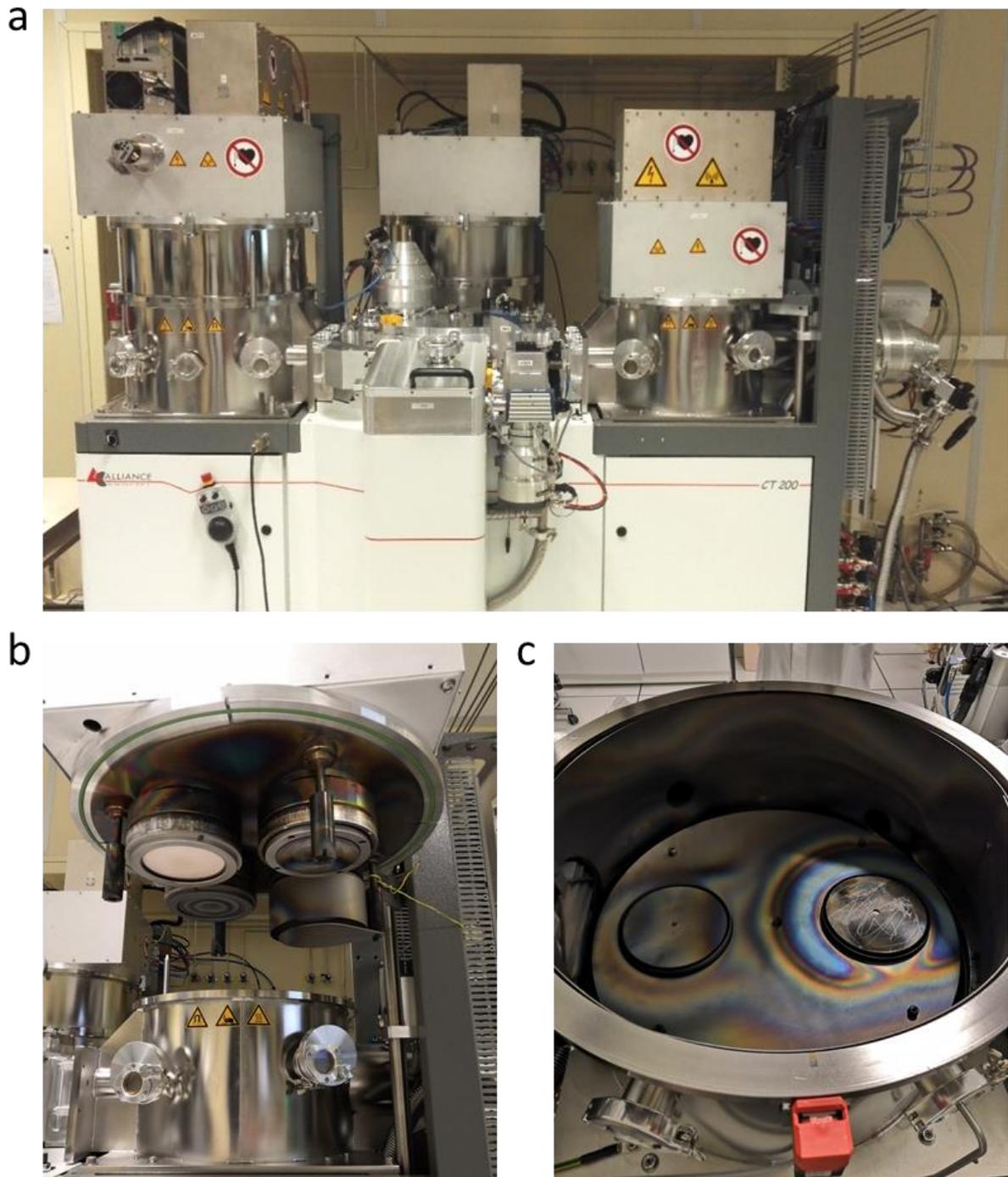


Figure 2-4 : Photo du bâti de pulvérisation cathodique magnétron Alliance concept CT200 de l'IEMN en a. Photos de la chambre P2 ouverte pendant une opération de maintenance, les 4 cibles fixées sont visibles en b, les postes chaud et froid à l'intérieur de la chambre sont visibles en c.

Ces deux techniques que sont l'ALD et la pulvérisation cathodique ont été utilisées conjointement pour la fabrication de nos échantillons. Rappelons que l'objectif du projet ANR CASSIOPE est la fabrication d'une microbatterie lithium ion 3D tout solide. Le dépôt de couches minces conformes sur substrat texturé n'est possible que par l'utilisation de l'ALD, car, rappelons-le, seul l'ALD permet de déposer des couches minces conformes d'épaisseur contrôlées sur des substrats texturés, ce point est illustré dans la Figure 2-5. Cependant, le dépôt ALD des matériaux complexes tel que LMNO nécessite d'être développé. Ma thèse a donc essentiellement concerné la caractérisation des dépôts de matériaux déjà développés précédemment dans l'équipe.

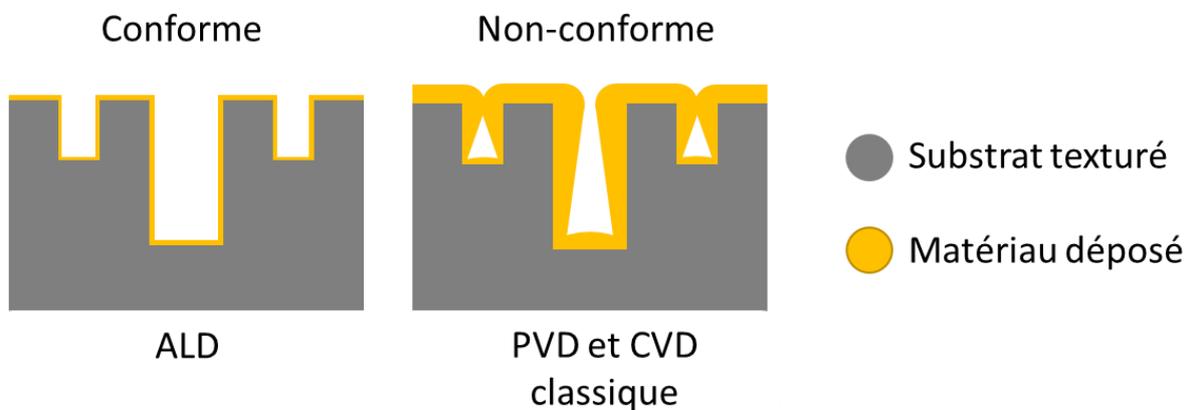


Figure 2-5 : Illustration de la différence entre un dépôt conforme et un dépôt non conforme sur un substrat texturé.

II. Techniques de caractérisation appliquées à nos couches minces

a. Caractérisations morphologiques et structurales

Diverses techniques de caractérisation morphologiques et structurales ont été utilisées au cours de cette thèse. Nous utilisons régulièrement des techniques de routine pour caractériser nos matériaux. Le but de cette partie est de présenter succinctement les techniques de caractérisation couramment utilisées, en donnant l'intérêt et les particularités de ces techniques appliquées à l'étude de nos matériaux en couches minces.

i. Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique est basée sur l'étude des interactions d'un faisceau d'électrons avec la matière.¹⁰⁴ Lorsque l'on irradie la matière avec un faisceau d'électrons, plusieurs interactions sont possibles. Un électron (électron primaire) peut transmettre une partie de son énergie à un électron des couches externes des atomes de la matière, conduisant à son éjection (ionisation) ; on parle alors d'électron secondaire. Les électrons primaires peuvent également interagir avec les noyaux des atomes, cette interaction va modifier la trajectoire des électrons primaires les renvoyant dans une direction proche du faisceau d'origine ; on parle alors d'électrons rétrodiffusés. Ces deux interactions sont les plus étudiées en microscopie électronique (Figure 2-6). Pour l'analyse de nos couches minces, nous privilégions l'analyse des électrons secondaire. Dans notre cas, la microscopie électronique à balayage est utilisée pour apprécier la morphologie/ microstructure en surface et en épaisseurs de nos dépôts. Elle nous permet également d'accéder facilement à l'épaisseur des couches

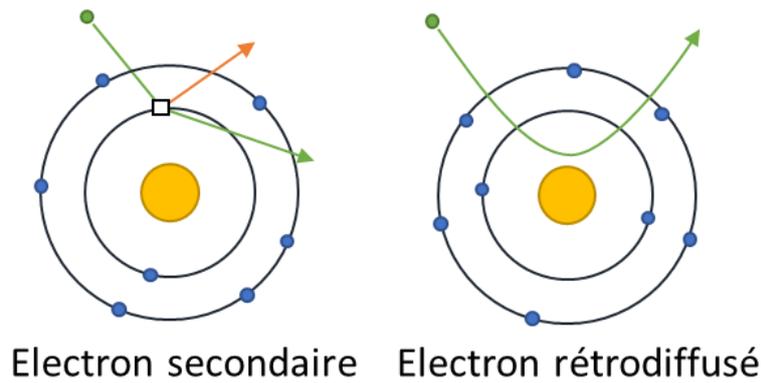


Figure 2-6 : Schéma présentant les interactions entre électrons incidents et matière, à l'échelle de l'atome étudié en microscopie électronique.

En effet, la faible énergie cinétique des électrons secondaires les rend très sensibles aux variations de la surface ce qui permet d'obtenir des informations très détaillées sur la microstructure de nos échantillons. La moindre variation de surface va avoir un impact important sur le nombre d'électrons collecté par le détecteur. La variation de contraste est donc directement reliée aux reliefs de l'échantillon¹⁰⁵. De plus, la faible énergie cinétique des électrons secondaires permet d'en collecter une grande quantité et donc d'obtenir un bon rapport signal/bruit. Les électrons secondaires proviennent d'un faible volume en surface de l'échantillon (profondeur inférieure à 10nm) étant donné que leur énergie cinétique est faible. Ce faible volume sondé permet d'obtenir une grande résolution de 20nm dans notre configuration. Même si les électrons secondaires donnent peu d'information sur les contrastes de phase (contrairement aux électrons rétrodiffusés dont le nombre récolté dépend directement du numéro atomique des atomes), dans le cas de nos couches minces, l'analyse des électrons secondaires nous permet également de visualiser les différentes couches déposées. En effet, la quantité d'électrons secondaires produits dépend directement de la nature du matériau analysé (charge de surface des matériaux semi-isolants et isolants), et il est alors possible de distinguer relativement facilement une couche mince conductrice (collecteurs de courant) d'une couche mince semi-conductrice ou isolante (électrodes, substrat ou couche isolante). En résumé, dans notre cas, l'étude des électrons secondaires nous permet d'obtenir à la fois un contraste de morphologie et un contraste de phase suffisamment important pour distinguer les différents matériaux de nos couches minces.

L'intégralité des caractérisations MEB présentées dans cette thèse a été réalisée à l'aide d'un microscope Zeiss Ultra 55, à une distance de travail d'environ 3mm, et une tension de

travail variant selon les matériaux analysés. L'analyse de nos couches minces par MEB présente l'avantage de ne demander peu ou pas de préparation. Pour une vue de dessus (top-view) il suffit de fixer un échantillon à un porte-échantillon horizontal, tandis que pour une vue en coupe (cross-section), l'échantillon doit être préalablement clivé et fixé sur un porte-échantillon permettant de le maintenir de façon verticale. Il est cependant nécessaire d'effectuer ces analyses sur des échantillons "propres", généralement fraîchement préparés afin d'éviter toute contamination qui pourrait réduire la qualité des images et gêner les analyses. Les échantillons ayant préalablement subi des tests électrochimiques sont nettoyés à l'aide de solvant (propanol, acétone) et séchés.

ii. Spectrométrie par fluorescence des rayons X

La spectrométrie par fluorescence X (XRF) consiste à l'étude de l'émission secondaire de rayons X (fluorescence X) de la matière provoquée par l'irradiation de l'échantillon par des rayons X. Le bombardement d'un matériau par des rayons X peut provoquer l'éjection d'électrons des couches électroniques internes des atomes, les atomes sont alors ionisés, c'est l'effet photoélectrique. L'atome est à présent dans un état instable, dit excité. Le retour vers un état stable (relaxation) est permis par la transition électronique d'un électron d'un niveau plus élevé vers la place vacante laissée par le photoélectron. Cette transition électronique s'accompagne soit par la transmission du surplus d'énergie à un autre électron qui est alors éjecté (électrons Auger), soit par l'émission d'un photon X (Figure 2-7), la fluorescence X, dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux états électroniques. Cette énergie est caractéristique de l'atome analysé. L'énergie de ces transitions étant tabulée pour l'ensemble des atomes, l'étude des spectres de fluorescence X permet d'identifier les espèces présentes dans l'échantillon. Cette technique d'analyse est cependant peu sensible aux éléments légers. En effet les éléments légers produisent préférentiellement des électrons Auger ; de plus les photons X produits sont facilement absorbés, car de faible énergie. Dans le cas de nos matériaux de batterie, la fluorescence X ne permet pas d'obtenir d'informations sur le lithium l'oxygène et le carbone.

Dans notre étude, les analyses par fluorescence X ont été principalement utilisées lors de l'optimisation de la nouvelle cible de LMNO dans le but d'obtenir des informations sur le rapport de la quantité de Mn et Ni dans nos couches minces. Les mesures nous ont permis de mettre en évidence la relation entre compositions Mn/Ni et performances électrochimiques.

Les analyses XRF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie de marque Bruker S2 RANGER permettant l'analyse élémentaire du sodium (Na) à l'uranium (U) dans des échantillons liquides, solides ou poudre. Il est équipé tube de rayon X (anode Pd) d'une puissance maximum de 50 watts et d'un détecteur SDD de haute sensibilité et résolution. Cet appareil n'est pas complètement adapté à la caractérisation de couches minces, mais les tests réalisés pendant ma thèse sur des couches minces de LMNO montrent des résultats utilisables et intéressants notamment concernant l'étude du rapport Mn/Ni dans nos couches minces de LMNO. Des cartographies par micro spectrométrie de fluorescence X ont également été réalisées dans le cadre de l'étude présentée en Chapitre 4 ; les détails concernant le spectromètre utilisé (Bruker Tornado M4) se trouvent dans ce chapitre.

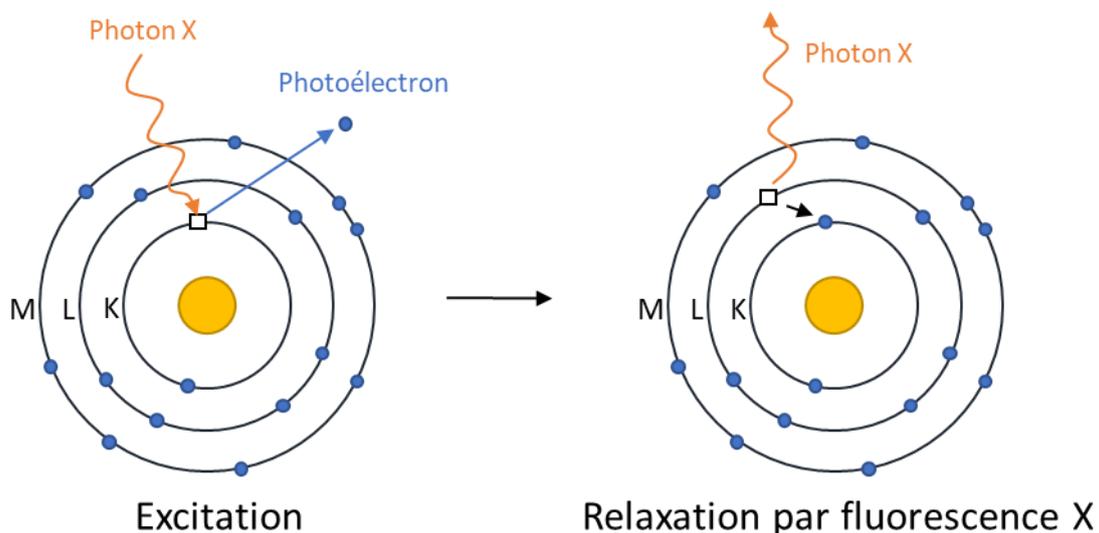


Figure 2-7 : Schéma représentant le mécanisme d'ionisation d'un atome par l'éjection d'un électron des couches électroniques internes (effet photoélectrique) suivi de la relaxation par fluorescence X.

iii. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique couramment employée pour la caractérisation de matériaux solides et de phases cristallines. Comme pour les analyses Raman, l'analyse par DRX repose sur l'étude des interactions d'un faisceau de photons incident avec les atomes de notre échantillon. Cependant, sans le cas de la diffraction X, c'est la diffusion élastique (Rayleigh) des atomes du cristal suite à l'irradiation de celui-ci par un faisceau X qui nous intéresse, plus particulièrement les phénomènes d'interférences entre les rayons X diffusés par tous les atomes de l'échantillon. Lorsque l'on envoie des rayons X sur un échantillon

cristallisé, une partie de ces rayons va être diffusée par les atomes, ces rayons vont rentrer en interférence pouvant être destructive ou constructive. On parle de diffraction quand les phénomènes d'interférence font significativement fluctuer l'intensité diffusée. Pour cela, il est nécessaire de travailler avec un faisceau incident d'une longueur d'onde de l'ordre de grandeur de la distance interatomique, d'où l'utilisation de rayons X.

La matière cristalline est constituée d'atomes, de molécules ou d'ions organisés de façon périodique. L'entière d'un cristal peut alors être décrite par la répétition d'un motif (unité de répétition) dans les trois dimensions de l'espace. Chaque point où est « accroché » le motif est appelé un nœud et l'ensemble des nœuds, le réseau. Le schéma de la Figure 2-8 présente la description d'une structure bidimensionnelle à partir d'un réseau et d'un motif.

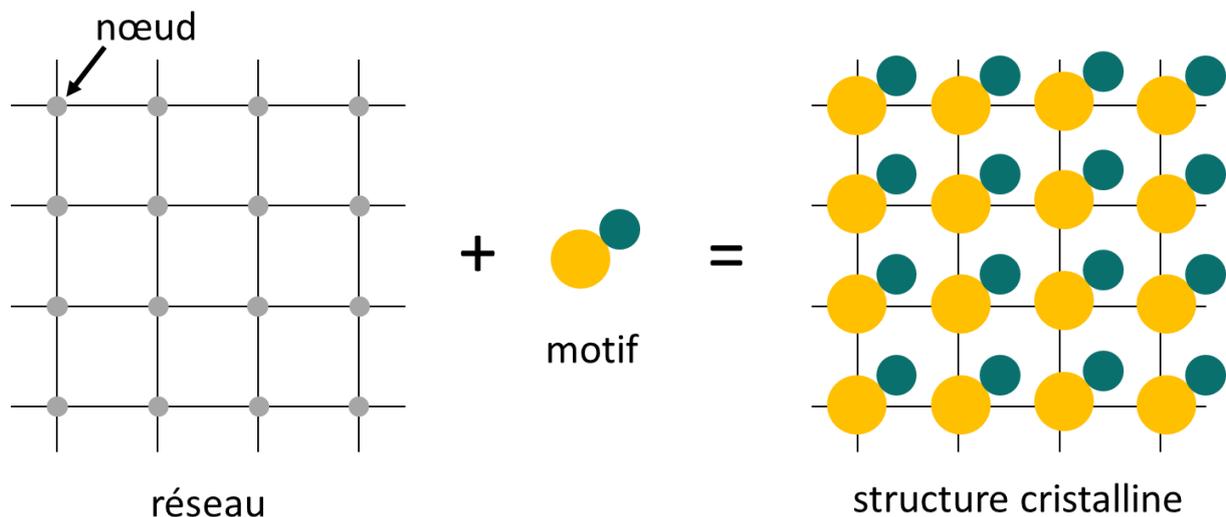


Figure 2-8 : schéma de la description d'une structure cristalline bidimensionnelle à partir d'un réseau et d'un motif.

Cette répartition ordonnée crée différentes familles de plans parallèles et équidistants, passant par les nœuds du réseau, appelés plans réticulaires. Chaque famille de plans est définie par les indices de Miller h, k, l , des entiers relatifs, donnant les informations sur l'équation des plans de la famille en question. Les distances entre ces plans sont constantes et caractéristiques de chaque phase cristalline. L'analyse par DRX met en évidence la distance entre ces plans réticulaires. En effet, pour que les rayons X diffractés par les plans d'une même famille du

crystal rentrent en interférence constructive il faut que la loi de Bragg soit vérifiée : $2d_{(hkl)}\sin(\theta) = n\lambda$. Avec (Figure 2-9) :

- $d_{(hkl)}$ qui correspond à la distance entre deux plans réticulaires
- θ qui correspond à l'angle d'incidence des rayons X sur les atomes
- λ qui correspond à la longueur d'onde du faisceau de rayons X, n est un entier

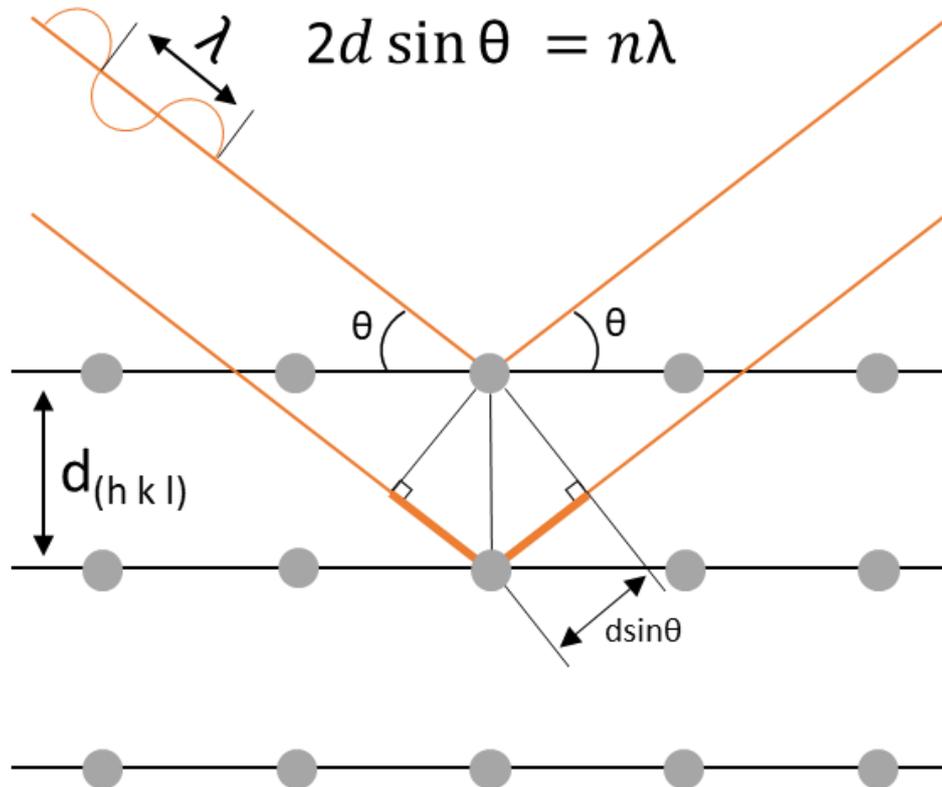


Figure 2-9 : représentation géométrique de la loi de Bragg

La loi de Bragg nous explique géométriquement les conditions nécessaires pour que les rayons X diffractés par les tous les plans d'une même famille entrent en interférence constructive : ils doivent être en phase, donc décalés d'un nombre entier n de λ . Dans ce cas, un pic d'intensité à un angle θ est alors détecté, l'angle de diffraction étant directement relié à la distance interréticulaire. En balayant la plage angulaire, on obtient une série de pics de diffractions correspondant aux familles de plans caractéristiques de la phase étudiée permettant alors l'identification du matériau analysé par comparaison des résultats obtenus avec une banque de données. La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'analyse de

Chapitre 2

matériaux cristallisée sous forme de poudre, monocristaux et couches minces permettant d'obtenir une multitude d'informations sur les phases analysées. La description précédente de la DRX vise à aborder quelques notions qui me semblent importantes, notamment car l'orientation préférentielle, en rapport avec les plans réticulaires et indices de Miller, est abordée au sein de ce manuscrit, mais n'est en aucun cas exhaustive. Pour des informations plus approfondies concernant la théorie et l'utilisation de la diffraction des rayons X je renvoie donc le lecteur vers le livre de Pierre Gravereau¹⁰⁶ et vers un dossier de 4 articles rédigé par N. Capobianco et G. Roisine en 2014, à l'occasion de l'Année Internationale de la Cristallographie sur le site internet de Culture Science Chimie.¹⁰⁷

Les études XRD présentées dans ce manuscrit ont été réalisées avec un diffractomètre de marque Rigaku Smartlab (Figure 2-10) équipé d'une source de rayons X de type anode tournante délivrant une puissance de 9kW (avec une anode en cuivre, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) et d'un détecteur 1D Rigaku DTEX-Ultra 250 à bande de silicium permettant l'acquisition simultanée de 3° . L'un des principaux avantages de ce diffractomètre est sa versatilité. Pour les analyses de routines nous utilisons le diffractomètre en mode réflexion en géométrie focalisante Bragg-Brentano, ou en faisceaux parallèles. La diffraction des rayons X pour l'analyse de nos couches minces met cependant en jeu quelques subtilités et contraintes. La part du substrat (wafer de silicium) est prépondérante sur la quantité de matériaux déposée en couche mince sur celui-ci. Le signal diffracté par le substrat est donc bien plus intense que celui diffracté par les matériaux déposés. De plus le substrat étant du silicium monocristallin (100) l'intensité diffractée sature le détecteur. Dans ce cas, désaligner de 2° le substrat permet d'éviter la saturation du détecteur par l'intensité extrêmement élevée du pic (400) du substrat de silicium monocristallin, à l'angle $2\theta = 69.13^\circ$, et de s'abstraire presque totalement du signal du substrat dans les diffractogrammes obtenus. Lors de nos mesures le substrat est donc systématiquement désaligné. À noter que les couches minces que nous préparons ne sont pas, bien que parfois très orientées, monocristallines (épitaxiées), l'orientation du substrat ne nous prive donc pas du signal diffracté par les matériaux déposés sur celui-ci¹⁰¹.

L'utilisation, en mode réflexion en faisceau parallèle, d'une optique de focalisation (Rigaku CBO-f de type polycapillaire) permettant de condenser toute l'intensité sur un spot de $400 \mu\text{m}$ a été largement utilisée au cours de ma thèse notamment pour les études présentées dans les chapitres 4 et 5. Une présentation détaillée de cette technique fait l'objet d'une partie du chapitre 4.

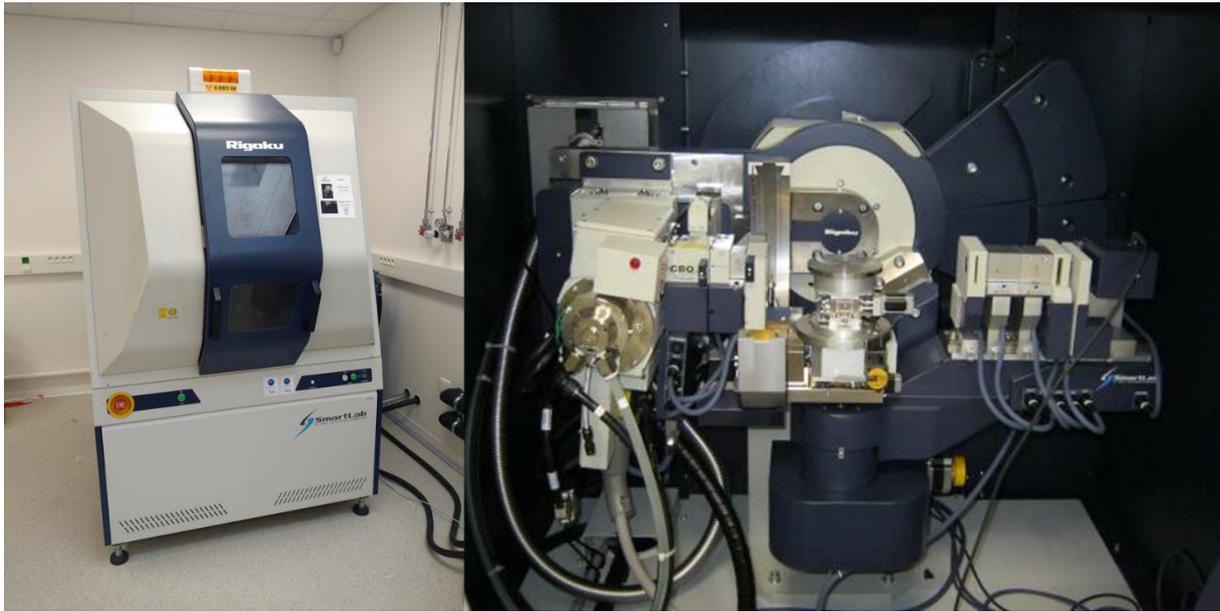


Figure 2-10 : Photo du Rigaku SmartLab de l'institut Chevreul

iv. La spectroscopie Raman appliquée à nos matériaux de batteries.

Les analyses par spectroscopie Raman sont basées sur l'étude de la diffusion Raman mise en évidence pour la première fois par le physicien indien C. V. Raman en 1928¹⁰⁸. L'effet Raman est observé quand une lumière monochromatique (issue d'un laser) entre en interaction avec la matière. Les photons émis par la source peuvent être absorbés par les atomes de l'échantillon puis réémis (diffusion). Parmi les photons diffusés, une grande partie l'est de manière élastique, c'est-à-dire qu'il conserve la même énergie que le photon initial, on parle alors de diffusion Rayleigh. Une infime partie de ces photons (1 photon pour 10 millions) est cependant diffusée de manière inélastique, c'est-à-dire que leur énergie, par rapport aux photons incidents, va être modifiée ; on parle alors de l'effet Raman.¹⁰⁹ C'est l'interaction des photons incidents (ν_0) avec les modes de vibrations du matériau qui engendre cette différence d'énergie. En effet, l'énergie apportée par le photon incident entraîne une hausse du potentiel énergétique de la molécule vers un état virtuel (Figure 2-11). Un photon va alors être diffusé par la matière pour revenir vers un état vibrationnel. En prenant l'exemple d'une molécule quelconque, trois cas sont possibles :

- La molécule est dans son état vibrationnel initial et revient, après absorption du photon incident, vers ce même état, le photon diffusé est alors de même énergie que le photon incident, c'est la diffusion élastique Rayleigh.
- La molécule est dans son état vibrationnel initial et revient, après absorption du photon incident, vers un état vibrationnel excité, le photon diffusé est alors d'énergie plus faible que le photon incident, c'est la diffusion inélastique Raman Stokes ($\nu_{RS} = \nu_0 - \nu_{vib}$).
- La molécule se trouve dans un état vibrationnel excité et revient, après absorption du photon incident, vers son état vibrationnel stable, le photon diffusé possède alors une énergie plus importante que le photon incident, c'est la diffusion inélastique Raman Anti Stokes ($\nu_{RAS} = \nu_0 + \nu_{vib}$).

Ces différents mécanismes entraînent, sur le spectre Raman, l'apparition des raies de diffusion dont les fréquences en nombre d'onde sont exprimées en cm^{-1} . Généralement, le nombre d'onde des raies Raman n'est pas exprimé en valeur absolue, mais est rapporté à la raie excitatrice qui est prise comme origine. Ces valeurs sont directement reliées aux énergies des niveaux de vibration de la molécule. La probabilité que la molécule étudiée soit initialement dans un niveau vibrationnel excité est relativement faible, de ce fait l'intensité des raies de diffusion anti-stock et plus faible que celle des raies Stokes. Les spectres Raman sont donc principalement étudiés dans la région des raies Stokes. Un schéma mettant en évidence les phénomènes de diffusion et le spectre Raman correspondant est présenté en Figure 2-11.

Dans le cadre de nos études, les analyses Raman nous permettent d'obtenir le spectre caractéristique des couches minces préparées. Par comparaison avec la littérature et les bases de données, ces analyses nous permettent obtenir des informations concernant la nature des phases obtenue. De plus, l'analyse Raman s'avère être une technique puissante pour l'étude des matériaux de batteries lithium¹¹⁰. L'intérêt de ces analyses est d'autant plus marqué pour l'étude du LMNO. En effet, contrairement aux analyses DRX, la sensibilité à la symétrie locale de la spectroscopie Raman permet de distinguer les phases spinelles ordonnées des phases spinelles désordonnées (voir Chapitre 5).

Les caractérisations Raman présentées dans cette thèse ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre micro Raman Horiba - Jobin Yvon LabRam HR équipé d'un laser de longueur d'onde 471 nm d'une puissance de 10mW et de filtres permettant de diminuer la puissance du laser afin d'éviter l'échauffement (et l'éventuelle dégradation ou changement de phase) des matériaux analysés. Les analyses Raman présentées dans le chapitre 5 ont été réalisées par nos partenaires ANR de l'ICMPE avec le même modèle de spectromètre équipé d'une source laser

de longueur d'onde de 632.8 nm. La micro spectrométrie Raman permet, grâce au couplage d'un spectromètre Raman et d'un microscope optique, d'analyser des zones d'un très faible volume ($< 1 \mu\text{m}$ de diamètre, $< 10 \mu\text{m}$ de profondeur). La faible profondeur analysée est intéressante dans le cadre d'analyse de couches minces. Cependant, le diamètre de la zone analysé étant très faible comparé à la surface totale de nos échantillons, nous réalisons plusieurs points de mesures afin de nous assurer de la bonne répétabilité/homogénéité des mesures. Un faible diamètre de zone d'analyse s'avère être intéressant dans le cadre d'une étude d'homogénéité (Chapitre 4).

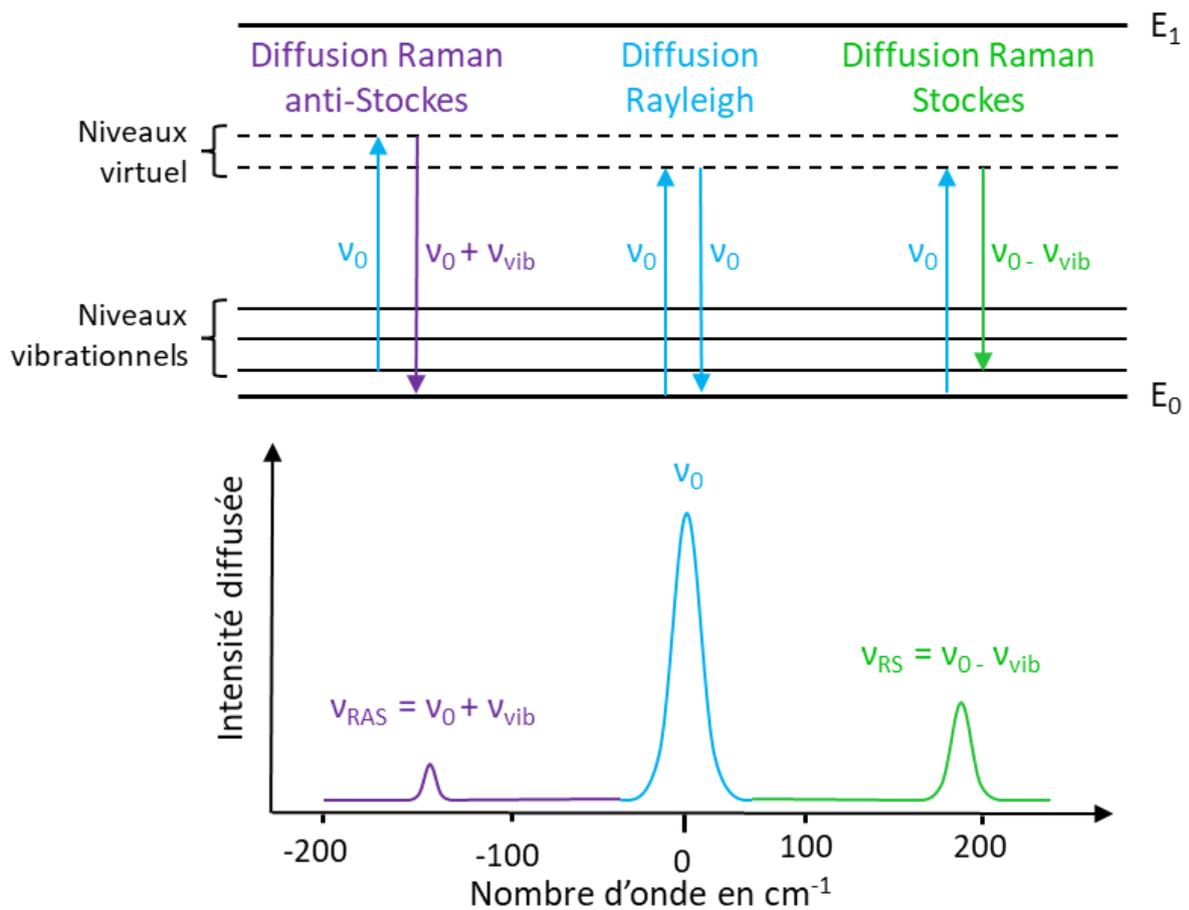


Figure 2-11 : Représentation schématique des différents phénomènes de diffusions de photons suite à l'excitation par une source laser

b. Caractérisations électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques des couches minces sont effectuées à l'aide d'un potentiostat multicanal de marque Biologic VMP3. Le logiciel EC-lab permet de paramétrer les tests ainsi qu'analyser les données récupérées lors des essais. Des cellules électrochimiques de type « flat cell » (Figure 2-12) en téflon sont montées en boîte à gants sous atmosphère inerte (Argon). Ces cellules sont composées de la couche mince à analyser (électrode de travail) ainsi qu'un morceau de lithium métallique jouant le rôle de contre-électrode et d'électrode de travail. L'électrolyte liquide utilisé est réalisé au laboratoire, il est de composition : LiClO_4 (1M) EC:DMC (1 :1). La surface de l'électrode analysée correspond à celle du joint torique utilisé, qui est de 0.442cm^2 . Deux techniques de caractérisation électrochimiques ont été employées pour l'analyse des couches minces, les tests galvanostatiques de charge-décharge ou chrono potentiométrie (CP) et la voltampérométrie cyclique (CV).

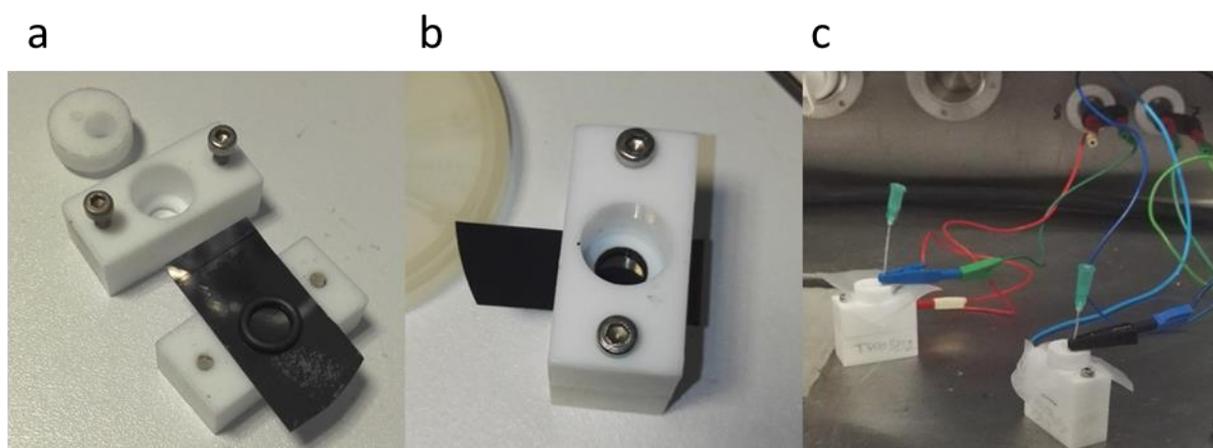


Figure 2-12 : photo d'une flat-cell utilisée pour les tests électrochimiques des électrodes, démontée (a), montée (b), et connectée en boîte à gants (c).

i. Chrono potentiométrie cyclique (CP)

La CP¹¹¹ est une technique électrochimique permettant d'obtenir des informations sur les performances de l'électrode au fils des cycles de charge/décharge. Cette technique consiste à mesurer l'évolution du potentiel E de l'électrode de travail dans un domaine de potentiel borné en fonction du temps lorsqu'on impose un courant i . On va alors imposer un courant i déterminé afin de charger l'électrode jusqu'à atteindre la borne supérieure de potentiel voulu puis un

courant $-i$ afin de décharger l'électrode jusqu'au potentiel minimum souhaité ce qui correspond à un cycle de charge/décharge (fig 10). La plage de potentiel est choisie en fonction du potentiel de travail de l'électrode analysée. Répéter ces cycles permet d'avoir accès aux performances de la batterie au cours du temps. On effectue alors de la chronopotentiométrie cyclique. L'intensité du courant i est déterminée en fonction de la vitesse de cyclage désirée (par exemple une vitesse de 1C correspond à 1h de charge et 1h de décharge, 2C correspond à 30mn pour la charge et 30mn pour la décharge, soit deux fois plus rapide) et par rapport aux caractéristiques de l'échantillon (épaisseur, surface analysée, capacité théorique du matériau). Plus le courant i imposé sera élevé plus le cycle charge/décharge sera rapide. La CP permet alors de déterminer la capacité expérimentale de charge et de décharge de l'électrode analysée et leur évolution en fonction du nombre de cycles effectué.

ii. Voltamétrie cyclique (CV).

La CV¹¹² permet d'étudier le potentiel et la réversibilité des réactions d'oxydo-réduction mises en jeu dans le matériau d'électrode en fonction de la vitesse de balayage de la plage de potentiel choisi. Pour cela, en partant de la valeur initiale du potentiel (OCV) de l'électrode ou de l'accumulateur on vient faire varier linéairement le potentiel dans une plage déterminée tout en mesurant les variations d'intensité du courant électrique. Une fois la valeur de potentiel final atteinte on vient inverser le sens de balayage du potentiel, puis le courant mesuré en fonction du potentiel est alors tracé. Cette technique nous permet, rapidement et simplement, dans un premier temps, de caractériser les propriétés de nos électrodes en couches minces. Elle nous permet de vérifier si les caractéristiques électrochimiques attendues pour nos couches minces sont obtenues, de déterminer la plage de potentiel utile pour nos caractérisations par CP, de vérifier la bonne réversibilité des réactions d'oxydoréduction à différentes vitesses de balayage.

Le profil des courbes en CP et CV est directement lié aux caractéristiques des réactions se déroulant au sein des matériaux d'électrode ; ils peuvent donner de nombreuses informations sur ce qu'il se passe dans le matériau. Le lien entre le profil et les mécanismes de stockage électrochimique seront étudiés dans le chapitre 4

Chapitre 3 : Cartographies des couches minces préparées.

Résumé

Il est important, pour imaginer un potentiel transfert des technologies que nous développons en laboratoire vers l'industrie de la microélectronique, de porter notre attention sur l'homogénéité de nos dispositifs, pas seulement à l'échelle de quelques mm², mais plus largement à l'échelle du wafer.

Le troisième chapitre de ce manuscrit présente ainsi une étude d'homogénéité de nos couches minces LMNO, préparées par pulvérisation cathodique RF magnétron, à l'échelle du wafer, en employant diverses techniques d'analyse (DRX, μ XRD, μ Raman, MEB, μ Fluo...).

Ce chapitre est introduit par une étude réalisée dans le but de compléter les résultats d'expérimentations menées par XPS sur la ligne Antares du synchrotron Soleil sur nos électrodes de LMNO en couches minces. L'intérêt de la microdiffraction des rayons X, une technique d'analyse largement employée pendant mes travaux de thèse notamment pour la cartographie de nos échantillons, y sera également explicitée.

Par la suite, l'étude d'homogénéité de nos électrodes LMNO en couches minces sera présentée. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la cartographie par microdiffraction d'échantillons de taille réduite. Dans un second temps, les cartographies du collecteur de courant ainsi que du matériau électrode LMNO à l'échelle du wafer seront présentées.

Chapitre 3 Cartographies des couches minces préparées.	67
I. Introduction	71
II. Microdiffraction des rayons X avec le diffractomètre Rigaku SmartLab	72
III. Étude d'échantillon de LMNO après cyclage électrochimique par μ XRD ...	74
a. Protocole expérimental	74
b. Résultats et discussion	76
IV. Homogénéité à l'échelle du wafer et cartographie de nos couches minces. ...	80
a. Etude préliminaire, cartographie d'échantillon LMNO de taille réduite....	80
b. Caractérisation du substrat seul par mapping en microDRX.....	84
i. Comparaison Cr/Pt déposé par Evaporation et Pt ALD	85
ii. Étude d'homogénéité par μ XRD des dépôts de Pt EVAP.....	86
c. Cartographie d'un wafer 3 pouces de LMNO	89
V. Conclusion et perspectives de l'étude	104

Chapitre 3 Cartographies des couches minces préparées.

I. Introduction

Les prémices de cette étude ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration sur la ligne de lumière Antares du synchrotron Soleil¹¹³. Ces travaux portent sur l'intérêt du dépôt d'une couche de protection de Li_3PO_4 sur nos couches minces de LMNO. Le but recherché était l'augmentation de la durée de vie de l'électrode en cyclage. Afin de comparer les échantillons LMNO, avec et sans couche de protection, avant et après cyclage, des analyses de composition en surface et en extrême-surface, en utilisant des techniques de pointe disponibles sur un synchrotron, ont été réalisées sur la ligne Antares. Les cartographies, des spectres de photoémission de Li 1s et Mn 3p, réalisées sur des échantillons avant et après cyclage présentées en Figure 3-1 ont mis en évidence des différences de composition entre les zones du matériau non cyclées (pristine) et celles ayant subi différents nombres de cycles électrochimiques. On observe une concentration, en surface, plus importante en lithium et manganèse sur les zones cyclées une et dix fois, en comparaison avec le matériau non cyclé (Figure 3-1 b et c). On observe également une évolution du rapport entre la quantité de manganèse et de lithium (Figure 3-1 c) en fonction du nombre de cycles. Afin de compléter cette étude, nous avons décidé d'analyser nos échantillons par diffraction des rayons X dans le but d'apporter un complément d'informations sur de potentielles dégradations ou modifications de la structure cristalline du LMNO après cyclage.

Comme présenté précédemment dans le chapitre 2, nos caractérisations électrochimiques s'effectuent sur des zones circulaires de 7mm de diamètre dans des cellules en téflon. Sur chaque échantillon découpé dans un wafer de silicium, deux à trois zones de tests peuvent être effectuées. A l'aide de notre configuration classique d'analyse par diffraction X (que ce soit en Bragg Brentano ou en faisceau parallèle), nous analysons une surface d'environ 12mm*2mm en sachant que la taille de la zone irradiée est dépendante de l'angle d'incidence. Les résultats obtenus pour ces mesures correspondent alors à une moyenne de toute la zone irradiée, sans discriminer les zones cyclées des zones brutes de synthèses. Dans notre cas, les échantillons à analyser présentent cependant différentes zones de tailles réduites, proches les unes des autres. Il est donc nécessaire d'irradier sélectivement ces zones afin d'éviter que le

diffractogramme résultant ne soit la moyenne du matériau se trouvant dans la zone étudiée et du matériau se trouvant autour. L'utilisation de la microdiffraction des rayons X (μ XRD) s'est alors révélée particulièrement adaptée pour cette étude.

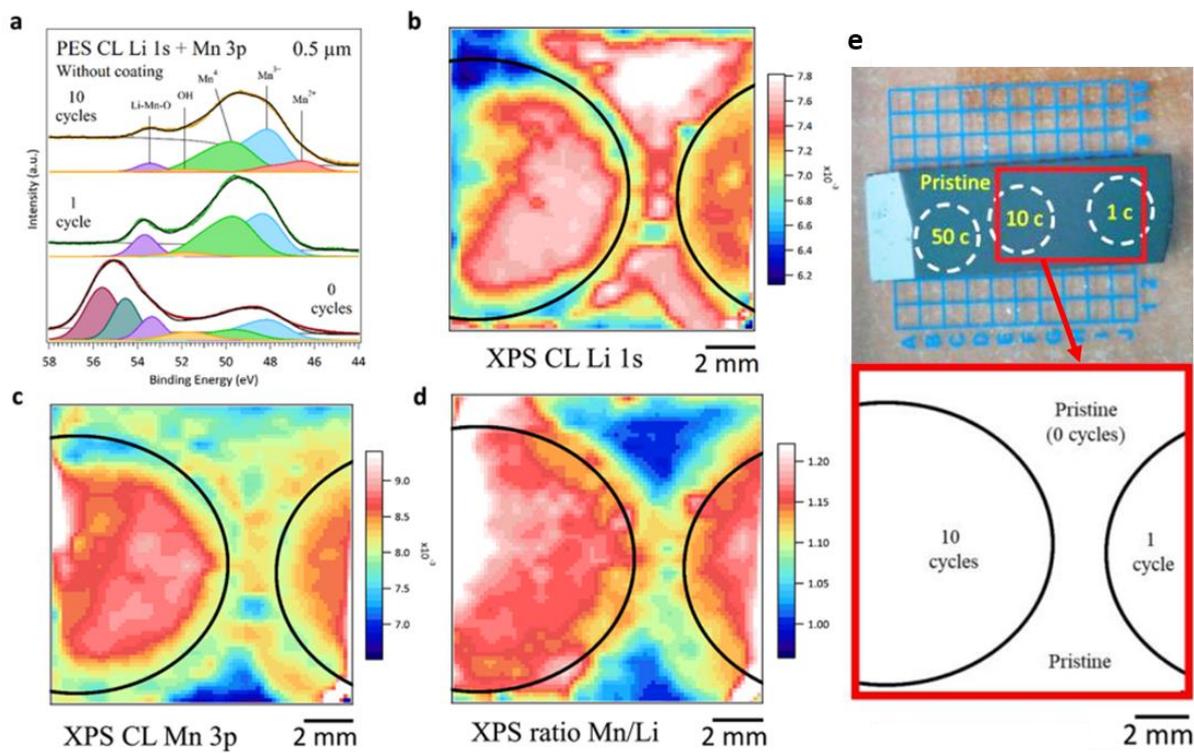


Figure 3-1 : Cartographie chimique d'un film de LNMO de 500 nm d'épaisseur avant cyclage, et après 1 et 10 cycles de charge/décharge à 1C. **a.** Spectres de photoémission complets des niveaux de noyau Li 1s et Mn 3p après 0 cycle, 1 cycle et 10 cycles. **b et d.** Cartographie de l'intensité correspondant aux niveaux de noyau Li 1s et Mn 3p et du rapport entre eux, couvrant les zones pristine et les zones cyclées (entourées en noir). **e.** Photographie de l'échantillon et schéma des zones cartographiées.

II. Microdiffraction des rayons X avec le diffractomètre Rigaku SmartLab

Effectuer des analyses, sur un diffractomètre de laboratoire, précises sur des zones de taille réduite, inférieures au millimètre, demande un appareil équipé d'une source de rayons X puissante et un détecteur performant (haute sensibilité) afin d'obtenir des données exploitables. Deux choix s'offrent alors, l'utilisation d'une machine dédiée pour des analyses de zone micrométrique ou d'un appareil « conventionnel » équipé d'optiques interchangeables, permettant notamment de réduire la taille du faisceau produit par la source. Pour ce faire, la méthode conventionnelle passe par l'utilisation de fentes ou/et de collimateurs afin de réduire la taille du faisceau. Ceci conduit à une perte importante de l'intensité. Dans le cas de couches

Chapitre 3

minces, la quantité de matériaux analysée étant très réduite, il est primordial de garder une intensité de faisceau élevée. Ainsi, l'utilisation de la collimation et de fentes n'est pas une solution optimale pour nos analyses, même si elle présente l'avantage non négligeable de la simplicité et d'un coût associé relativement faible.

Le Rigaku SmartLab de la fédération Chevreul peut être équipé d'un optique polycapillaire¹¹⁴ (Figure 3-2, a et b), CBO-f pour Convergent Beam Optic-focusing, permettant l'analyse d'une zone micrométrique avec, d'après les données du constructeur, une intensité 40 à 50 fois plus importante que l'intensité obtenue dans le cas où le faisceau est collimaté à l'aide de fentes^{115,116}. Cette différence est explicitée par le schéma c de la Figure 3-2. Le CBO-f nous permet donc d'analyser des zones d'environ 400 μ m de diamètre (à noter tout de même que la dimension longitudinale de cette zone va dépendre de l'angle d'incidence, la zone irradiée sera donc plus large aux bas angles mais cependant à minima millimétrique dans les angles qui nous concernent pour ce type de matériau). En complément de cette optique, une caméra optique (grossissement jusqu'à 800x) ainsi qu'une platine XY motorisée (Figure 3-2 ; d, e et f) permet d'identifier les zones de l'échantillon à analyser et de programmer, à l'aide du logiciel constructeur, les ou les points de mesures à effectuer. Cette technique de cartographie en microdiffraction a été généreusement employée tout au long de mon travail de thèse afin d'effectuer des mesures sur nos échantillons avant/après cyclage et/ou pour évaluer l'homogénéité de nos dépôts de couches minces ; les résultats obtenus par cette approche seront présentés au sein de ce chapitre. La μ XRD a également été utilisée dans le cadre des analyses combinées XRD/Raman de notre matériau de cathode (réalisée en collaboration avec l'ICMPE), et fera l'objet du prochain chapitre.

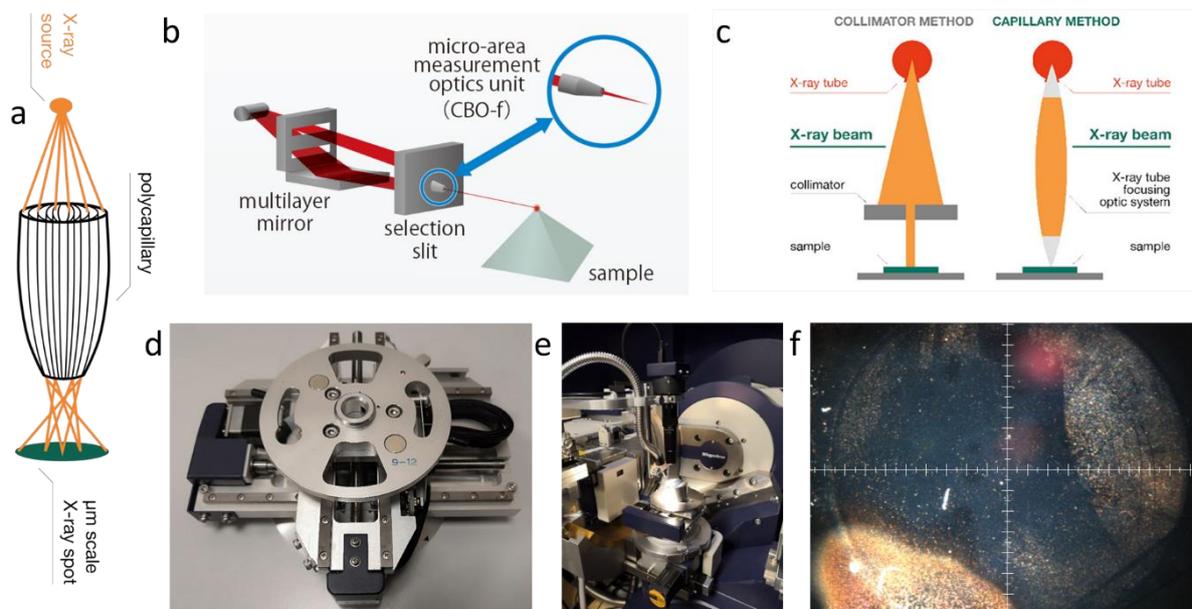


Figure 3-2 : **a.** Schéma de principe d'une optique polycapillaire. **b.** Schéma du système optique Rigaku utilisé pour la μ XRD. **c.** Schéma illustrant la différence entre la méthode par collimation et la méthode par focalisation capillaire pour réduire la taille du faisceau de rayons X. **d.** Porte échantillon motorisé adapté au Rigaku SmartLab permettant un débattement en X et Y de 10cm. **e.** Caméra optique permettant la sélection des zones à analyser par μ XRD. **f.** Photo d'une zone d'un échantillon de LMNO réalisé avec la caméra.

III. Étude d'échantillon de LMNO après cyclage électrochimique par μ XRD

a. Protocole expérimental

L'étude par μ XRD de nos couches minces de LMNO déposées par pulvérisation cathodique magnétron (PCM) a été réalisée afin d'analyser et comprendre les éventuels changements structuraux au sein du matériau après un certain nombre de cycles électrochimiques. Pour cela, une série d'échantillons de différentes épaisseurs a été préalablement préparée, la liste des échantillons LMNO ainsi que leurs principales caractéristiques sont présentées en Tableau 3-1. À titre d'exemple une photo de l'échantillon S4 est présentée en Figure 3-3 a. Les mesures d'épaisseur par MEB sont également présentées en Figure 3-4 a.

Tableau 3-1 : Conditions de préparation et caractéristiques des échantillons LMNO analysés

Échantillons	S1	S2	S3	S4
Paramètres de dépôts	T_{dépôt} = 600 °C/ P_{dépôt} = 2,5·10⁻² mbar/ T_{recuit} = 700 °C/ t_{recuit} = 120 min			
Épaisseurs	50nm	150nm	450nm	450nm
Zones analysées	Pristine 1 cycle 10 cycles 50 cycles	Pristine 1 cycle 10 cycles 50 cycles	Pristine 50cycles	Pristine 1cycles 10cycles 50cycles

Dans un premier temps, on effectue, à 1C, des cyclages galvanostatiques plus ou moins nombreux (1, 10 ou 50 cycles électrochimiques) sur différentes zones des échantillons de LMNO entre X et Y V vs Li/Li+. On collecte ensuite les diffractogrammes par μ XRD dans chacune des zones cyclées. Des points d'analyses sont également effectués hors des zones cyclées afin d'obtenir les diffractogrammes du matériau pristine, permettant la comparaison avant/après cyclage. La Figure 3-3 b présente schématiquement les positions types des points analysés sur une zone de cyclage. L'intérêt d'acquérir plusieurs points d'analyse dans une même zone nous permet de vérifier à la fois l'homogénéité de la zone et, si les diffractogrammes sont identiques, d'accumuler les diffractogrammes afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Les diffractogrammes collectés sont ensuite traités, normalisés par rapport au pic de diffraction (111) du platine, considéré comme invariant entre les différentes mesures, servant alors de référence. On peut ainsi constater les différences éventuelles entre les diffractogrammes des différentes zones.

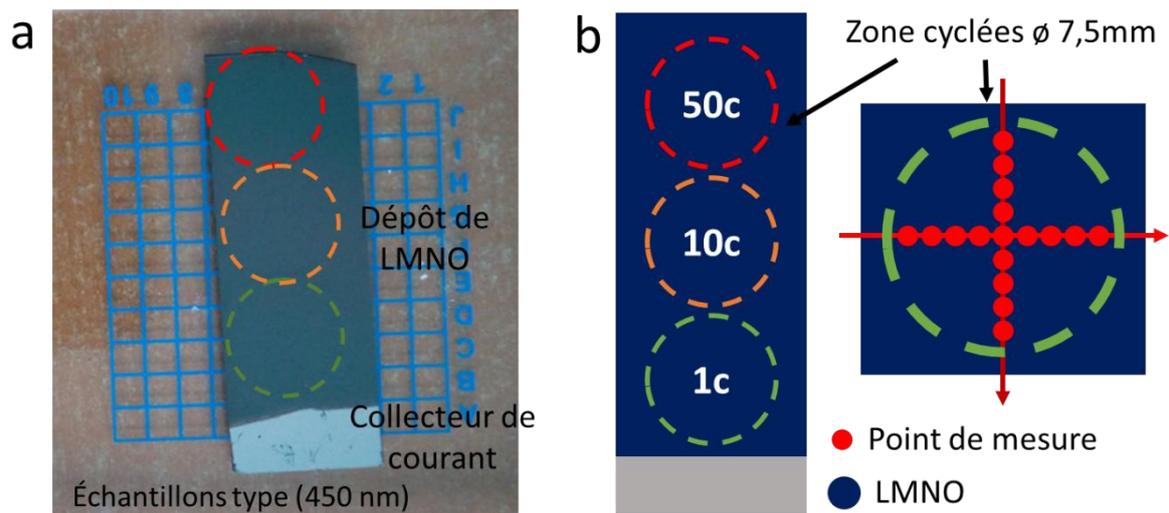


Figure 3-3 : **a.** Photo et description de l'échantillon de 450nm (S4) avec les zones du LMNO cyclée 1, 10 et 50 fois, **b** schéma correspondant avec les différentes zones cyclées ainsi que les points d'analyses effectués par zone.

b. Résultats et discussion

Concernant l'échantillon S1, on observe la diminution de l'intensité du pic (111) du LMNO par rapport à l'intensité du platine en fonction du nombre de cycles effectués sur l'échantillon (Figure 3-4 b). Plus le nombre de cycles est grand moins l'intensité du pic (111) LMNO, normalisée par rapport au platine, est importante. Cette diminution est également particulièrement visible pour le pic (222), plan cristallographique de la même famille que celui de la (111). La même tendance à une perte d'intensité est visible pour les autres pics, mais plus difficilement quantifiable, étant donné que les couches très fines du LMNO sont fortement orientées selon le plan (111). Cette diminution peut être expliquée par la dégradation du matériau lors des cycles, soit par une perte de matière par dissolution dans l'électrolyte liquide ou par une amorphisation partielle de notre matériau. Les caractérisations effectuées par MEB, en vue de dessus, des différentes zones cyclées de l'échantillon S4 (Figure 3-5) mettent en évidence l'apparition de fissures en surface des échantillons cyclés, d'autant plus prononcées que le nombre de cycle est élevé. Ces fissures, ouvrant une fenêtre sur le substrat, contribuent à la diminution d'intensité des pics de diffractions du LMNO relativement à l'intensité des pics du platine. Ces constatations ont également été faites lors des mesures XPS sur ligne Antares du synchrotron soleil. En effet, on constate l'apparition des pics Pt 4f lors de l'analyse spectrale des états d'oxydation du nickel sur des échantillons ayant subi un certain nombre de cycles

(Figure 3-4 c), en adéquation avec l'apparition des fissures observées par MEB. De la même façon, plus le matériau a été cyclé longtemps plus l'intensité des pics du Pt est élevée (i.e plus les fissures deviennent importantes).

Sur les diffractogrammes de l'échantillon de S3 cyclé 50 fois, on remarque l'apparition de 5 pics aux angles $2\theta = 16.2, 22.4, 27.4, 28.8, 30.1$ (Figure 3-4 d). Ces pics étant d'intensité très faible (notez l'échelle logarithmique utilisée), il est nécessaire d'effectuer l'accumulation des 17 diffractogrammes collectés dans la même zone (Figure 3-4 d) afin de les « faire sortir » du bruit de fond. L'indexation de ces pics (Figure 3-4 e) met en évidence la présence, en très faible quantité, d'une phase organométallique lithiée (LiCOOH PDF 00-011-0826). Ce genre de composé entre typiquement dans la composition de la SEI (Solid Electrolyte Interface) se formant en surface de l'électrode lors de la réduction électrochimique du solvant et du sel d'électrolyte^{117,118}. Afin de s'assurer que cette phase ne soit pas résultante de l'évaporation de reste d'électrolyte en surface de l'échantillon, une expérimentation simple a été effectuée en laissant s'évaporer une goutte d'électrolyte en surface d'un échantillon. L'analyse du composé résultant a simplement montré la présence de cristaux de sel d'électrolyte LiClO_4 cristallisé (Figure 3-4 f) Cette phase dérivée de la décomposition de l'électrolyte, semble donc indiquer la formation d'une SEI en surface de l'électrode.

L'analyse μXRD des échantillons S2 et S4 ne révèle pas de différence notable entre les zones cyclées et les matériaux pristine, les diffractogrammes étant semblables. Notons cependant que les échantillons étant plus épais, la contribution d'une fissuration ou d'une faible perte de matériau par dissolution sera moins évidente à observer que pour l'échantillon S1 de faible épaisseur. En effet, les rapports d'épaisseurs entre les échantillons S1/S2 et S1/S4 étant respectivement de 3 et 8, en admettant que la surface de contact électrode/électrolyte et que la perte de matériau reste les mêmes, le phénomène observé pour S1 serait alors atténué pour les couches, plus épaisses, S2 et S4. Il est également tout à fait probable que la fissuration observée par MEB soit relativement superficielle, ce qui atténuerait davantage l'impact du phénomène sur les mesures.

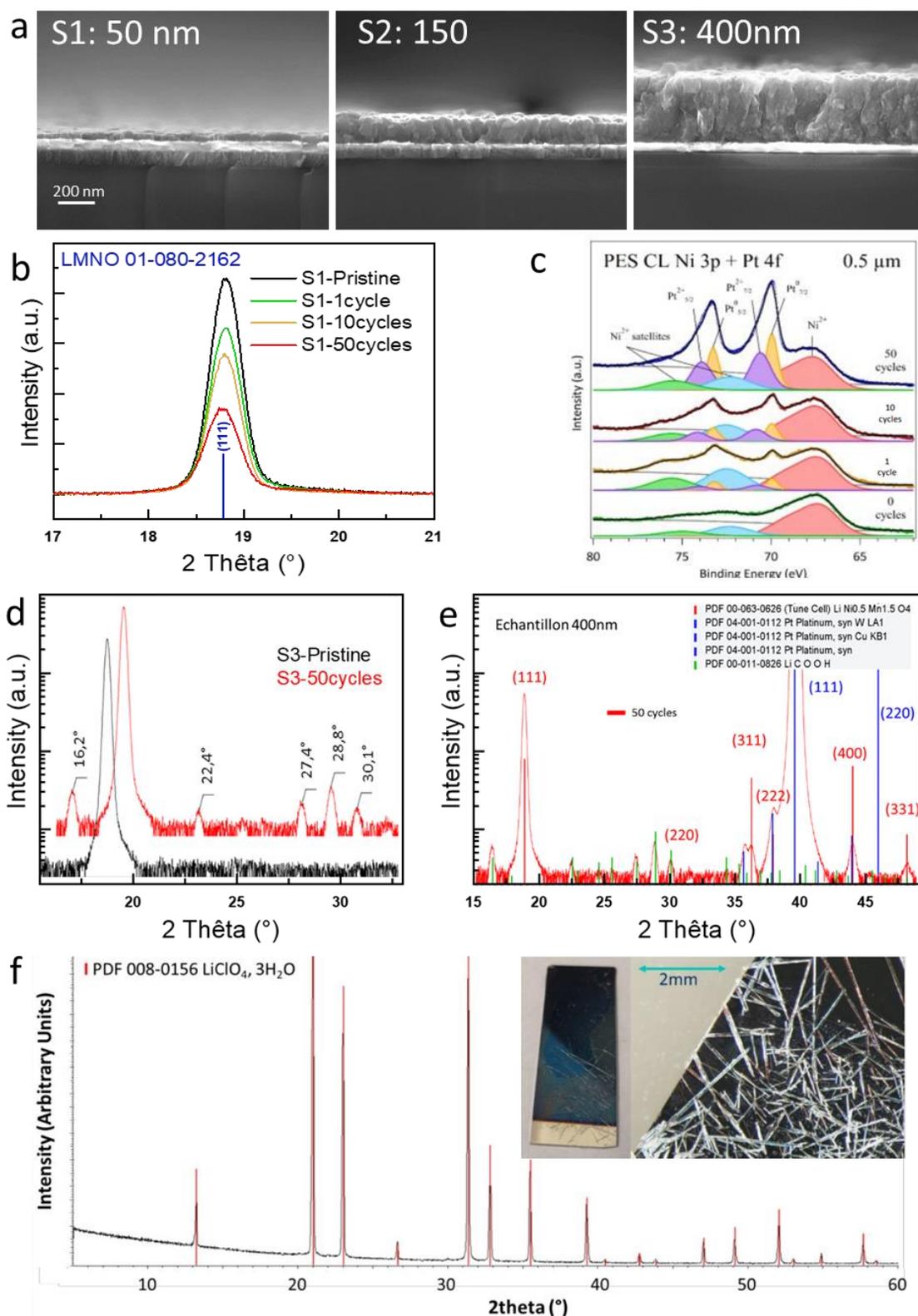


Figure 3-4 : *a.* Caractérisation MEB en cross-section des échantillons S1, S2 et S3. *b.* diffractogrammes du pic (111) du LMNO mesuré sur les zones pristine et cyclées de l'échantillon S1. *c.* Analyses PES d'un échantillon de LMNO pristine et cyclé 1, 10 et 50 fois. *d.* Comparaison des diffractogrammes des zones pristine et cyclée 50 fois de l'échantillon S3 avec, en *e.*, l'identification des phases présentes. *f.* Analyse DRX et images optiques de l'électrolyte liquide cristallisé LiClO_4 sur la surface du film LNMO.

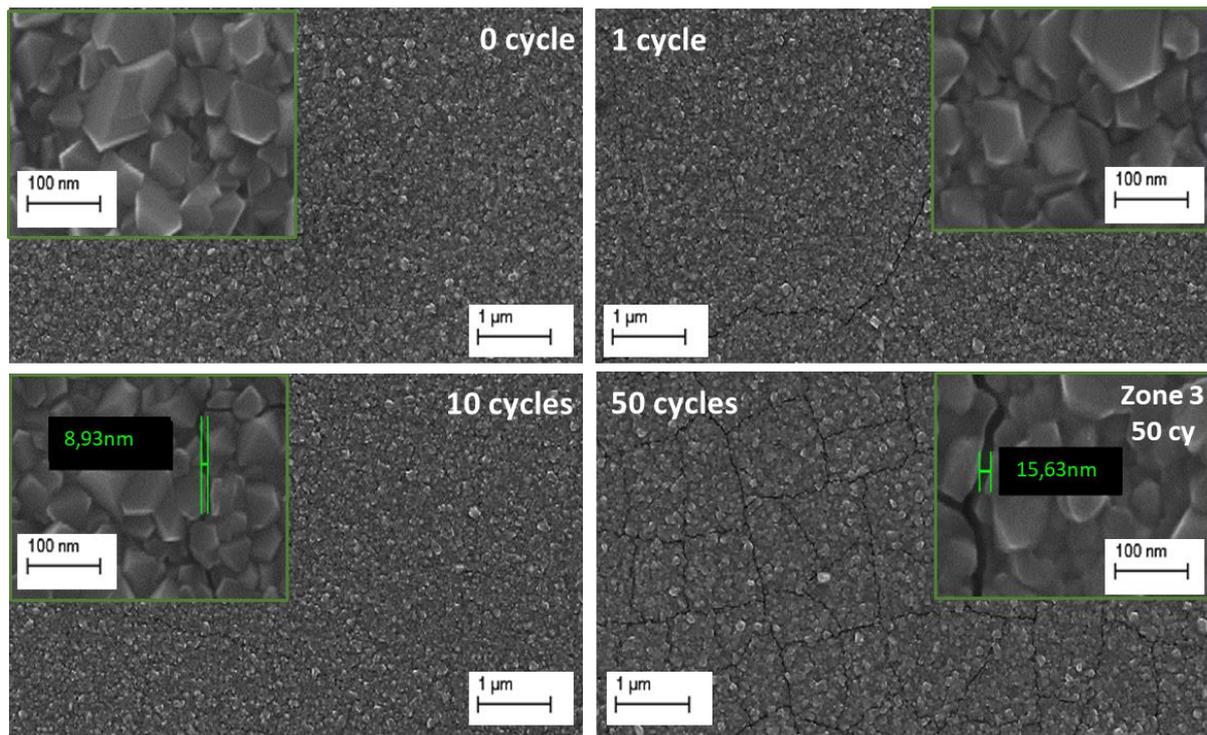


Figure 3-5 : Caractérisation par MEB en vue de dessus, des zones pristinés, cyclée 1 fois, 10 fois et 50 fois de l'échantillon S4. Pour chaque caractérisation un plan large et serré est présenté ainsi que la largeur mesurée des fissures présentes.

Cette première étude nous a permis de nous familiariser avec les mesures par μ XRD, de montrer l'intérêt de l'utilisation de cette technique ainsi que ses limites. Au cours de ces analyses, nous avons constaté des variations notables d'intensité des pics de LMNO entre des diffractogrammes issus des analyses effectuées sur les zones pristinés d'un même échantillon, alors que l'on s'attend bien évidemment à obtenir des diffractogrammes identiques. Ces singularités nous ont conduits à mettre en doute l'homogénéité de nos dépôts de couches minces de LMNO, ce qui fera l'objet de notre prochaine étude. Cette première étude nous a également permis d'obtenir des résultats intéressants et complémentaires à l'étude effectuée sur la ligne de lumière ANTARES.

IV. Homogénéité à l'échelle du wafer et cartographie de nos couches minces.

Comme évoqué dans l'introduction, les performances électrochimiques de nos couches minces de LMNO dépendent fortement de la structure du matériau (comme le niveau d'ordre des cations Mn-Ni^{8,119}), de l'orientation cristalline de la couche mince¹⁰³ et/ou de l'épaisseur. En microélectronique la fabrication de dispositifs¹²⁰, des micro batteries dans notre cas, se fait par batch sur des wafers de silicium, comme illustré en Figure 3-6 par une photo (a) d'un wafer et en (b) les plans destinés à la fabrication de masque pour la préparation de nos micro batteries. Des dépôts hétérogènes conduiraient à des distributions de propriétés et des performances inégales entre chaque micro dispositif fabriqué, variant selon la position sur le wafer. Il est donc important d'explorer l'homogénéité de nos dépôts à l'échelle du wafer.

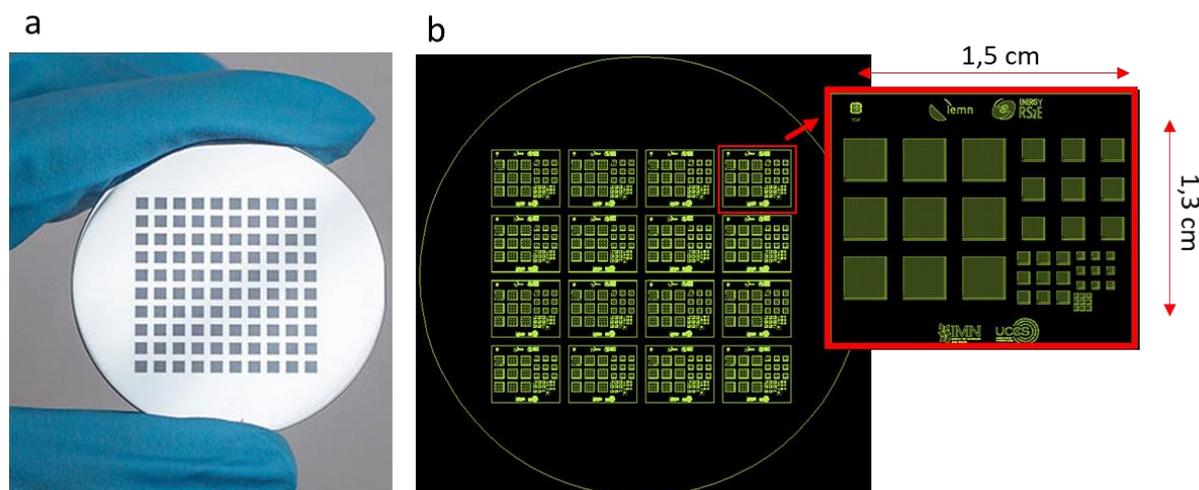


Figure 3-6 : **a.** photo de microdispositifs fabriqués sur un wafer de silicium. **b.** plan de masque destiné à la fabrication de nos microbatteries (NB: sur ce masque destiné à notre développement, plusieurs tailles de dispositifs sont gravés).

a. Etude préliminaire, cartographie d'échantillon LMNO de taille réduite

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude préliminaire afin d'explorer l'homogénéité des couches minces LMNO sur deux échantillons de taille habituellement utilisée pour nos caractérisations de routine, soit environ 10 mm par 35 mm. Les conditions de préparation des échantillons sont présentées dans le Tableau 3-2. Lors du dépôt de LMNO, l'échantillon A était placé au centre du porte-échantillons, l'échantillon B quant à lui était placé sur le bord droit du porte-échantillons. Sur chaque échantillon, 15 mesures par μ XRD ont été

Chapitre 3

effectuées avec une résolution spatiale de 4mm en X et 5 mm en Y. Ces informations sont schématisées dans la Figure 3-7 a. Les mesures μ XRD sont effectuées à au moins 1 mm du bord de l'échantillon afin d'éviter tout signal pouvant provenir de la platine XY. La Figure 3-7 b présente les diffractogrammes mesurés sur la platine, sur l'échantillon et un diffractogramme mesuré sur l'échantillon mais, trop proche de la platine XY. On observe alors sur ce dernier un pic de diffraction provenant de la platine XY ainsi qu'une baisse d'intensité du signal provenant de l'échantillon.

Tableau 3-2 Conditions de préparation et caractéristiques des échantillons LMNO analysés

Échantillon	Nature du substrat	T dépôt, °C	P dépôt, mbar	t dépôt, mn	Puissance en Watt	T recuit, °C	t recuit, en mn	Épaisseur, nm
A	CrPt	700	2,5	60	100	700	120	220
B	Cr Pt	700	2,5	60	100	700	120	220

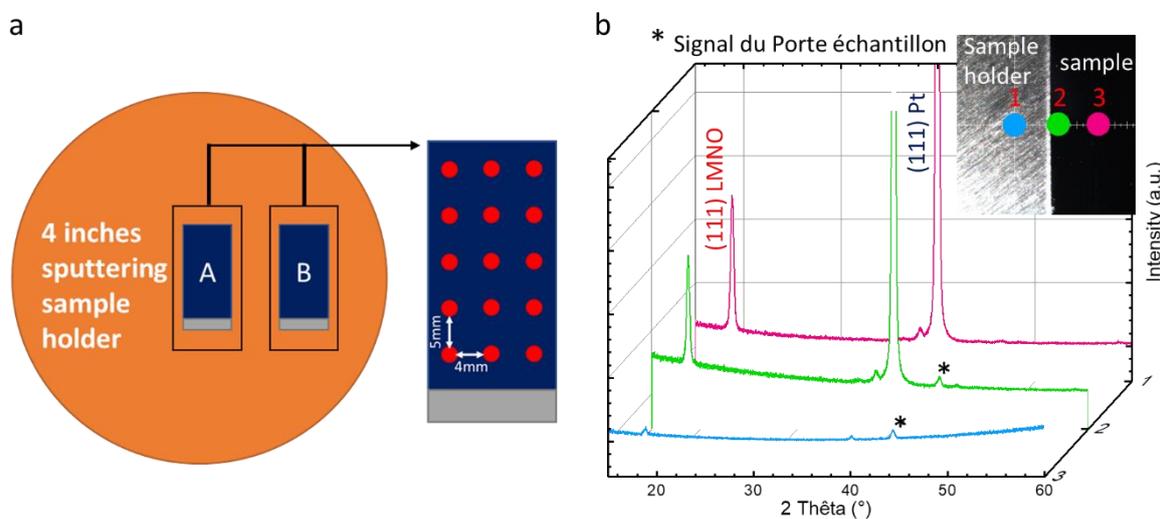


Figure 3-7; **a.** Schéma présentant la position des échantillons sur le porte substrat lors du dépôt de LMNO. **b.** diffractogrammes d'une mesure effectuée: 1) sur la platine XY en acier, 2) sur le bord de l'échantillon, 3) à 2 millimètres du bord de l'échantillon.

La Figure 3-8 présente les résultats obtenus pour les deux échantillons. Pour chaque échantillon, une vue en cascade des diffractogrammes (normalisés sur l'intensité du pic 111 du platine) est présentée ainsi qu'une cartographie de l'intensité intégrée du pic 111 du LMNO en fonction de la position sur l'échantillon. Ces cartographies permettent de visualiser aisément des différences d'intensité des pics du LMNO en fonction de la position sur l'échantillon.

Concernant l'échantillon A (Figure 3-8 a et b), on remarque une variation d'intensité du pic (111) du LMNO du centre du bord droit vers le bord gauche. La différence maximale d'intensité intégrée étant d'environ 15% entre l'intensité la plus élevée, mesurée pour le point 13 de coordonnées (4 ; 0) et l'intensité la plus basse, mesurée pour le point 5 de coordonnées (10 ; -4).

L'échantillon B présente également des différences d'intensité en fonction de la position sur l'échantillon, mais cette fois si beaucoup plus marquées. L'intensité du pic décroît du bord droit en haut de l'échantillon vers le bord gauche en bas de l'échantillon. On trouve une différence d'intensité intégrée d'environ 55% entre l'intensité la plus élevée, mesurée pour le point 10 de coordonnées (0 ; 10) et l'intensité la plus faible, mesurée pour le point 11 de coordonnées (4 ; -10).

Ces résultats préliminaires montrent donc des différences d'intensité notables pour le pic 111 du LMNO, sur des échantillons "de petite taille" (en comparaison avec la surface totale de dépôts possible sur un wafer complet de 3 pouces). Ces différences sont visibles aussi bien pour l'échantillon positionné au centre du porte-substrat que pour un échantillon positionné sur le bord pendant le dépôt ; elles sont cependant plus marquées sur ce dernier. Il est généralement admis que l'épaisseur d'un dépôt effectué par PVD n'est pas homogène sur toute la surface, et qu'elle décroît du centre vers les bords du wafer. Pour les dépôts réalisés sur wafer de 3 pouces, on constate généralement un gradient d'épaisseur de l'ordre de 15% entre le bord et le centre d'un dépôt¹²¹. Ce gradient d'épaisseur, dû à la technique de dépôt employée pourrait expliquer ses différences d'intensité en fonction de la position de l'échantillon. Cependant, les différences d'intensités intégrées sur l'échantillon B sont trop importantes pour être justifiées seulement par un gradient d'épaisseur. De plus, comme montré précédemment lors de la thèse de M. Létiche¹⁰¹, les échantillons étudiés étant de faibles épaisseurs, ils présentent une forte orientation selon le plan 111 du LMNO et il y a peu d'informations sur les autres familles de

plan. Il est donc nécessaire d'effectuer ces analyses sur des couches plus épaisses afin d'accéder aux autres pics du LMNO.

g

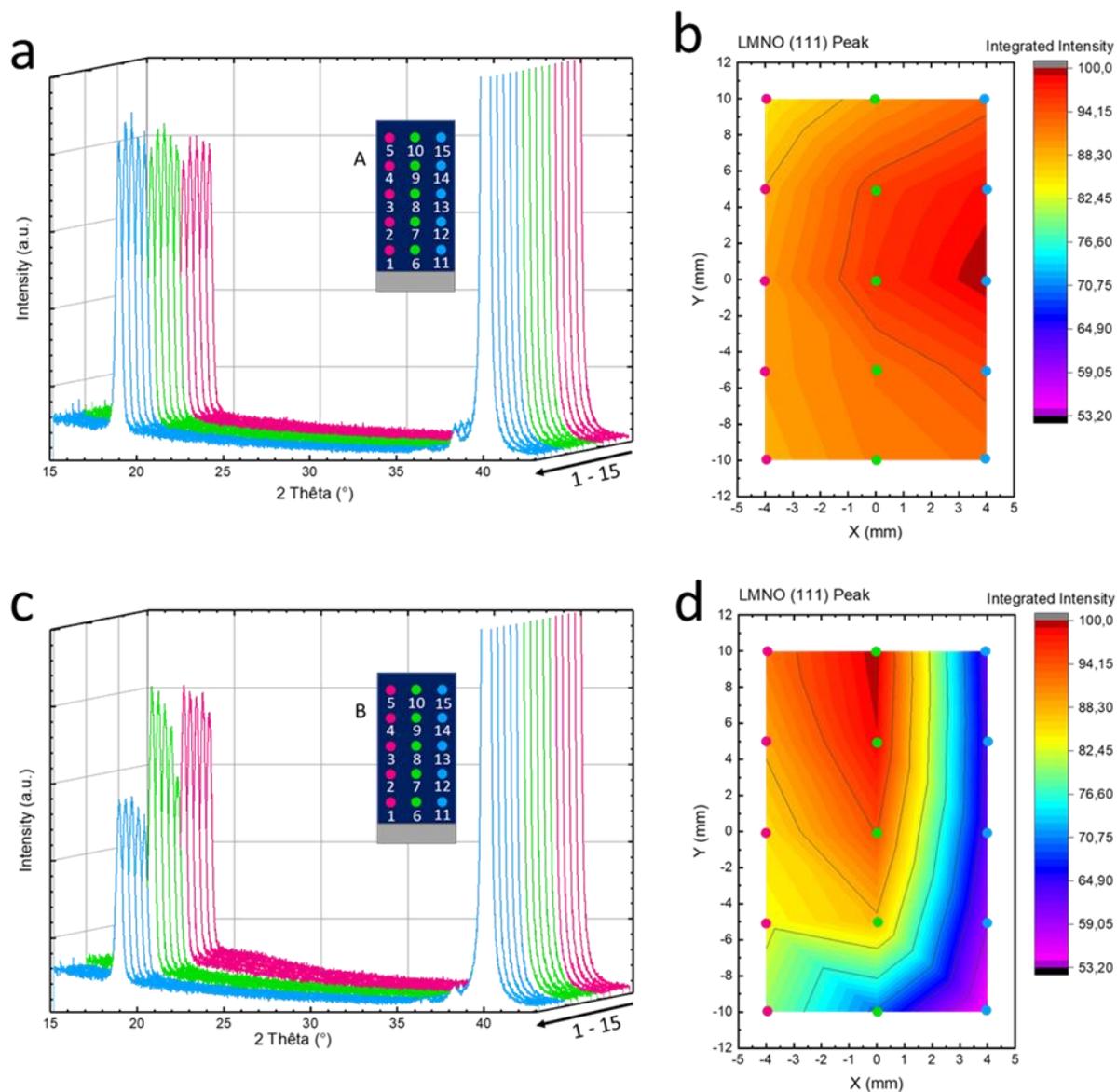


Figure 3-8: **a.** Vue en cascade des diffractogrammes mesurés sur l'échantillon A, au centre de bati de dépôt. **b.** cartographie de l'intensité intégrée du pic 111 du LMNO en fonction de la position de la mesure. **c.** Vue en cascade des diffractogrammes mesurés sur l'échantillon B, au bord du bâti. **d.** cartographie de l'intensité intégrée du pic 111 du LMNO en fonction de la position de la mesure.

Cette première étude préliminaire sur des "petits" échantillons nous a permis de nous familiariser à l'utilisation de la μ XRD pour la cartographie de nos couches minces tout en confirmant nos doutes sur l'homogénéité des échantillons de LMNO. Cependant, avant de caractériser l'homogénéité de nos matériaux d'électrode, il semble dans un premier temps important d'obtenir des informations concernant l'homogénéité du substrat utilisé. En effet nous utilisons généralement le platine métallique Pt comme référence pour nos diverses caractérisations DRX, mais si celui-ci n'est pas homogène à l'échelle du wafer, la normalisation va influencer les résultats obtenus pour le matériau d'électrode et pourrait donc biaiser notre interprétation. Nous étudierons donc dans la prochaine partie les caractéristiques et l'homogénéité de notre collecteur de courant, avant de s'intéresser à notre matériau d'intérêt.

b. Caractérisation du substrat seul par mapping en microDRX

Nous utilisons couramment deux types de collecteurs de courant métalliques pour la fabrication de nos microbatteries Li-ion selon la topologie du micro-dispositif (planaire ou 3D). Une 1^{ère} couche isolante en Al_2O_3 est déposée (~ 100 nm) par ALD sur nos substrats quelque soit la topologie de microbatteries Li-ion étudiée. La technique de dépôt du métal va être différente selon la configuration de la microbatterie. Ainsi, un dépôt de platine préparé par ALD est nécessaire pour les dépôts sur substrat texturé (microbatteries 3D). Nous l'utilisons également pour les dépôts de faible épaisseur ne présentant pas de contrainte mécanique élevée. Dans le cas d'un dépôt sur substrat planaire, le collecteur métallique est composé d'une couche d'accroche de 3nm de chrome suivi par une couche 50nm de platine, le tout déposé par évaporation thermique (EVAP). Ce collecteur Cr/Pt est utilisé pour le dépôt de couches avec de fortes contraintes mécaniques, entre autres pour le LMNO déposé par pulvérisation magnétron. La diffusion du Cr permet en effet de renforcer l'adhérence entre l' Al_2O_3 et le Pt. Dans cette partie à venir, nous allons étudier par μ XRD l'homogénéité de nos dépôts ainsi que la différence de structure entre ces 2 substrats Si / Al_2O_3 / Pt ou Si / Al_2O_3 / Cr / Pt. Pour cela, deux échantillons différents ont été préparés, à savoir deux wafers de Si de 3 pouces de diamètre sur lesquels on est venu déposer par ALD une couche d'alumine Al_2O_3 de 80nm suivie par une couche de Pt ALD de 30nm pour l'un et par une couche 3nm de chrome suivi par 50 nm de Pt par EVAP sur l'autre échantillon. L'alumine déposée dans les conditions utilisées pour ces dépôts n'étant pas cristalline, ne peut pas être étudiée par XRD, et la couche de chrome est

quant à elle en trop faible épaisseur pour être visible à côté du platine présentant une signature proche en diffraction.

i. Comparaison Cr/Pt déposé par Evaporation et Pt ALD

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la différence structurale entre les deux types de Pt. On s'attend en effet à un dépôt plus homogène et orienté pour les dépôts effectués par ALD que pour les dépôts effectués par évaporation thermique.

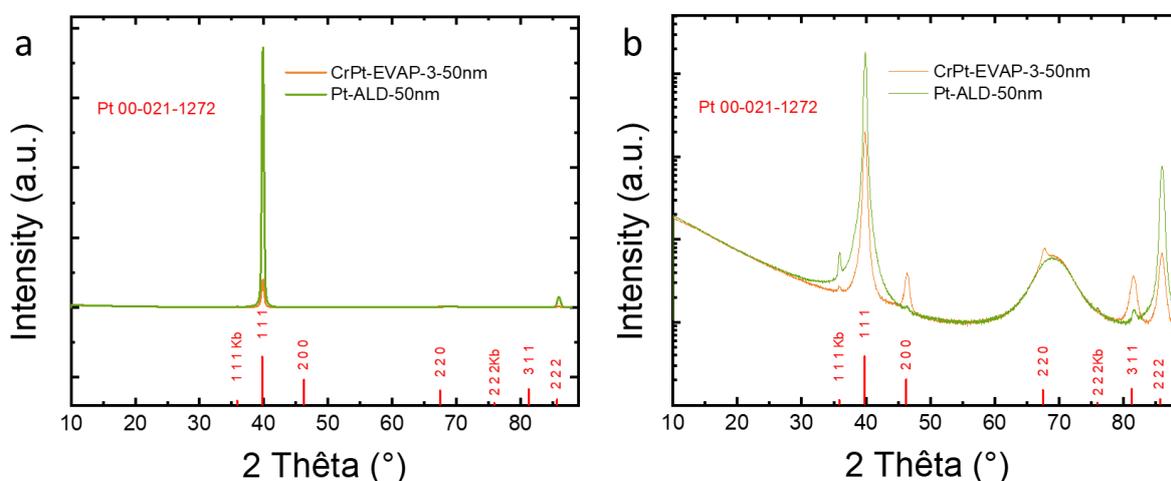


Figure 3-9 : Comparaisons des diffractogrammes du substrat CrPt-EVAP et Pt-ALD en échelle linéaire **a.** et en échelle logarithmique **b.**

Les mesures RX effectuées sur les différents substrats sont présentées en Figure 3-9. Sur cette figure, le diffractogramme où l'intensité est tracée sur une échelle linéaire (Figure 3-9 a), met en évidence une très grande différence d'intensité des pics du Pt entre les deux substrats : on trouve un facteur 9 entre l'intensité intégrée du pic 111 du platine déposé par ALD et celui déposé par EVAP. On remarque également que les deux substrats sont très orientés selon le plan 111. Sur le diffractogramme (Figure 3-9 b), où l'intensité est tracée en échelle logarithmique, permettant de faire ressortir les pics de faible intensité, on observe une plus grande intensité pour les pics n'appartenant pas à la famille de plans (111) pour le Pt EVAP comparé au Pt ALD, cette orientation plus marquée pour le Pt ALD explique la différence d'intensité pour les pics (111) et (222).

D'après la fiche PDF 00-004-0802, pour un échantillon polycristallin de platine idéal, c'est-à-dire sans aucun effet d'orientation préférentielle, l'intensité relative au pic (111) des pics (200) et (311) représente respectivement 53% et 33%. On trouve respectivement pour nos

couches minces de platine ALD 0,01% et 0,03%, 1,6% et 2,4% pour le dépôt réalisé par évaporation thermique !!

Les deux méthodes de préparation de notre substrat de platine présentent des avantages et des inconvénients pour le traitement des mesures RX. Le platine EVAP présente une orientation préférentielle moins forte, l'intensité du pic 111 est donc plus faible ce qui facilite l'observation des pics de diffraction du matériau d'électrode se trouvant proche de ce pic. Il présente cependant plus de pics de diffraction ce qui peut complexifier la compréhension des diffractogrammes.

Le platine ALD présente une orientation préférentielle très forte, on observe donc moins de pics sur les diffractogrammes simplifiant leur compréhension, cependant l'intensité du pic 111 est alors très forte, ce qui va compliquer l'analyse des pics se trouvant dans le pied du pic.

En conclusion, ces résultats montrent que le choix du Pt, fait en fonction des caractéristiques du matériau déposé par la suite, peut également avoir une influence sur les mesures par XRD. Il est donc important de tenir compte de la nature du substrat en prévision des études qui vont être effectuées par la suite. Il est également connu dans la littérature que le substrat a une influence primordiale sur la croissance des couches minces¹²², par exemple pour la croissance de films minces épitaxiés¹²³ où il existe une relation « intime » entre la couche et le substrat. Nos couches minces ne sont pas épitaxiées à proprement parler. Cependant, elles peuvent montrer des orientations préférentielles très fortes, et il est donc intéressant de vérifier l'influence du mode de dépôt Pt, évaporation ou ALD sur la croissance de nos couches minces.

ii. Étude d'homogénéité par μ XRD des dépôts de Pt EVAP

Pour cette étude, sur un wafer entier, une série de 90 mesures par μ XRD a été effectuée sur une ligne (une symétrie radiale étant plus que probable pour un échantillon bien centré dans le bâti, une seule ligne est suffisante pour mettre en évidence des différences), avec une résolution spatiale de 0.8mm en Y (voir schéma Figure 3-10 a). Nous nous intéresserons ici exclusivement dans ce manuscrit aux résultats obtenus pour le dépôt de Cr/Pt EVAP car j'ai travaillé en priorité sur les dépôts de LMNO sur substrat planaire dans le cadre de ma thèse et du projet ANR CASSIOPE.

Les diffractogrammes résultant des 90 points de mesures μ XRD sont présentés en haut de la Figure 3-10 b ; en dessous on trouve les diffractogrammes présentés en vue 2D permettant

Chapitre 3

de visualiser les différences d'intensité en fonction de la position de la mesure sur le wafer. Les vues 2D ont été tracées avec une échelle d'intensité différente afin de visualiser, pour la première, en haut, le pic 111 de forte intensité et pour la deuxième les pics de plus faible intensité. Les intensités de chaque pic ont également été intégrées pour chaque diffractogramme et leurs évolutions en fonction de la position de la zone d'analyse tracées dans les graphiques présentés en Figure 3-10 c.

On constate aisément une évolution des intensités des pics du platine en fonction de la position sur le wafer. De plus cette évolution est différente selon le pic considéré. En effet, les pics (111) et (222), appartenant à la même famille de plan, montrent une augmentation de l'intensité quand on se déplace du centre du wafer vers le bord. Quant à lui, le pic (200) montre une évolution inverse, c'est-à-dire une intensité qui cette fois-ci diminue du centre vers le bord. Enfin, le pic 311, ne semble pas évoluer de manière significative.

Ces évolutions mettent donc en lumière des différences d'orientation préférentielle des couches mince de CrPt EVAP en fonction de la position d'analyse. Afin de comprendre l'origine de ces différences d'intensité, qui pourraient également être dues à des différences d'épaisseur plutôt que des effets d'orientation préférentielle, l'homogénéité en épaisseur des dépôts CrPt a également été explorée. Pour cela, un wafer de 3pouces été découpé en 8 parties après le dépôt et 8 mesures d'épaisseurs au MEB de la couches CrPt ont été réalisées en cross-section. Les résultats présentés en Figure 3-11 montrent une bonne homogénéité avec une épaisseur constante mesurée le long de la tranche, à savoir 55nm.

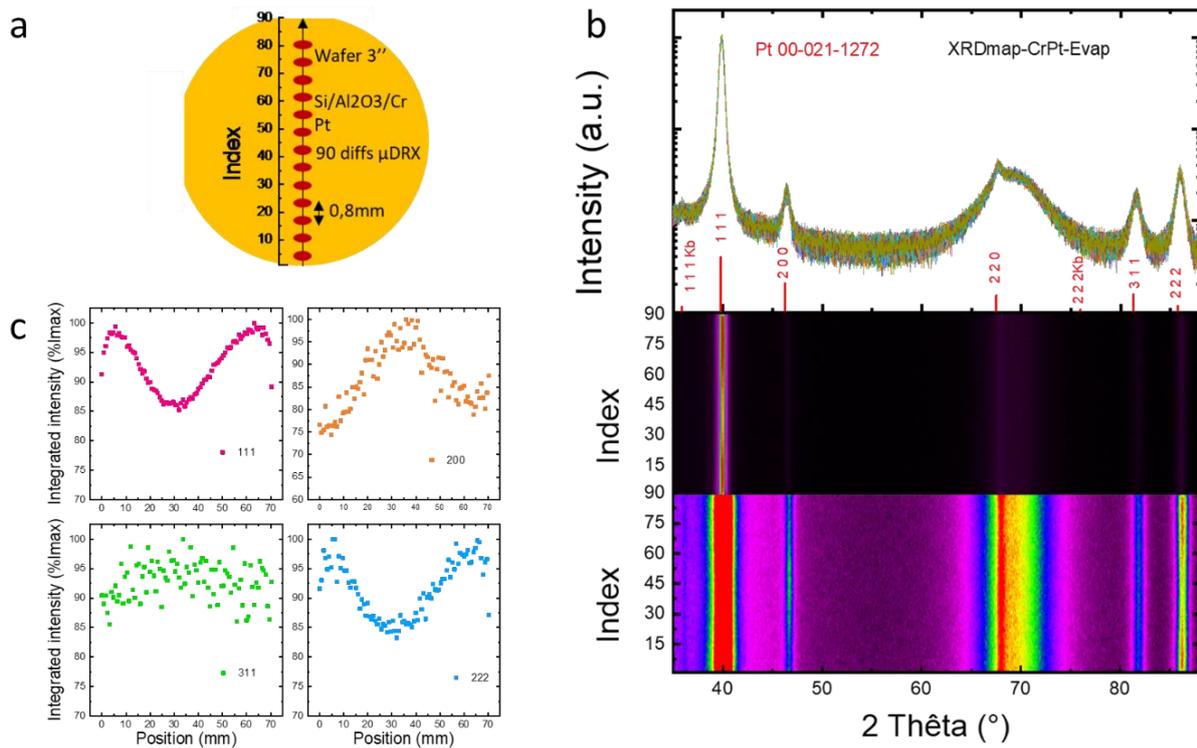


Figure 3-10 : *a.* schéma des conditions de mesures. *b.* diffractogrammes résultant des mesures réalisées sur substrat CrPt-EVAP en vue 1D et en vue 2D à deux échelles d'intensités différentes. *c.* Intensité intégrée des pics de diffractions 111, 200, 311 et 222 du platine tracés en fonction de la position de la mesure sur le wafer.

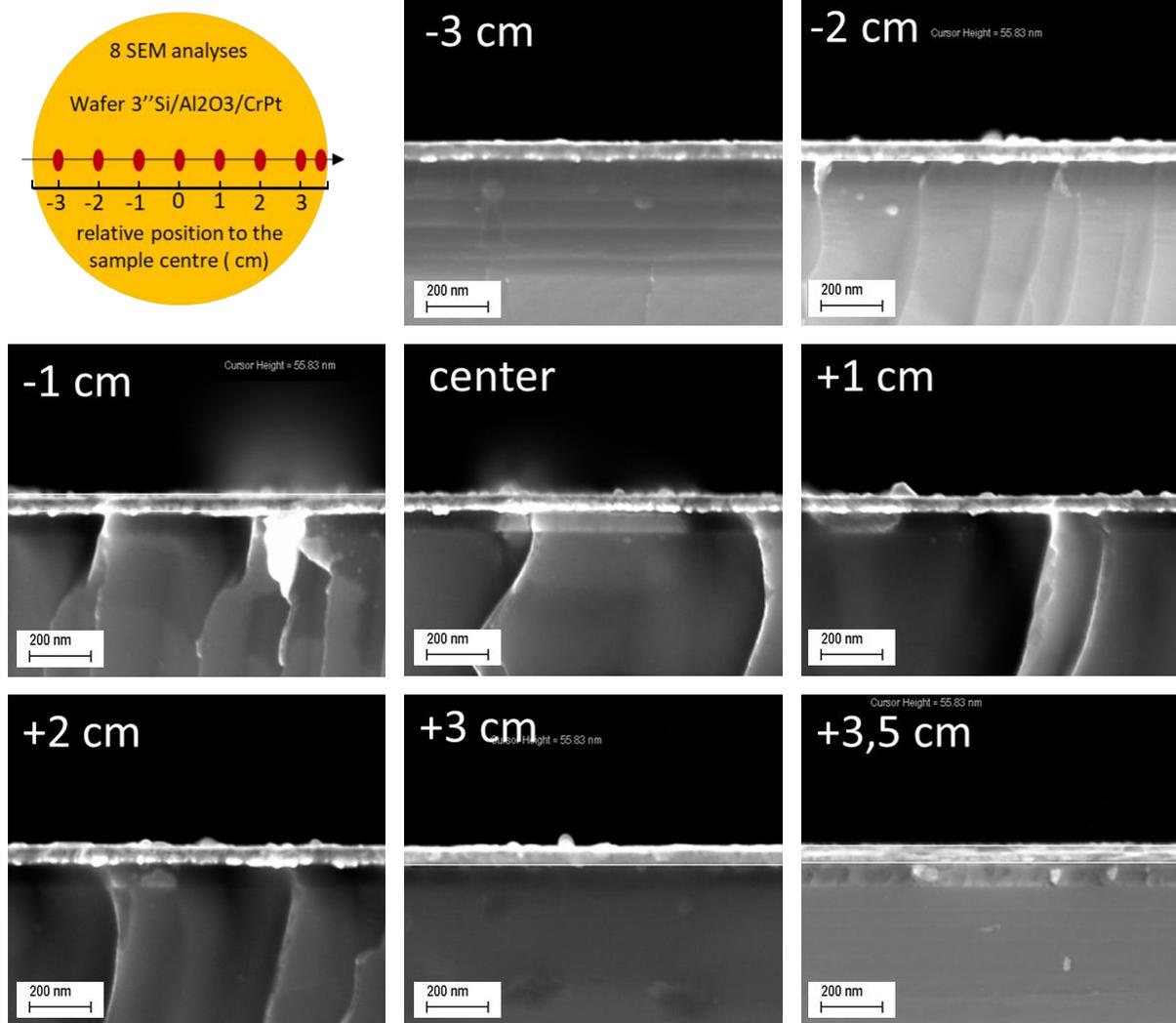


Figure 3-11 Caractérisation par MEB de l'épaisseur du collecteur de courant CrPt Evap déposé sur un wafer 3 pouces en fonction de la position relative au centre de l'échantillon. Les mesures montrent que le dépôt est homogène en épaisseur.

c. Cartographie d'un wafer 3 pouces de LMNO

Après cette étude préliminaire du dépôt de notre collecteur de courant, qui n'est pas particulièrement limitant dans nos dispositifs (sauf pour l'éventuel effet induit sur les dépôts suivants...), dans le but d'enrichir les résultats des premiers tests de cartographies sur nos couches minces de LMNO, nous avons réalisé une cartographie complète par μ XRD d'un wafer Si/Al₂O₃/CrPt 3 pouces sur lequel a été déposé une couche d'environ 1 μ m de LMNO. Pour cela, près de 300 points de mesures ont été effectués sur la totalité du wafer avec une résolution spatiale de 3.8mm en X et Y. Les conditions de mesures sont représentées dans le schéma de la

Figure 3-12. Pour chaque diffractogramme mesuré, l'intensité de chaque pic de diffraction du LMNO est intégrée puis tracée en fonction des coordonnées de la position mesurée.

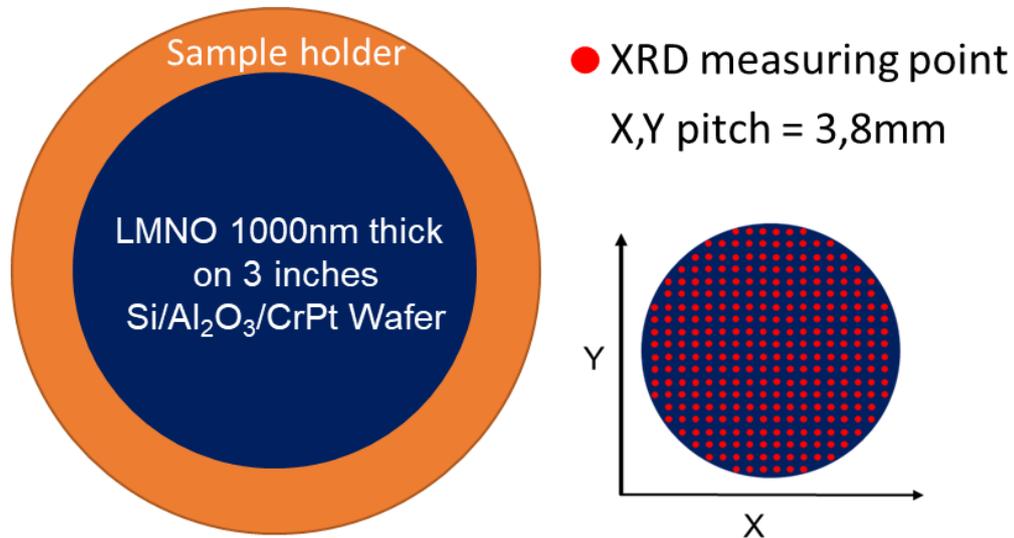


Figure 3-12 : Conditions de mesures pour la cartographie par μ XRD du wafer complet de LMNO

On obtient alors des cartographies en 3D ou en 2D comme présentées en Figure 3-13 a et b pour le pic (111) du LMNO. Sur le diffractogramme de cet échantillon, présenté en Figure 3-13 e, on peut voir que le rapport signal sur bruit ainsi que l'intensité des pics de LMNO sont relativement faibles, rendant l'analyse du pic (331) impossible. Les cartographies 3D des autres pics de diffraction du LMNO sont présentées en Figure 3-14. On remarque que l'intensité de tous les pics de diffraction du LMNO évolue en fonction de la position sur les wafers et que cette évolution n'est pas équivalente. Le pic 111 du LMNO est plus intense au centre du wafer, diminue jusque 1,3 cm du centre, augmente ensuite jusqu'à environ 2,3 cm du centre puis diminue sur les bords du wafer.

Chapitre 3

L'intensité des pics (311) et (440) décroît quant à elle du centre vers le bord, tandis que l'intensité du pic (400) croît du centre vers le bord du wafer. L'intensité de pic (333) devrait en théorie suivre le même profil que celui du pic 111 cependant, l'intensité du pic étant très faible les résultats obtenus pour l'intégration de l'intensité ne sont pas fiables. À l'instar du CrPt EVAP vu précédemment, la couche mince de LMNO montre des évolutions d'orientation préférentielle en fonction de la position sur le wafer. Une hypothèse serait de proposer que ces orientations pourraient être influencées par la couche inférieure de CrPt EVAP. Cependant, l'influence du substrat seule ne semble pas suffisante pour expliquer le profil d'intensité complexe du pic 111 du LMNO. Comme illustré en Figure 3-13 b et c, ce profil pourrait correspondre au profil de dégradation de la cible imposée par les lignes de champs du magnétron. La pulvérisation non homogène de la cible pourrait influencer l'homogénéité des dépôts en créant des zones de dépôt plus dense que d'autres et donc des zones d'épaisseur et d'orientation différentes. Il est difficile d'apporter avec certitude des conclusions étant donné que ce profil d'intensité n'est visible que pour le pic 111. De plus, plusieurs autres paramètres interdépendants peuvent rentrer en compte et influencer les résultats, comme l'épaisseur de la couche, l'orientation préférentielle est les contraintes.

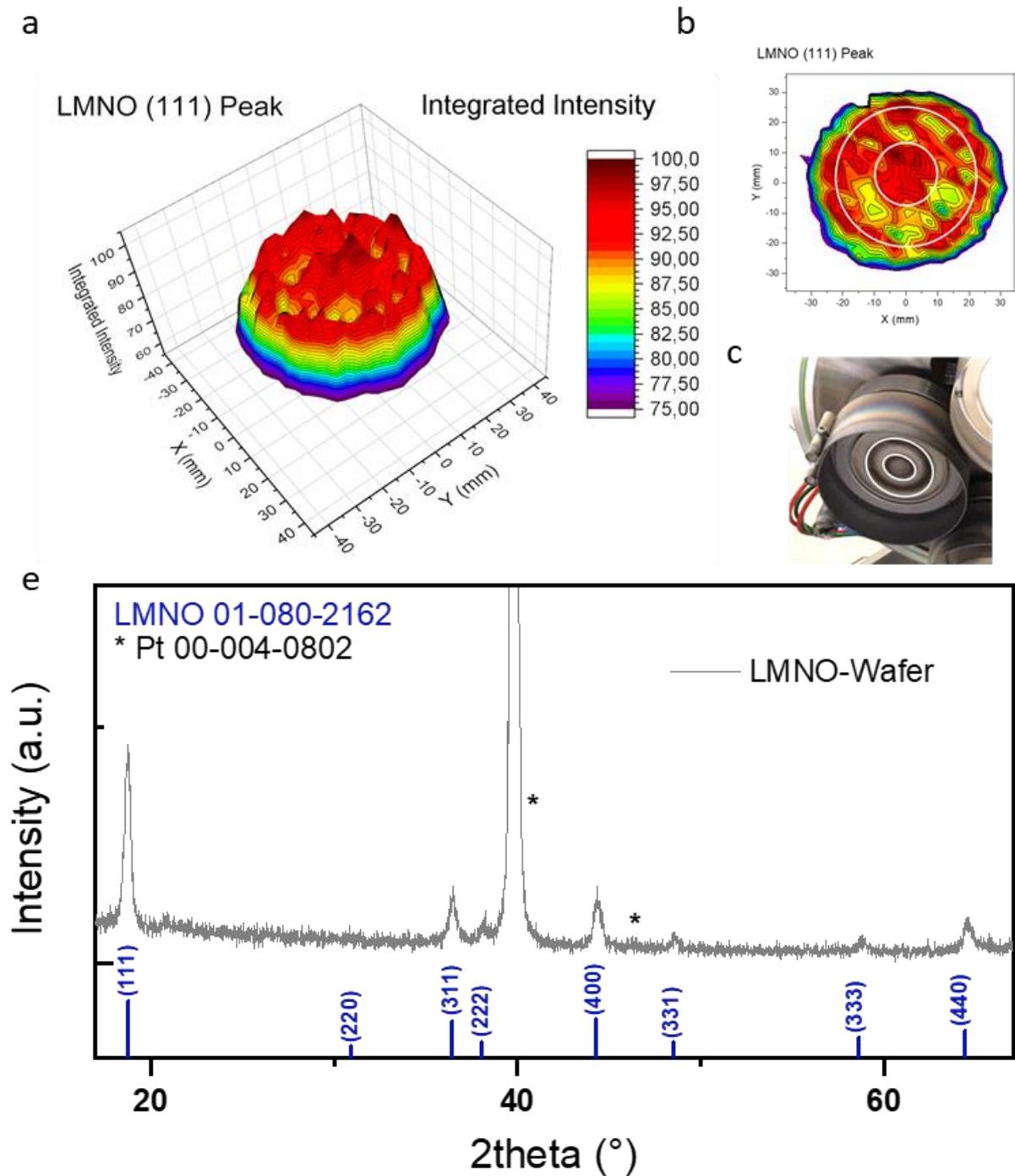


Figure 3-13 : Cartographie de l'intensité intégrée du pic de diffraction 111 du LMNO en fonction de la position du wafer en 3D a. et 2D b. c. Photo de la cible de LMNO, les parties fortement dégradées sont mises en évidence par un cercle blanc et mis en relation avec l'intensité du pic 111. e. Diffractogrammes d'une mesure par μ XRD effectuée au centre de l'échantillon.

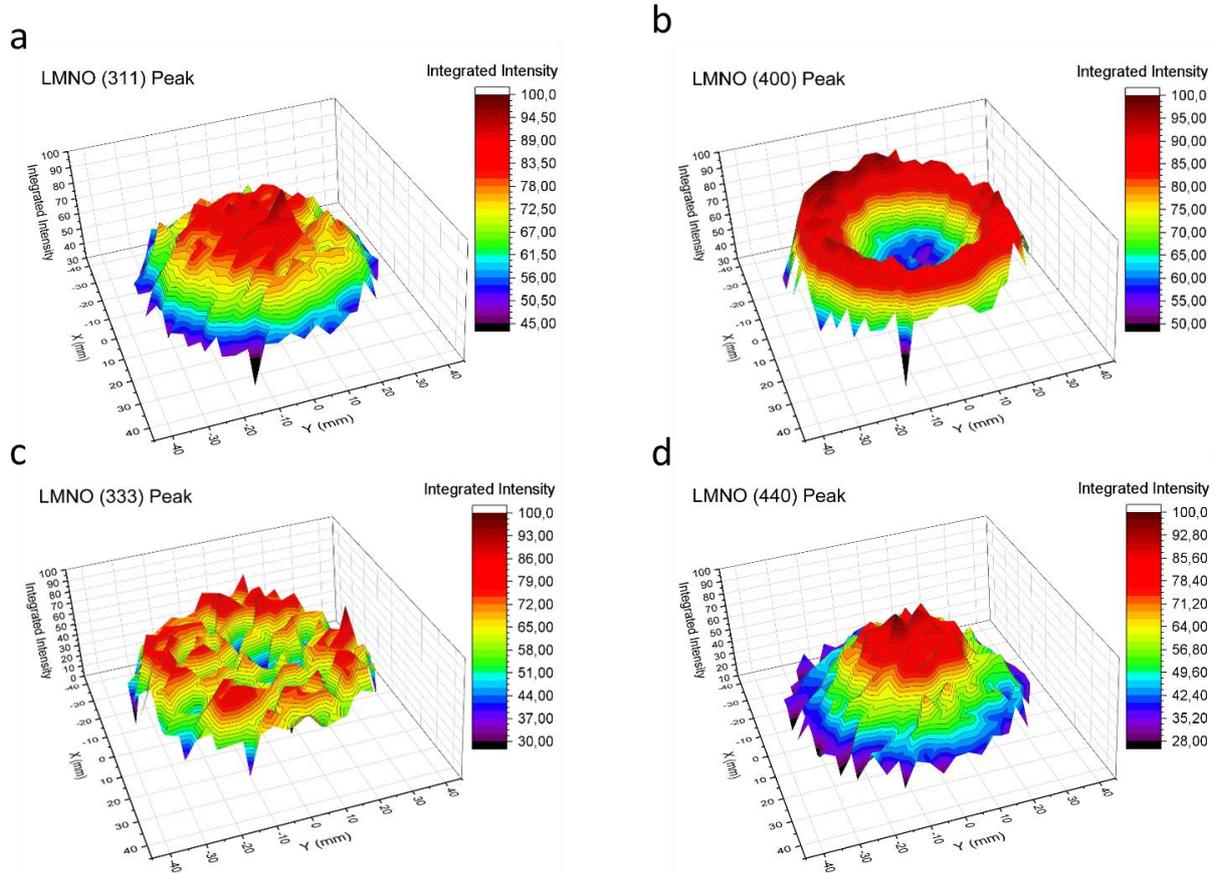


Figure 3-14 : Cartographie 3D de l'intensité intégrée des pics de diffraction, **a.** 311, **b.** 400, **c.** 333 et **d.** 440 du LMNO en fonction de la position du wafer.

Concernant la bibliographie il n'existe, à notre connaissance, pas d'étude concernant des inhomogénéités d'orientation préférentielle et/ou d'épaisseur de couches minces LMNO déposé par PCM (Pulvérisation Cathodique Magnétron) : les études publiées^{79,82} sur le LNMO en couches mince sont généralement réalisés sur de petits morceaux et nous avons souhaité ici travailler sur un wafer de 3 à 4 pouces de diamètre pour étudier l'homogénéité de dépôts de LMNO dans le cas d'un transfert industriel de nos compétences. Cependant certains matériaux ayant des propriétés optoélectroniques intéressantes, déposés en couches minces par cette technique ont été largement étudiés dans le passé ; c'est par exemple le cas de ZnO et ITO. Ces deux matériaux sont utilisés comme couches conductrices transparentes dans de nombreux dispositifs optoélectroniques tels que les écrans à cristaux liquides, les écrans à plasma et les cellules solaires. La pulvérisation magnétron a été reconnue comme la méthode la plus adaptée pour obtenir des films de ZnO et ITO à basse température à l'échelle industrielle. Cependant,

Cartographies des couches minces préparées.

de nombreuses études concernant l'homogénéité des dépôts réalisés par PCM montrent que la distribution des propriétés est inégale et directement liée à la technique de dépôts¹²⁴⁻¹³⁰.

Ainsi, l'étude réalisée en 2011 par Tao Wang et al¹²⁵ met en rapport direct le profil de dégradation de la cible, correspondant aux zones denses de plasma induites par le magnétron, avec les inhomogénéités structurales et de propriétés physiques des dépôts ZnO (Figure 3-15). En particulier, cette étude met en évidence des différences d'orientation préférentielle des couches minces préparées en fonction de la position de l'échantillon relative à la cible. Trois positions sont analysées : « zone de bord », « zone de cratère » en référence à la zone où la cible se dégrade fortement et la « zone centrale ». Les zones analysées sont présentées dans le schéma issu de la publication en Figure 3-15 a. Les résultats des analyses par XRD montrent d'une part que les échantillons ZnO se trouvant sous la zone centrale et sous la zone de bord sont très orientés selon le plan (002) et d'autre part l'échantillon placé sous la zone cratère et beaucoup moins orienté avec l'apparition des pics (100) et (110) (Figure 3-15 b).

Cette publication met également en évidence une distribution hétérogène des propriétés physiques (Figure 3-15 c et d) découlant directement des inhomogénéités structurales.

Ces travaux sur ZnO tendent à confirmer les hypothèses émises concernant nos couches minces de LMNO, les différences d'orientation préférentielle/épaisseur seraient dues à la technique de dépôt utilisée, en particulier la technique magnétron. Cette publication a été prise en exemple, cependant les autres publications citées précédemment montrent des résultats similaires.

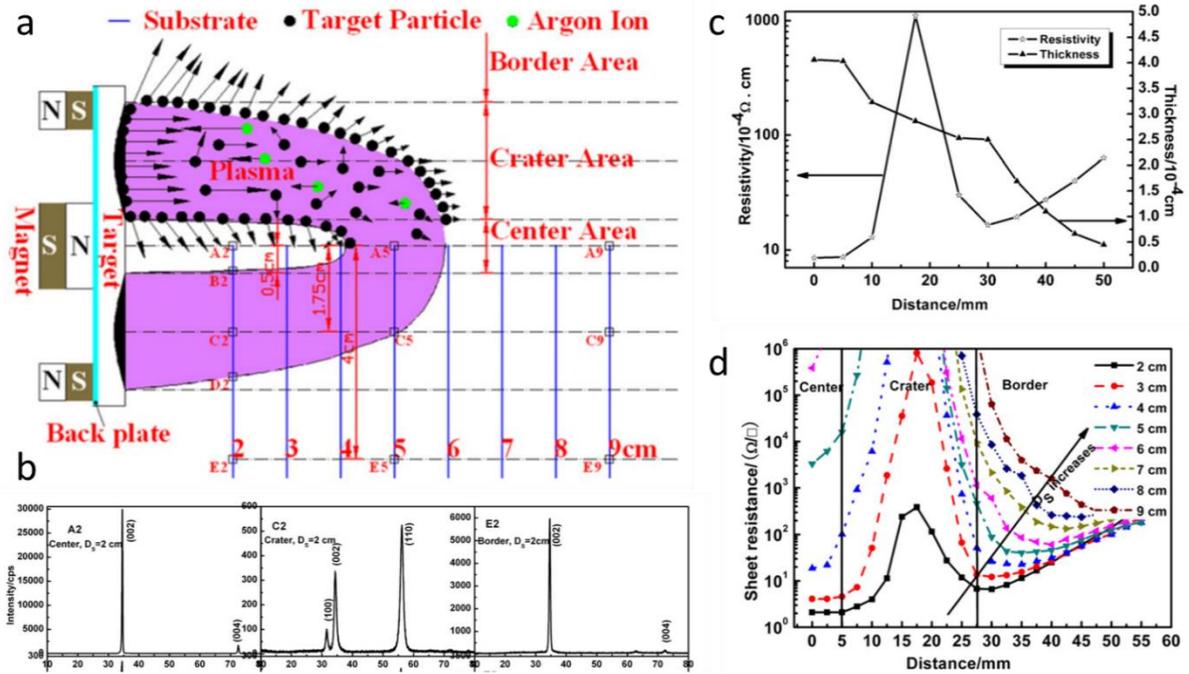


Figure 3-15 : Figures issues de la publication de Tao Wang et al.¹²⁵. **a.** Schéma du processus de pulvérisation et de la disposition des substrats. **b.** Diffractogrammes mesuré sur les échantillons A2 C2 et D2 situé à 2 cm de la cible et respectivement dans la « zone centrale », dans la « zone de cratère » et dans la « zone de bord » lors du dépôt **c.** résultats des mesures d'épaisseur et de résistivité, pour un échantillon préparé à 2cm de la cible, en fonction de la de la position latérale de l'échantillon relative à la cible. **d.** Résistance d'un échantillon préparé à 2cm de la cible, en fonction de la position latérale de l'échantillon relative à la cible.

Une autre étude particulièrement intéressante, réalisée par Thomas Welzel et al.¹³¹, met en évidence une inhomogénéité de distribution chimique en fonction de la position latérale de l'échantillon par rapport à la cible. Pour cette étude, un spectromètre de masse a été introduit dans un bâti de PCM. La source magnétron peut être déplacées latéralement par pas de 5mm permettant d'identifier les espèces reçues en fonction de la position latérale de la cible par rapport au spectromètre, le spectromètre simulant alors l'échantillon. Le dispositif de montage est présenté en Figure 3-16 a. Deux cibles distinctes de zinc métallique ont été utilisées, l'une neuve (donc plane) et l'autre largement utilisée, présentant des cratères de dégradation typiquement observés dans le cas d'une utilisation de la technique PCM. Les résultats montrent que la distribution des ions impactant perpendiculairement le substrat pendant un dépôt par PCM est fortement dépendante de la position latérale de l'échantillon relative à la cible ainsi que de l'état de dégradation de la cible (Figure 3-16 b et c). Cette étude permet de mettre en évidence l'inhomogénéité chimique des dépôts PCM, due plus particulièrement à l'utilisation

du magnétron. Cependant, cette étude ne prend pas en compte la totalité des ions arrivant sur le substrat, car seule la distribution des ions négatifs d'oxygène impactant perpendiculairement le substrat a été étudiée.

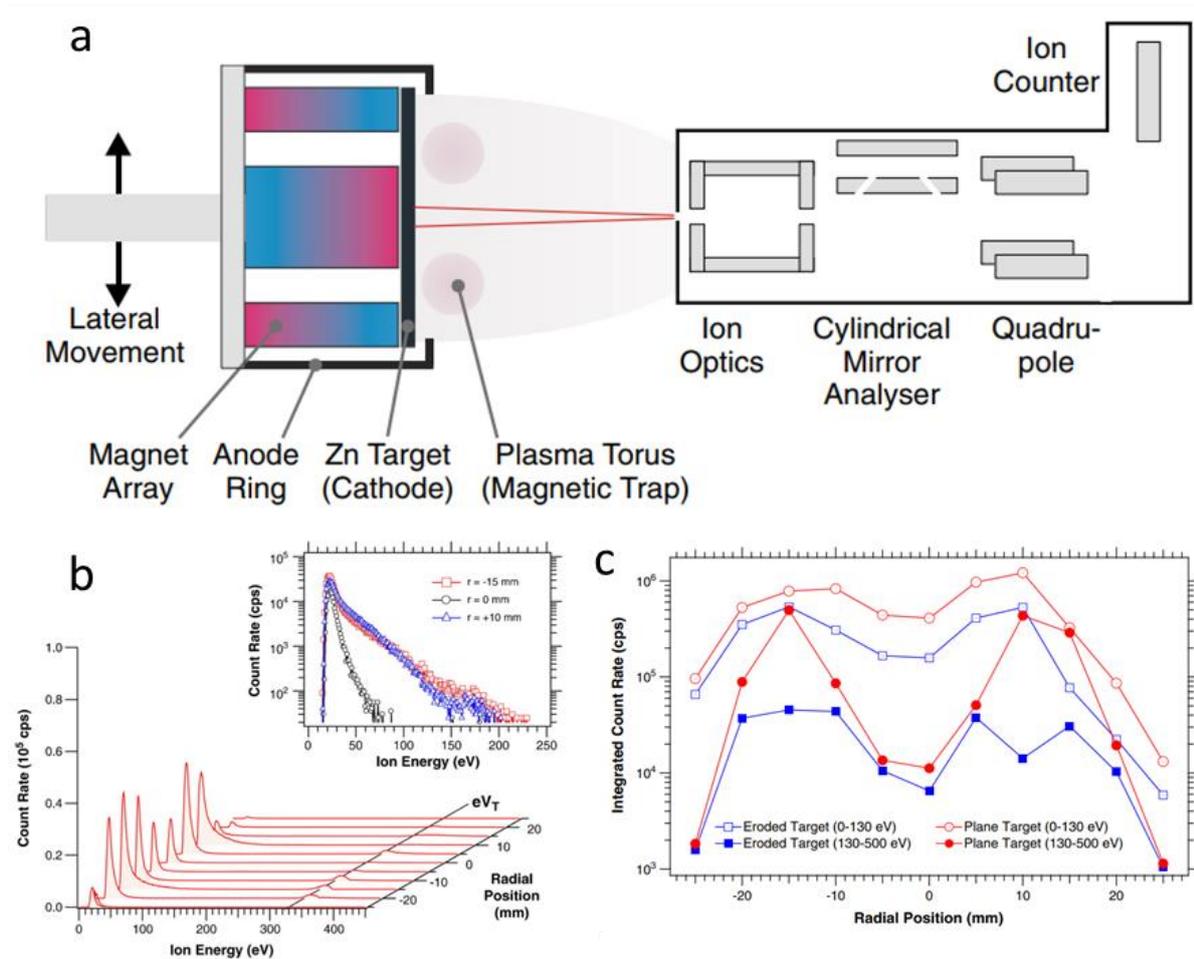


Figure 3-16 : Figures issues de la publication de par Thomas Welzel et al.¹³¹ . **a.** Dispositif de mesure comprenant la source de pulvérisation magnétron (côté gauche) et le moniteur de plasma (côté droit). Le mouvement relatif du magnétron et du moniteur de plasma est indiqué par les flèches. Les lignes rouges représentent schématiquement l'angle d'acceptation du moniteur plasma. **b.** Fonctions de distribution ionique de O^- pour différentes positions radiales obtenues avec la cible de Zn érodée. L'encart montre un agrandissement de la partie basse énergie pour trois positions radiales sélectionnées. **c.** Dépendance radiale du taux de comptage total des ions dans les sous-domaines 0-130 eV et 130-500 eV pour la cible plane et la cible érodée en zinc.

Chapitre 3

De la même façon que pour les mesures réalisées sur le collecteur de courant en platine, nous avons également effectué des lignes de mesure sur cet échantillon afin d'étudier cette fois-ci en détail les couches de LMNO. Ces mesures permettent d'une part d'obtenir une meilleure résolution spatiale dans la direction analysée et d'autre part d'obtenir un rapport signal sur bruit plus élevé, en comptant plus longtemps par point tout en réduisant le temps nécessaire à l'analyse des résultats. Par exemple, pour une résolution spatiale de 1mm, une ligne de mesure sur un wafer 3 pouces demande 75 points d'analyses soit 13h de mesures en comptant 10min par point. Pour une cartographie complète avec une résolution spatiale de 1mm en X et Y, nous aurions besoin d'effectuer environ 4000 points de mesures soit 17 jours de mesures non-stop en comptant 6 minutes par point. Cependant, dans un premier temps, afin de vérifier la symétrie radiale des résultats obtenus, il est nécessaire d'effectuer des lignes de mesures dans au moins deux directions du wafer. Les résultats obtenus pour une ligne de mesure de 75 points effectuée sur le wafer de LMNO sont présentés en Figure 3-17. On retrouve visuellement les profils d'intensité variant en fonction des pics de diffraction. Ces mesures permettent également de mettre en évidence sur la vue 2D en échelle logarithmique, la présence d'un pic de diffraction de très faible intensité vers $2\theta = 20.8^\circ$ au centre du wafer. Ce pic est attribué à une phase riche en manganèse, Li_2MnO_3 (PDF-04-011-3411).

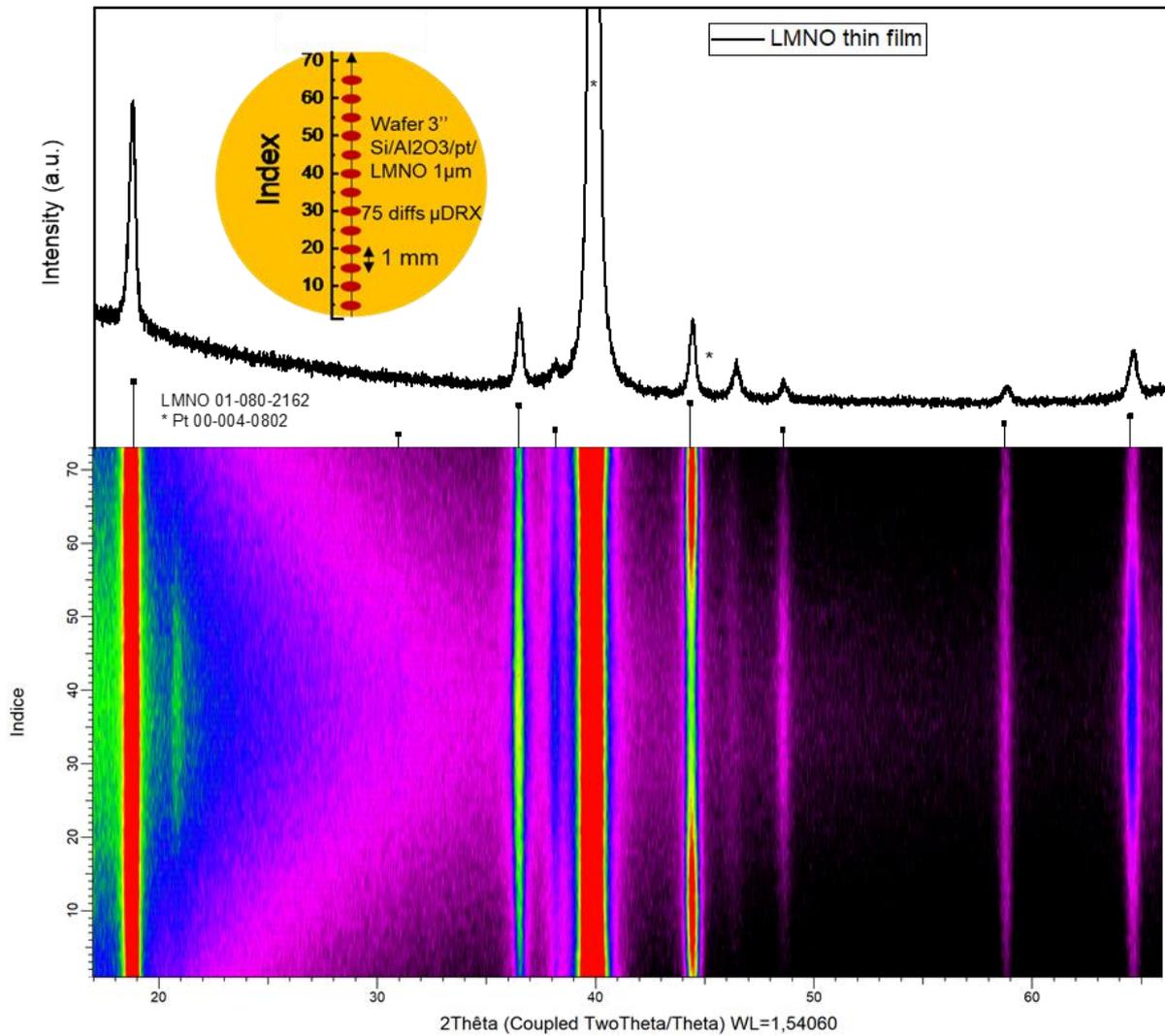


Figure 3-17 : diffractogrammes en vue 1D et 2D de la ligne de mesures effectuées sur le wafer LMNO.

Chapitre 3

Des analyses élémentaires par μ Fluorescence X ont été effectuées sur le wafer de LMNO afin de comprendre l'origine de cette phase supplémentaire présente au centre du wafer. Ces mesures ont été effectuées sur la plateforme REALCAT de l'université de Lille à l'aide d'un spectromètre Tornado M4 de chez Bruker. Cet appareil permet d'effectuer des mesures, sous vide ou sous atmosphère ambiante, sur des échantillons de grandes tailles par point, par ligne ou par cartographie. Il est équipé de deux sources d'excitation, un tube à rayon X anode Rhodium (Rh) et un tube anode Tungstène (W), une optique polycapillaire permettant deux tailles de focalisation du faisceau RX (20 μ m et 200 μ m) et d'un collimateur avec une taille de faisceau d'environ 1 mm. Nous avons dans un premier temps effectué une cartographie complète des éléments platine, nickel et manganèses présents dans notre échantillon. Les résultats de ces mesures sont présentés Figure 3-18. Sur la Figure 3-18 C montrant la cartographie du platine, en bleu, les 3 zones sombres sur le bord du wafer sont des zones dépourvues de platine. Cette absence de Pt est due aux griffes permettant de maintenir le wafer lors du dépôt par évaporation thermique. Hormis ceci, la distribution du platine est homogène sur toute la surface du wafer. Si on s'intéresse maintenant à la cartographie des éléments Ni et Mn présentée en Figure 3-18 F en rouge et vert, respectivement, on remarque que la composition du dépôt ne semble pas homogène. En effet, surtout sur la cartographie du Mn, en vert, la zone centrale est plus colorée que la zone externe, ce qui indiquerait une répartition de manganèse plus importante au centre du wafer que sur le bord. Il est possible également de quantifier les éléments chimiques analysés, qualitativement, mais cela reste suffisant pour estimer une éventuelle tendance. Afin d'obtenir des informations sur l'évolution du rapport Mn/Ni en fonction de la position sur le wafer, 34 points d'analyses par micro fluorescence X ont été réalisés le long d'une ligne allant d'un bord du wafer à un autre en passant par le centre. Seul le nickel et le manganèse ont été pris en compte pour la quantification, la valeur du rapport Mn/Ni ne reflète donc pas la réalité, mais nous donne une idée de son évolution. Les résultats, présentés en Figure 3-19, montrent une augmentation du rapport Mn/Ni du bord vers le centre du wafer. Le taux de manganèse, plus important au centre du wafer, est en parfait accord avec la présence d'une phase riche en manganèse, Li_2MnO_3 , détectée lors de l'analyse par μ XRD. Malgré l'utilisation d'une cible très pure de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, le rapport Mn/Ni n'est pas rigoureusement conservé sur l'ensemble du dépôt ce qui conduit à l'apparition d'une phase non désirée.

Cartographies des couches minces préparées.

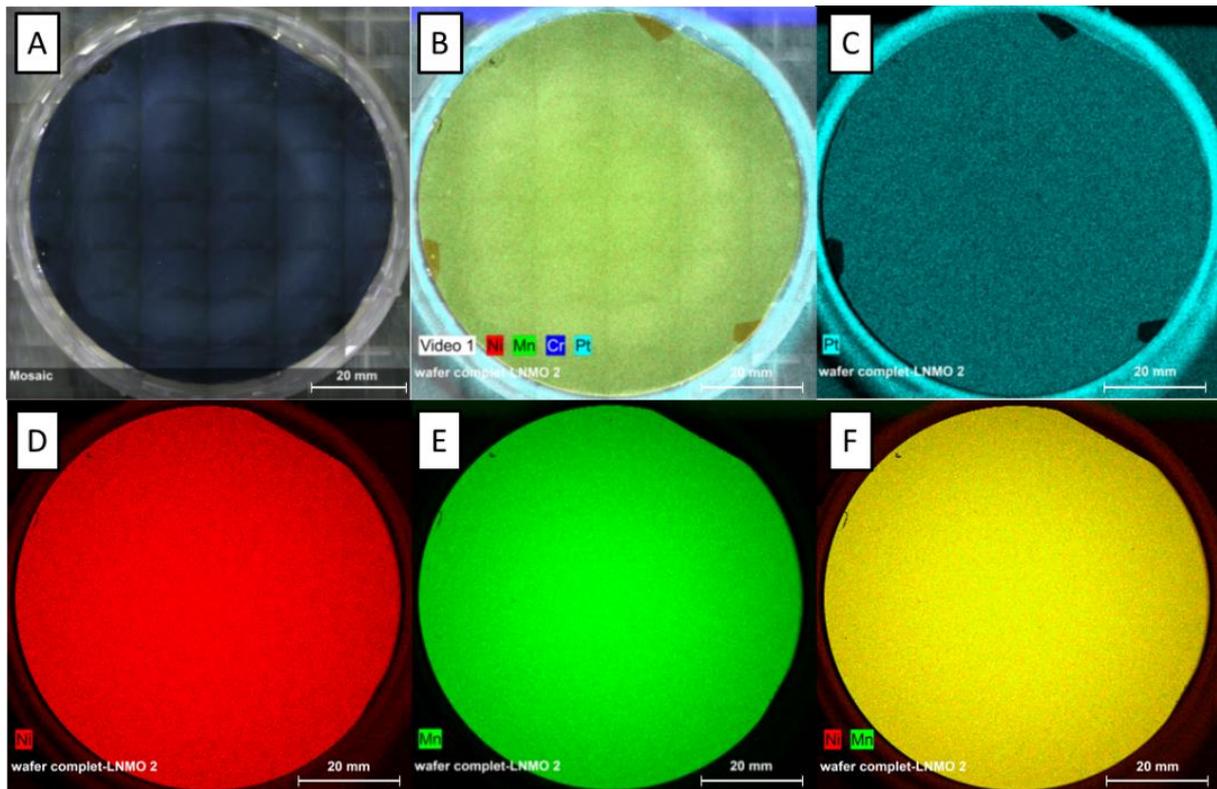


Figure 3-18 : Cartographie élémentaire d'un wafer de LMNO (A) par micro-fluoX du platine (C), du nickel (D) et du manganèse (E)

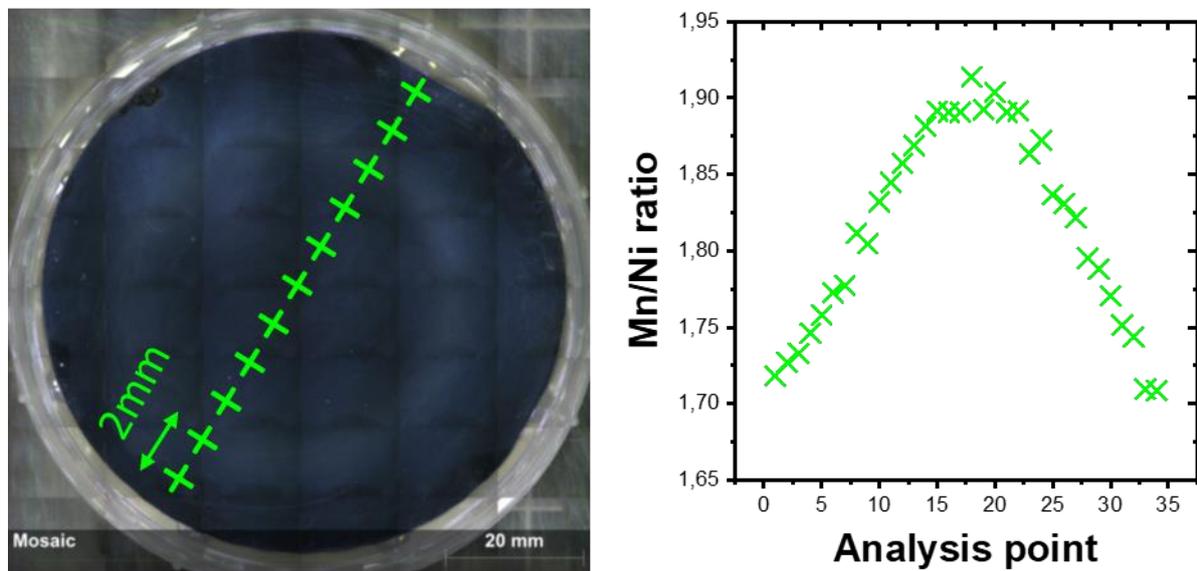


Figure 3-19 : Ligne de mesures par micro-fluorescence X sur le wafer LMNO en a. afin d'analyser le rapport de la quantité Mn/Ni présenté en b.

Finalemment, nous avons également réalisé 18 points d'analyses par spectroscopie Raman sur une ligne du wafer LMNO avec une résolution spatiale de 4mm. Les résultats obtenus, présentés en Figure 3-20 tendent également à appuyer les hypothèses émises. La Figure 3-20 a présente l'identification du spectre Raman du centre du wafer. On retrouve sur la vue en cascade des spectres Raman présentés en Figure 3-20 c, un profil d'intensité des pics très proche de ce que nous avons observé pour la cartographie par μ XRD de l'intensité intégrée pour le pic 111 du LMNO ce qui pourrait confirmer l'hypothèse du profil complexe d'épaisseur de notre dépôt, qui serait dû à la technique magnétron. Nous observons également par Raman la présence de Li_2MnO_3 , cette fois-ci sur l'ensemble de la ligne mesurée, mais avec tout de même une contribution plus importante de cette phase au centre du wafer (Figure 3-20 b). Li_2MnO_3 est donc présent sur l'ensemble du dépôt mais n'est cependant pas visible par microXRD dans notre configuration sur les bords, probablement car en trop faible quantité et mal cristallisé. L'étude réalisée par X. B. Zhang et al.¹²⁷ sur des couches minces de ZnO:Al préparé par PCM montre également des distributions atomiques inhomogènes des éléments pulvérisés en fonction de la position de l'échantillon relative à la cible (Figure 3-21).

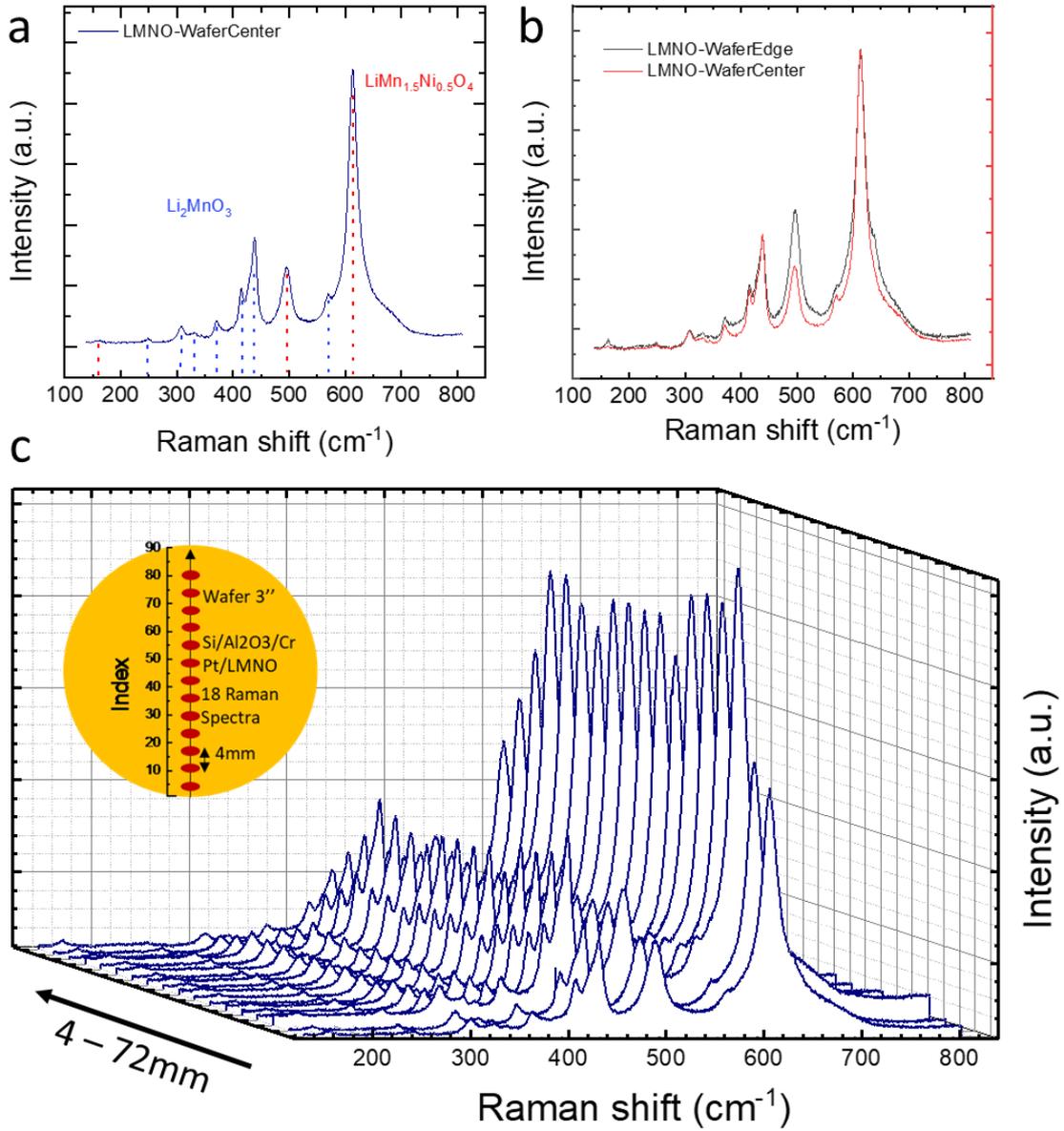


Figure 3-20 : a. Spectre Raman mesuré au centre du wafer de LMNO. b. Comparaison des spectres Raman mesurés au centre et au bord du wafer de LMNO. c. Vue en cascade des 18 spectres Raman mesurés sur une ligne du wafer.

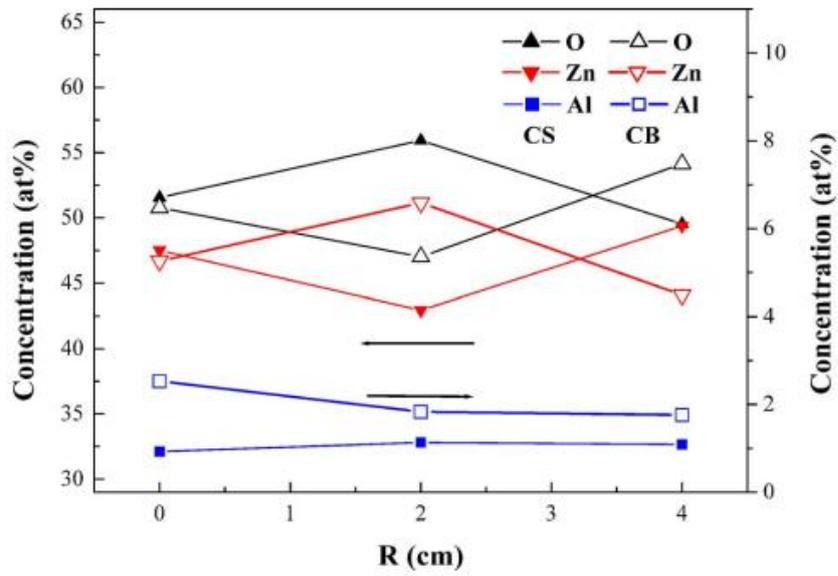


Figure 3-21 : figure issue de la publication réalisée par X. B. Zhang et al.¹²⁷. Analyse élémentaire d'une couche mince PCM de ZnO:Al en fonction de la position de l'échantillon latéral relative à la cible pour deux échantillons différents.

V. Conclusion et perspectives de l'étude

L'étude avec cette approche par cartographie (de diffraction X, fluorescence X et Raman) de nos couches a permis de mettre en évidence des inhomogénéités concernant :

L'orientation cristalline de nos couches minces, aussi bien du substrat que de nos couches minces d'électrodes (LMNO) mises en lumière par cartographie μ XRD dont l'importance a été démontré, entre autres, dans la publication de M. Hallot et al.¹⁰³

L'épaisseur de nos couches minces de LMNO déposées par PCM visible par microDRX, Fluo X et Raman. Nous étions déjà bien conscients que les dépôts effectués par PCM pouvaient présenter un gradient d'épaisseur du centre vers les bords du dépôt, mais cette étude montre cependant que ce profil d'épaisseur est plus complexe qu'un « simple gradient d'épaisseur » du centre vers le bord, et est probablement influencé par la technique magnétron. De plus, profitant de cette nouvelle expérience, suite aux premiers tests d'optimisation des dépôts de TiO₂ (notre matériau d'anode) par PCM, des tests de cartographies ont été réalisés sur des wafers complets de TiO₂. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux mesures d'épaisseur, mais en utilisant une approche plus précise que celle utilisée jusqu'ici par MEB, en utilisant un profilomètre. Pour ce faire, dans un premier temps un ruban de Kapton (résistant aux hautes températures) collant est fixé sur un wafer de Si sur lequel on effectue classiquement le dépôt de la couche mince par PCM. Après dépôt on retire le Kapton, nettoie le wafer avec de l'acétone afin de libérer une zone du substrat vierge ce qui va permettre d'accéder à l'épaisseur de la couche mince sur une ligne du wafer (Figure 3-22 a). On vient ensuite réaliser des points de mesure à l'aide d'un profilomètre entre la couche et le substrat vierge préalablement protégé par le Kapton (Figure 3-22 b et c). Les résultats sont présentés en Figure 3-22 d et comparés avec les résultats de l'analyse d'une ligne de point par spectrométrie Raman (Figure 3-22 e). Les résultats montrent un profil d'épaisseur sous forme de « vague » comme nous avons pu l'observer pour les dépôts de LMNO, confirmant le rôle malheureusement délétère de l'effet magnétron sur l'épaisseur.

Chapitre 3

La composition de nos couches minces de LMNO, avec l'apparition d'impuretés, dû probablement à des profils de pulvérisation/dépôts du Ni et du Mn différents, visible par uDRX, fluo X et Raman.

Nous voulions dans un second temps effectuer une série de dépôts de LMNO de différentes épaisseurs afin d'effectuer des cartographies en fonction de l'épaisseur de la couche de LMNO en rajoutant dans l'étude :

- Des analyses du rayon de courbure des wafers avant et après dépôts afin d'obtenir des informations sur les contraintes.
- Des mesures d'épaisseurs au profilomètre.
- Des « cartographies » électrochimiques afin de mettre en lumière les rapports entre la structure et les propriétés du matériau.

Cependant les nombreux problèmes rencontrés avec les dépôts LMNO (cible issue de TOSHIMA et NEYCO cassée, cibles multiphasées de chez NEYCO) ont mis un terme à cette étude et celle-ci reste donc en perspective à ce travail... Cependant, l'intérêt des analyses par cartographie en utilisant diverses techniques d'analyse a été montré et pourra être appliqué aux divers matériaux d'électrode de batteries ou de supercondensateurs développés sur le site Lillois (et d'autres...).

Cartographies des couches minces préparées.

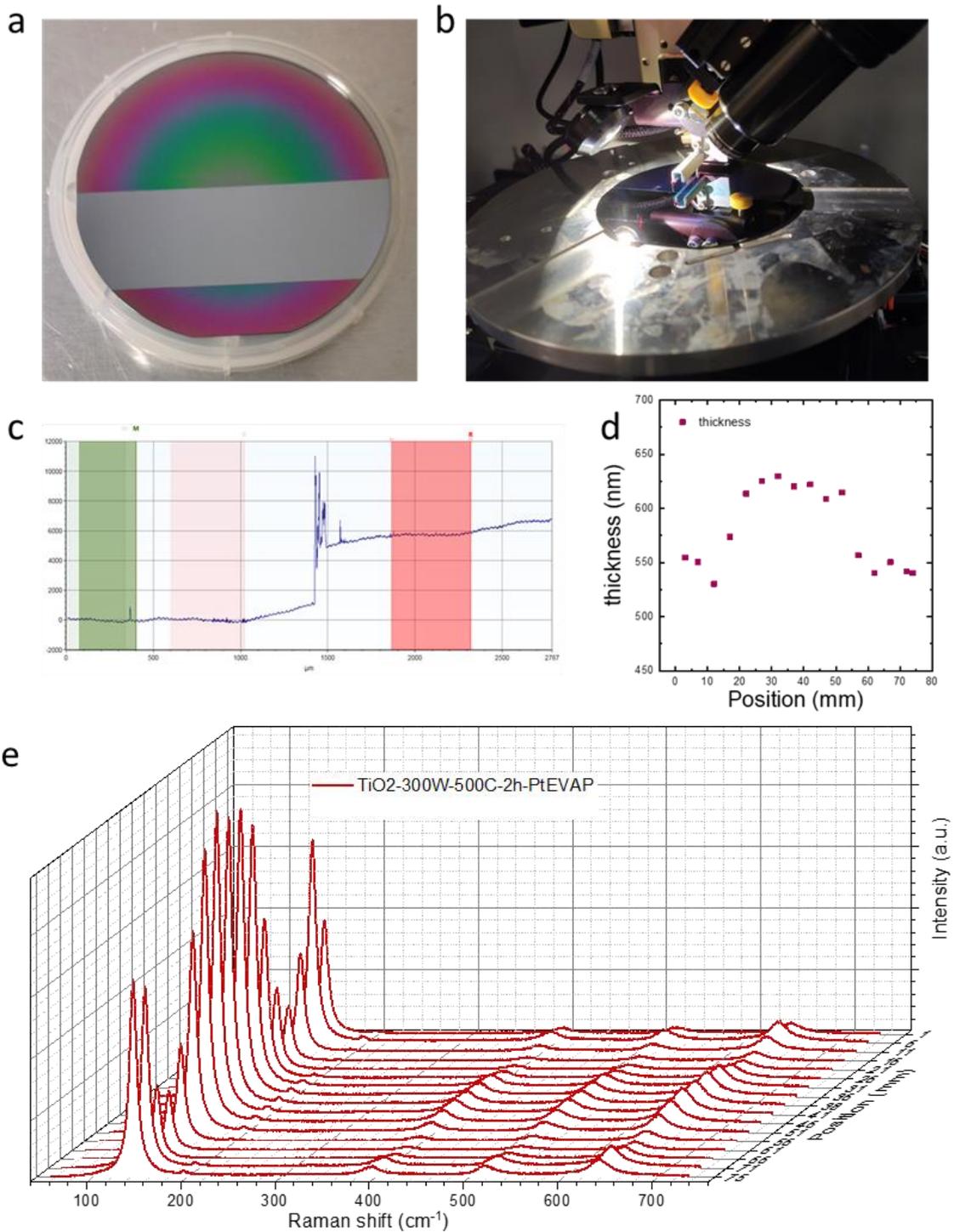


Figure 3-22 : Cartographie de l'épaisseur d'un dépôt de TiO₂ sur wafer de Si 3 pouces par profilometrie. a. Photo de l'échantillon préparé pour les mesures d'épaisseur et positionné dans le profilometre en b.. c. mesure de l'épaisseur pour un point donnée. d. résultats des mesures d'épaisseurs en fonction de la position sur le wafer. e. Analyses Raman sur une ligne d'un wafer Si/Al₂O₃/CrPt/TiO₂

Chapitre 4 : Étude combinée des transformations structurales de LMNO en cyclage.

Résumé

Afin d'améliorer les performances des matériaux d'électrodes de batteries, il est important de comprendre les mécanismes mis en jeu lors des cycles de lithiation/délithiation. D'autant plus que, comme présenté dans ce chapitre, les matériaux déposés en couches minces peuvent présenter des mécanismes différents de leurs analogues sous forme massives (poudre micrométrique).

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit présente donc une étude des transformations structurales de couches minces LMNO en cyclage en combinant des analyses électrochimiques, Raman et DRX. Cette étude a menée en collaboration avec le laboratoire ICMPE de Thiais-Paris-Est dans le cadre de l'ANR CASSIOPE.

La première partie de ce chapitre présentera les généralités concernant les différents types de stockage de l'énergie selon les propriétés des matériaux utilisés. Ensuite, un état de l'art concernant les études réalisées sur le LMNO, principalement sous sa forme massive, sera détaillé, pour être confronté aux résultats obtenus en couches minces.

Pour finir, l'étude réalisée sera présentée, en commençant par les tests préliminaires de faisabilité jusqu'à son aboutissement.

Chapitre 4 Étude combinée des transformations structurales de couches minces LMNO en cyclage.....	107
I. Introduction	111
II. Matériaux actifs pour le stockage électrochimique de l'Énergie : généralités	112
a. Matériaux actifs pour le stockage capacitif	113
b. Matériaux actifs pour le stockage faradique	114
c. Matériaux actifs pour le stockage pseudocapacitif	115
d. Massif vs Nano/couches minces	116
III. État de l'art des études structurales réalisées sur LMNO bulk et nano/couche mince	121
IV. Étude combinée des transformations structurales de LMNO en cyclage.	130
a. Tests préliminaires de faisabilité	130
b. Préparation des échantillons et caractérisations préliminaires	131
c. Protocole expérimental	136
d. Résultats et discussion	139
i. Résultats de l'étude ex-situ pour la première charge.....	139
ii. Résultats de l'étude ex situ pour la première décharge	142

Chapitre 4 Étude combinée des transformations structurales de couches minces LMNO en cyclage.

I. Introduction

Afin d'améliorer les performances de nos microbatteries Li-ion, il est nécessaire de comprendre les différents mécanismes mis en jeu au sein des matériaux actifs lors des cycles de charge/décharge du dispositif. Pour cela, nous avons réalisé une étude combinant des techniques d'analyse complémentaire afin de caractériser les mécanismes d'insertion/extraction du lithium lors du cyclage électrochimique de couches minces de notre matériau d'électrode positive, LMNO.

Les mécanismes de charge du LMNO sous forme massive ont déjà été largement étudiés ces dernières années comme l'atteste la littérature riche sur ce sujet, objet de la deuxième partie de ce chapitre. Cependant, les matériaux nanostructurés présentent généralement des propriétés (optiques, ferroélectrique, piézoélectriques, électrochimiques, etc.) différentes comparées à leurs analogues sous forme "massive". Il est donc intéressant de caractériser le LMNO préparé en couches minces afin de comparer ses propriétés électrochimiques à la forme massive. Cette étude, combinant différentes techniques de mesure, permet d'obtenir des informations concernant : la structure du matériau par analyses DRX, les états d'oxydation du nickel et la composition en lithium avec les analyses Raman, le tout en fonction du niveau de charge/décharge atteint par cyclage galvanostatique (chronopotentiométrie ou CP). Ces informations complémentaires sont intimement liées, les profils obtenus en voltampérométrie cyclique (CV) et par chronopotentiométrie (CP) sont la signature des phénomènes et réactions se déroulant au sein du matériau. Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet ANR CASSIOPEs, en collaboration avec nos partenaires de l'ICMPE, spécialistes de spectroscopie Raman.

Nous étudierons, dans un premier temps, le lien entre les différents mécanismes de stockage électrochimiques impliqués dans les matériaux actifs (électrode) et leurs signatures électrochimiques. Nous étudierons par la suite l'impact de la nanostructuration des matériaux d'électrode de batteries sur leurs propriétés électrochimiques et les mécanismes de charges au travers de quelques exemples issus de la littérature. Enfin, avant de passer aux résultats de

l'étude expérimentale réalisée, un état de l'art concernant les mécanismes mis en jeu lors de l'insertion extraction du lithium dans le LMNO sera détaillé.

II. Matériaux actifs pour le stockage électrochimique de l'Énergie : généralités

La compréhension des mécanismes électrochimiques de stockage d'énergie est extrêmement importante, non seulement d'un point de vue fondamental, mais aussi, car la compréhension de ces mécanismes est indispensable pour, à la fois, l'optimisation des conditions de dépôts lors de l'élaboration et l'amélioration des propriétés des dispositifs. Trois grands types de mécanismes sont observés dans les dispositifs de stockage électrochimiques classiques. Les mécanismes capacitifs ou électrostatiques, utilisés pour le stockage dans les supercondensateurs ou condensateurs à double couche électrostatique, les mécanismes pseudocapacitifs utilisés dans les pseudosupercondensateurs et enfin les mécanismes faradiques utilisés dans les batteries. L'objectif de cette partie est de mettre en lumière le lien entre ces différents mécanismes et le profil des caractérisations électrochimiques correspondantes. Lors du fonctionnement d'une batterie, le stockage d'énergie repose essentiellement sur les phénomènes faradiques, mis en jeu dans le volume des matériaux d'électrode. Cependant des phénomènes capacitifs ou pseudocapacitifs, bien que généralement négligeable, sont également mis en jeu en surface des matériaux d'électrodes. De plus, nous verrons par la suite que des matériaux de batterie présentant une microstructure particulière peuvent présenter des phénomènes redox exacerbés, une compréhension globale de ces mécanismes est donc fondamentale.

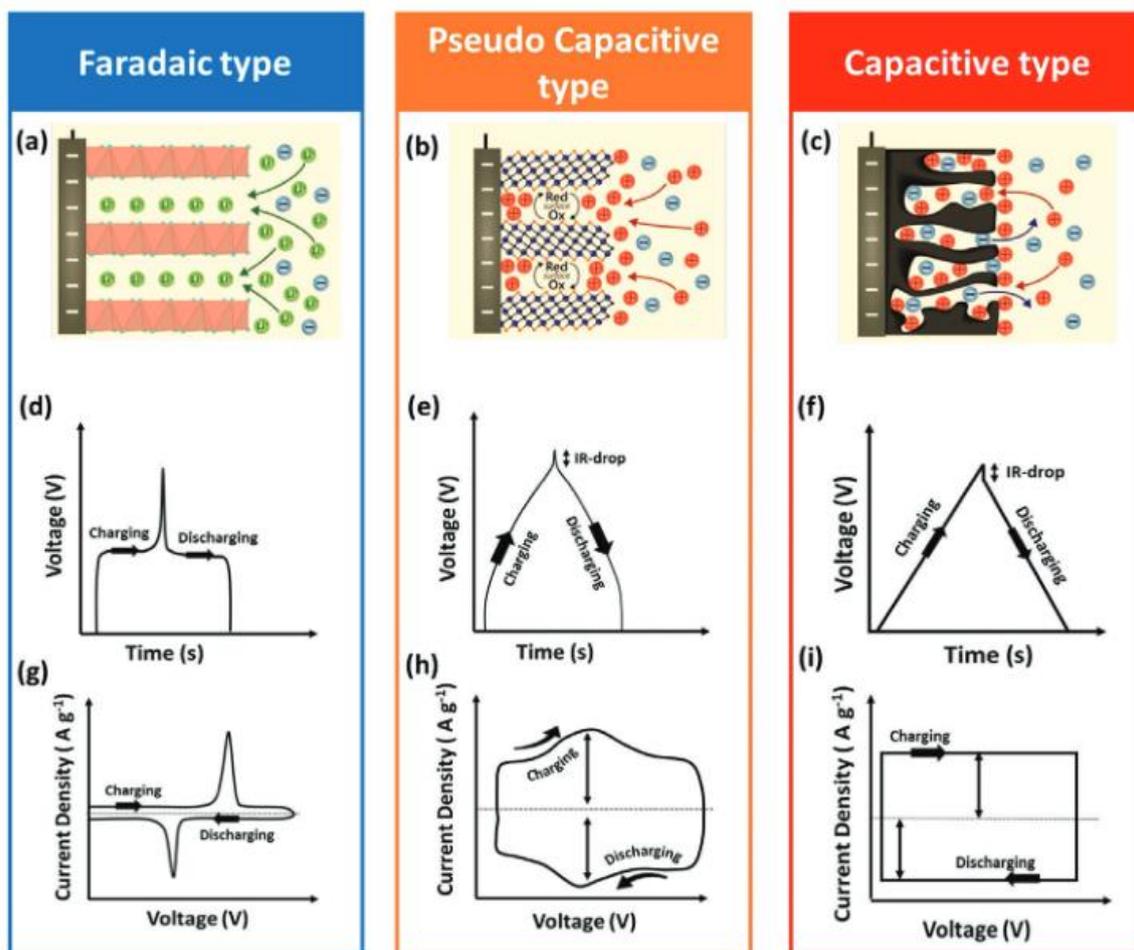


Figure 4-1 : Illustration schématique des processus se déroulant pour les matériaux actifs a) faradiques, b) pseudocapacitifs et c) capacitifs. Pour chaque phénomène la figure illustre également une charge-décharge galvanostatique et un voltammogramme cyclique typique de matériaux faradiques d,g) pseudocapacitifs, e,h) capacitifs et f,i). Figure extraite de la ref¹³².

a. Matériaux actifs pour le stockage capacitif

Les phénomènes capacitifs ne font pas intervenir de réaction chimique d'oxydoréduction, mais seulement des phénomènes électrostatiques d'adsorption réversible en surface des matériaux. Le supercondensateur ou condensateur à double couche électriques (EDLC) permet le stockage de l'énergie à l'aide de phénomènes purement capacitifs. Dans ce cas, le stockage repose entièrement sur l'accumulation d'ions d'un électrolyte en surface de deux électrodes (positive et négative) polarisées par un générateur de tension extérieur (Figure 4-1a). Les matériaux utilisés comme électrode, notamment le carbone sous différentes formes, sont dotés d'une grande surface spécifique^{133,134}. Comme aucune réaction chimique n'est impliquée, le supercondensateur possède une très bonne cyclabilité, théoriquement infinie, et des densités de puissance élevée, en faisant un dispositif de choix pour les applications où une

grande puissance est nécessaire¹³⁵. Cependant, la faible quantité de charges stockables en surface des électrodes limite la densité d'énergie. Les phénomènes capacitifs utilisés dans ces dispositifs sont caractérisés par des voltammogrammes rectangulaires et des profils galvanostatiques triangulaires (Figure 4-1 f, i). Les CV rectangulaires des EDLC découlent de l'absence de limitations de diffusion, il y a une séparation instantanée des charges (polarisation) dans un condensateur sous un champ électrique externe, de sorte que dV/dt est une constante¹³⁶.

b. Matériaux actifs pour le stockage faradique

Les phénomènes faradiques mettent en jeu des réactions électrochimiques d'oxydoréduction dans l'ensemble du matériau actif (Figure 4-1 a). On trouve plusieurs types de matériaux d'électrode d'intercalation pour batterie lithium notamment les matériaux de structure tridimensionnelle « 3D » types spinelle (LMO LMNO et LTO) ou olivine (LFP) ou les matériaux lamellaires constitués d'un empilement de feuillets "2D" (LCO, NMC et NCA).

Les matériaux 3D sont caractérisés en chronopotentiométrie par des plateaux de potentiel et présente des voltammogrammes avec des pics de courant, dus aux réactions d'oxydoréductions (Figure 4-1 d, g). Ces structures compactes subissent des distorsions, très faibles, lors de l'insertion/extraction des ions lithium, l'énergie des sites occupés par le lithium est alors conservée expliquant la valeur constante du potentiel électrochimique observé tout au long de la réaction (plateau). Au niveau structural, le plateau est caractérisé par un mécanisme de transition de phase dit biphasé, i.e. que deux phases, l'une lithiée et l'autre délithiée coexistent au sein des particules, l'une progressant aux dépens de l'autre, selon le niveau de charge/décharge^{137,138}. Certains matériaux, comme LMO et LMNO peuvent montrer des phases cristallines intermédiaires, partiellement lithiées, stables¹³⁹.

Contrairement aux matériaux « 3D », les matériaux lamellaires, formés de feuillets 2D empilés de façon « lâche », subissent de plus grandes distorsions structurales au cours de l'intercalation/extraction du lithium conduisant à des variations de potentiel continu et donc à des profils de charge/décharge plus ou moins pentus. Les mécanismes structuraux mis en jeu sont alors principalement des successions de transitions de phase de type solution solide.

Généralement, l'intercalation du lithium dans les matériaux « 3D » ne se fait pas exclusivement par des réactions biphasées, mais présente également des zones réduites de réaction en solution solide en début et fin de charge comme pour LFP¹⁴⁰. Dans le cas des matériaux lamellaires, on peut observer des profils très pentus correspondant à la lithiation de

la surface des particules s'apparentant à des mécanismes pseudocapacitifs vers des profils très peu pentus voir des plateaux correspondants, à la lithiation biphasique du matériau massif. La Figure 4-2 issu de la publication de C. Liu et al.¹⁴¹ met en évidence les différences de profils galvanostatique entre les matériaux lamellaires (NMC, LCO) et « 3D » (LFP et LMNO).

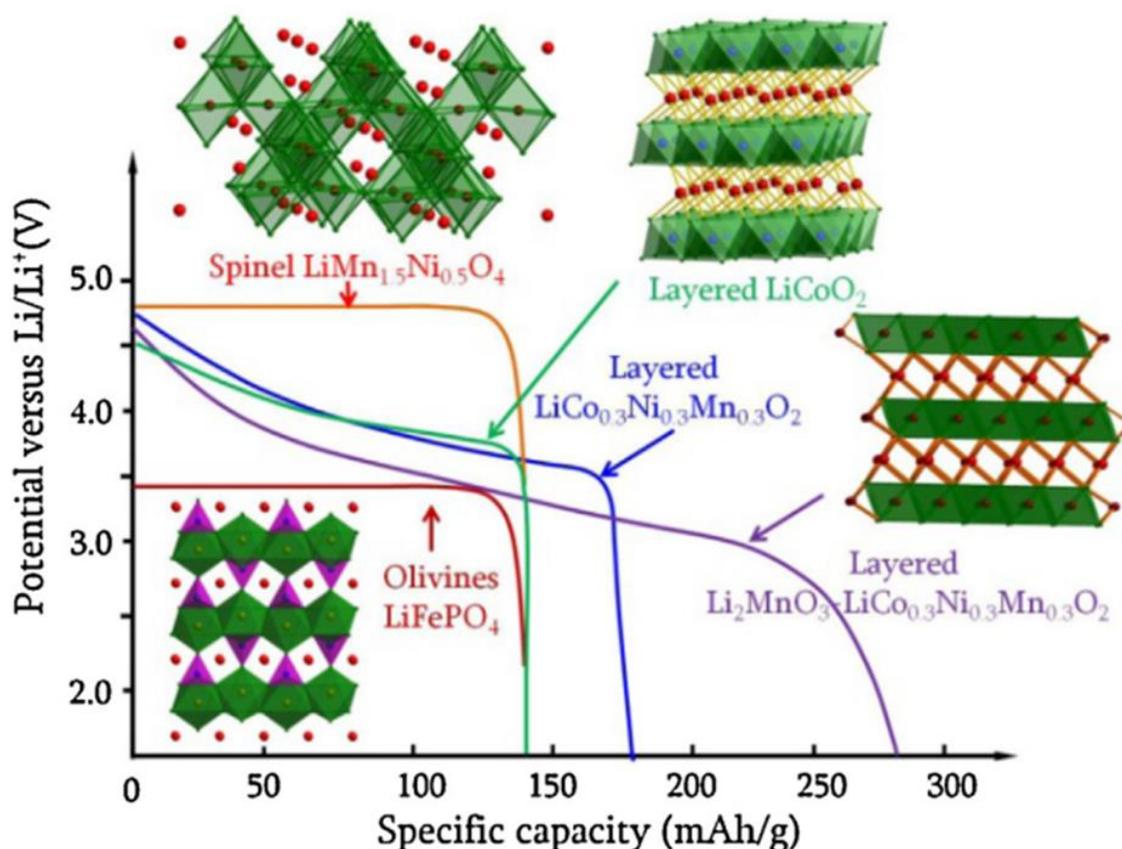


Figure 4-2 : Schéma des Structures d'électrodes de batteries Li-ion et profils galvanostatique de décharge correspondant issus de la publication de C. Liu et al.¹⁴¹.

c. Matériaux actifs pour le stockage pseudocapacitif

Entre ces deux catégories on trouve les phénomènes pseudocapacitifs, définissant les matériaux d'électrodes présentant les caractéristiques électrochimiques d'une électrode capacitive, c'est-à-dire une dépendance linéaire de la charge stockée par rapport au changement de potentiel, mais où le stockage de la charge provient de mécanismes faradiques et électrostatique. Les matériaux pseudocapacitif comme RuO_2 ou MnO_2 sont utilisés pour le stockage électrochimique dans les pseudo-supercondensateurs¹⁴². Dans ces dispositifs, en plus

de l'accumulation électrostatique des charges en surface des électrodes, des réactions d'oxydoréduction rapide et réversible se produisent en surface (ou sub-surface sur quelques nanomètres) des oxydes (Figure 4-1 b). La pseudocapacité est accompagnée d'un transfert de charges électroniques entre l'électrolyte et l'électrode provenant d'un ion désolvaté et adsorbé en surface. Dans ce cas, on observe des CV de forme rectangulaire dont la signature correspond à des réactions d'oxydoréduction en surface très rapides (Figure 4-1 h).¹⁴³. Les caractérisations galvanostatiques ont alors un profil triangulaire, légèrement moins linéaire que pour un supercondensateur (Figure 4-1 e).

Nous avons vu, au travers cette état de l'art issu de la littérature, les différents types de matériaux utilisés pour le stockage électrochimique mettant en jeux des mécanismes capacitifs, faradiques ou pseudocapacitifs. Nous avons également mis en évidence le lien entre ces mécanismes et les caractéristiques des courbes en CP et CV correspondantes. La frontière entre les phénomènes pseudocapacitif et faradique dans les cas des matériaux actifs de batteries et de supercondensateur n'est cependant pas clairement établie. Nous verrons dans la prochaine partie que cette frontière est encore plus floue quand on s'intéresse aux matériaux de taille nanométrique.

d. Massif vs Nano/couches minces

Il est connu dans la littérature que les matériaux sous formes nanométriques (les films par exemple) peuvent présenter des propriétés différentes comparées à leurs analogues sous forme massive¹⁴⁴. De nombreux matériaux en couches minces sont étudiés pour leurs diverses propriétés (optiques, ferroélectrique, piézoélectriques, etc.) conférées ou améliorées par des effets à l'échelle nanométrique. Nous verrons donc, au cours de cette partie, quelques exemples mettant en lumière l'influence des effets nano sur les performances des matériaux de batteries.

Dans le cas des batteries lithium-ions, la préparation et l'utilisation de matériaux actifs d'électrode nanostructurés ont largement été étudiées ces deux dernières décennies. Ces recherches montrent que l'utilisation de matériaux sous forme nanostructurée permet une amélioration de leurs performances électrochimiques à divers niveaux. En effet, parfois prévisibles à partir de lois connues, les nano matériaux utilisés comme électrodes de batterie Li-ion peuvent également montrer des phénomènes intéressants et inattendus dus à des effets structuraux ayant un impact direct sur leurs performances et comportement électrochimiques. Certaines différences de performances électrochimiques entre matériaux massifs et matériaux

nanostructurés peuvent être facilement appréhendées par la très forte augmentation du rapport surface/Bulk du matériau ainsi qu'une réduction importante des distances de diffusion des ions lithiums. D'autres effets plus complexes reposent sur des modifications des propriétés locales des matériaux. Le passage d'une électrode massive à un matériau nanométrique conduit, comme expliqué en détail dans l'article de revue de Tarascon et al.¹⁴⁴ entre autres à :

- L'amélioration de la réversibilité de la réaction d'insertion et d'extraction des ions lithium sans destruction de la structure cristalline. Dans le cas des matériaux d'intercalation 3D, les plages de solutions solides sont exacerbées au détriment des plages de réactions biphasées : la structure est alors plus « souple » permettant une meilleure accommodation aux contraintes liées à l'intercalation des ions Li dans la structure cristalline et donc une amélioration de la durée de vie des électrodes. Pour certains matériaux, le passage aux nanostructures permet même d'effectuer des réactions de lithiation alors impossible sous leurs formes massives. C'est le cas du B-MnO₂ nanostructuré, capable d'intercaler dans sa structure un taux de lithium de 0.92 de façon réversible sans destruction de la structure cristalline après de nombreux cycles alors que sous sa forme bulk l'insertion électrochimique du lithium est impossible ou limitée à une quantité négligeable¹⁴⁵. Le passage du matériau massif au matériau nanostructuré permet alors d'améliorer les caractéristiques des matériaux d'intercalation déjà utilisés mais permet également l'utilisation de nouveaux matériaux.
- La réduction de la distance de diffusion des ions Li ce qui conduit à l'amélioration de la vitesse des réactions d'insertion/extraction. Le transport des électrons est également amélioré.
- Le changement de l'énergie du site des ions Li occupant le réseau hôte, qui affecte le potentiel électrochimique des électrodes dans le cas de très petites particules.

Le cas de Li_xFePO_4 est intéressant, son utilisation sous forme nanométrique entraîne différents changements. À température ambiante, le LFP sous forme massive montre une réaction d'insertion/extraction du lithium majoritairement biphasique entre les phases LiFePO_4 et FePO_4 délimitée par deux courts domaines de solution solide en début et fin de réactions pour $\text{Li}_{0,032}\text{FePO}_4$ et $\text{Li}_{0,962}\text{FePO}_4$.^{137,146,147}

Dans leur étude, G. Kobayashie et al.¹⁴⁰ montrent que la réduction de la taille des cristallites entraîne l'augmentation de l'étendue du domaine de solution solide (Figure 4-3 a). En effet, les mesures DRX montrent que pour une composition fixe $\text{Li}_{0,93}\text{FePO}_4$ les échantillons comportant des tailles de particules de 200nm et 80nm sont de composition biphasique $\text{LiFePO}_4/\text{LFP}$ tant dis que les particules de 40nm montrent une composition monophasique, se trouvant donc dans le domaine de solution solide. Les caractérisations électrochimiques effectuées sur ces échantillons présentent des différences remarquables : le profil galvanostatique passe d'un plateau, typique d'une réaction biphasique, pour des tailles de particules de 200nm vers des profils plus pentus, en « S », correspondant à une réaction de type solution solide pour des tailles de particules de 80 et 40nm, d'autant plus visible pour les particules de 40nm (Figure 4-3 b).

Des constatations semblables ont été faites par N. Meethong et al.¹⁴⁸ mettant en évidence dans leur étude le lien direct entre la réduction de la taille des particules de LFP et l'extension des domaines de solutions solide. P.Gibot et al.¹⁴⁹ montrent par la suite la possibilité d'obtenir une réaction en solution solide sur toute la plage de lithiation/delithiation du LFP pour des nanoparticules de 40nm. Les profils en « S » de charge/décharge typique d'une réaction en solution solide obtenu pour ces nanoparticules de LFP, comparé au profil sous forme de plateau pour le LFP massif, sont présentés en Figure 4-3 c. Plus récemment, début 2022, l'équipe de B. Liu et al.¹⁵⁰ ont obtenus des résultats similaires pour des nanoclusters composés de particules de 8nm de LFP. Cette nano structuration originale permet d'obtenir une réaction en solution solide sur toute la plage de lithiation/delithiation du LFP pour des températures allant de l'ambiante à -40°C tout en conservant de bonnes performances électrochimiques. L'ensemble des études théoriques et expérimentales réalisées sur LFP montre que l'apparition de cette solution solide stable sur l'ensemble de la plage d'intercalation du lithium est possible pour des tailles de particules comprises entre 5 nm et 50 nm¹⁵¹. La disparition de la transition de phase biphasique est expliquée par l'augmentation du stress entre les deux phases avec la diminution

de la taille de particules, la coexistence des deux phases dans une même particule devient alors instable conduisant à la réduction de la zone de réaction biphasique.

Ces diverses recherches montrent les aspects bénéfiques de l'augmentation des domaines de solution solide, où la diffusion des charges est améliorée, sur la cyclabilité et les performances du matériau.

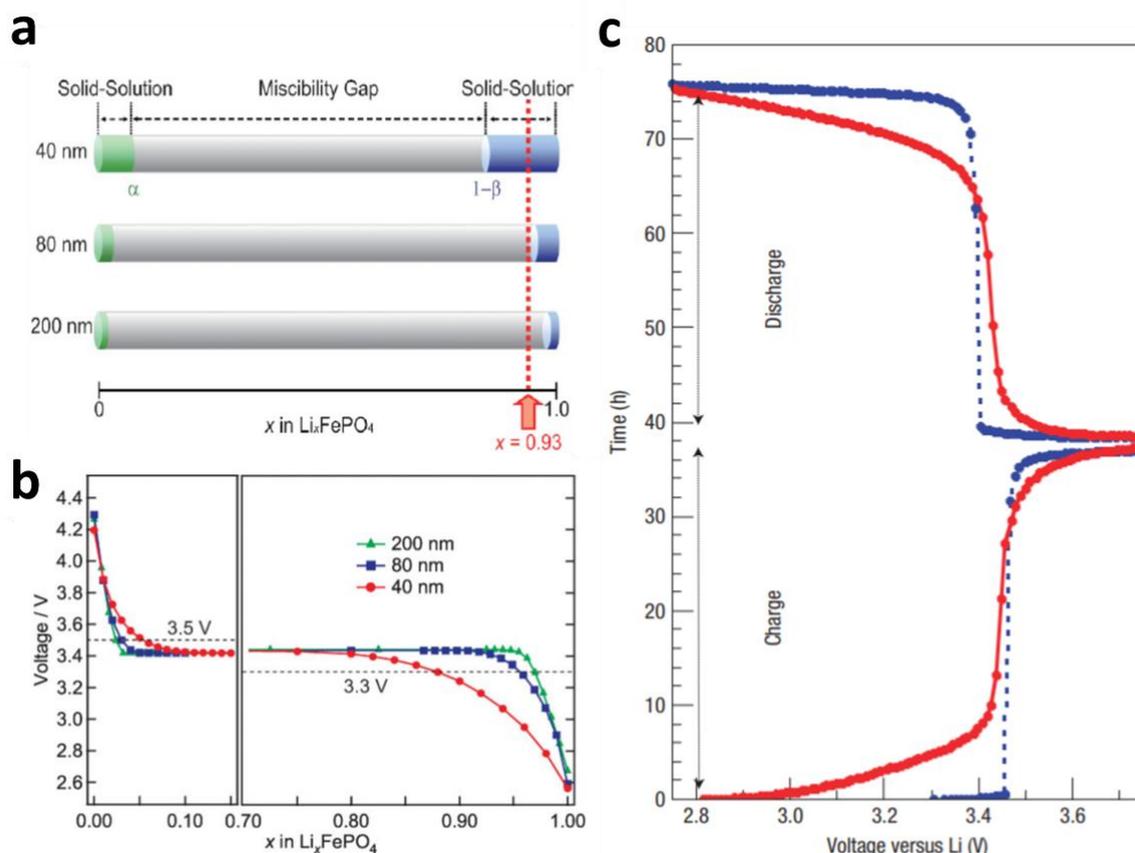


Figure 4-3 (a) Schéma représentant la dépendance des domaines de solution solide aux tailles de particules de LFP étudiées par G. Kobayashie et al.¹⁴⁰ avec en (b) la caractérisation électrochimique de ces mêmes particules.(c) Comparaison entre le profil galvanostatique du LFP bulk (plateau) et celui obtenu par P.Gibot et al.¹⁴⁹ pour des particules de 40nm.

Un phénomène similaire est observé dans le cas du TiO₂ Anatase sous forme de nanoparticules^{152,153}. Une étude réalisée par Wagemaker et al.¹⁵⁴ montre la dépendance entre performance électrochimique et taille de particules. La réduction de la taille des particules entraîne l'augmentation de la région de solution solide de Li_xTiO₂ (x= 0.03 et 0.21 pour des particules de TiO₂ de 120nm et 7nm respectivement), on observe également la formation d'une

phase riche en lithium Li_1TiO_2 pour les particules de 7nm qui n'est pas observée pour le TiO_2 massif où le taux d'intercalation du lithium est limité à $\text{Li}_{0.55}\text{TiO}_2$ (Figure 4-4 a).

Dans le cas du spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, il est possible d'insérer un taux de lithium plus important en surface du matériau que dans le volume¹⁵⁵, $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ contre $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ respectivement. L'utilisation du LTO sous forme nanométrique permet alors, en augmentant le rapport surface sur volume, d'améliorer la capacité de stockage tout en passant d'un profil galvanostatique sous forme de plateau vers un profil plus pentu correspondant à une solution solide (Figure 4-4 b)¹⁵⁶. Une étude systématique réalisée par Kavan et al.¹⁵⁷ sur des films minces de LTO, dont la plage des tailles de particules varient de 1 μm à 9nm, montre qu'une taille de particules de 20nm permet d'obtenir des performances électrochimiques optimales tout en maintenant une bonne cyclabilité.

Le LiCoO_2 massif, matériau d'électrode positive lamellaire de batteries Li-ion largement commercialisé, montre un profil de charge en « S » typique des matériaux lamellaires sur une grande partie de la réaction correspondant à la lithiation en surface suivi par un plateau à 3,9 V (par rapport à Li/Li^+) correspondant à la lithiation dans le volume de ce matériau (Figure 4-4 b). Cependant, M. Okubo et al.¹⁵⁸ ont montré en 2006 que le plateau de potentiel disparaît peu à peu avec la réduction de la taille des particules LiCoO_2 . Pour des nanoparticules de 6 nm, le plateau a complètement disparu, montrant alors des profils galvanostatiques triangulaires à l'instar des matériaux pseudocapacitifs (Figure 4-4 b). Ce phénomène est expliqué d'une part, par la réduction de la longueur des chemins de transfert des ions lithium, augmentant ainsi drastiquement la capacité de vitesse de cyclage. D'autre part, avec la réduction des tailles de cristallites, la contribution de l'intercalation des ions Li dans les feuillets CoO_2 de surface devient prédominante, comparée à l'intercalation dans le volume, exacerbant ainsi le comportement capacitif du matériau.

Ces quelques exemples appuient le fait que dans certains matériaux d'électrode le passage d'une échelle massive à l'échelle nanométrique peut mener à la modification des propriétés ou à l'apparition d'effets affectant le comportement du matériau, en particulier pour les mécanismes d'insertion/extraction du lithium à plusieurs phases. Avant de passer à l'étude expérimentale, nous étudierons, dans la prochaine partie de ce chapitre les mécanismes structuraux mis en jeu lors de l'intercalation/extraction des ions lithium dans le spinelle LMNO, puis nous nous intéresserons à l'influence de la nano structuration sur ces mécanismes.

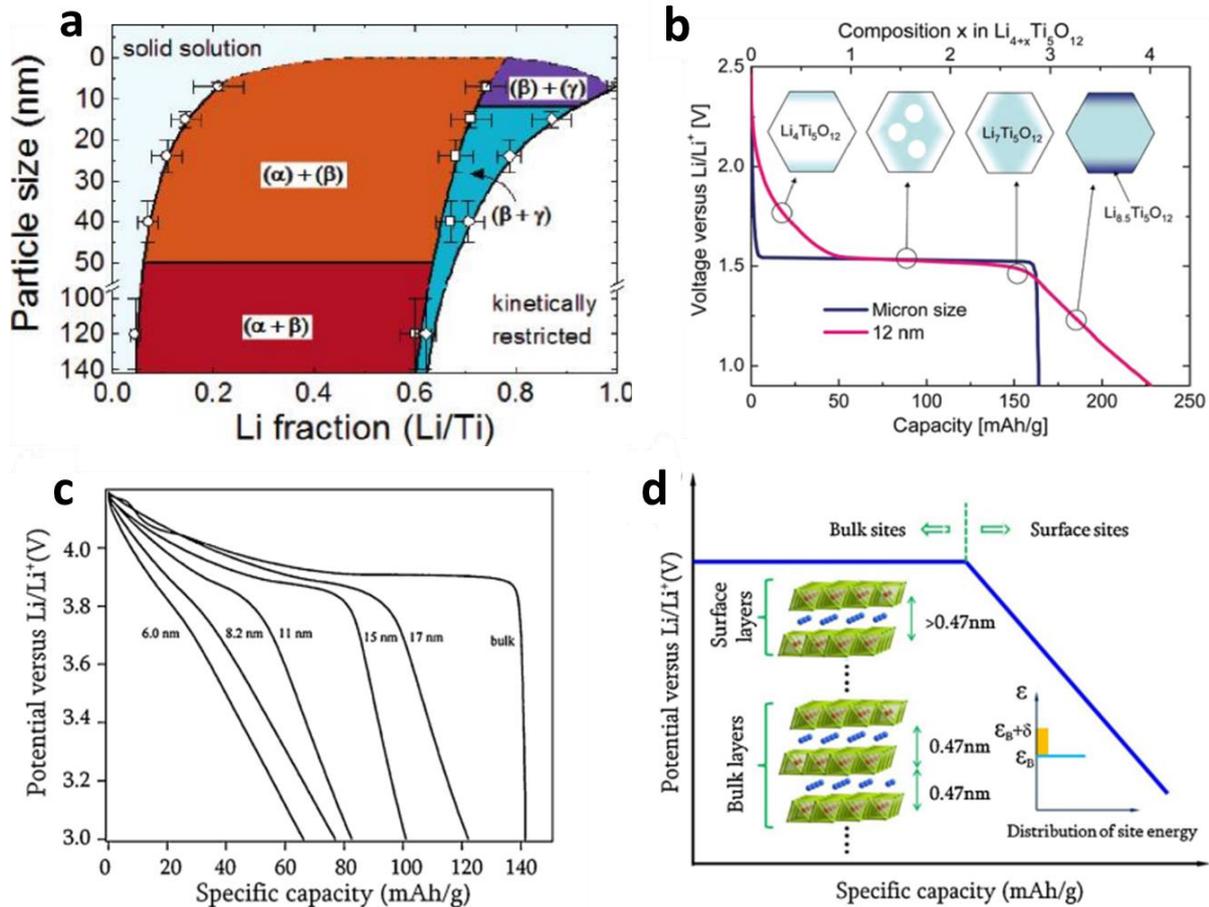


Figure 4-4 : (a) Diagramme de phase de Li_xTiO_2 anatase en fonction de la taille des cristallites d'après l'étude de Wagemaker et al.¹⁵⁴. (b) Illustration de l'origine du profil de tension en « S » et de l'amélioration de la capacité dans les LTO nanométriques proposée par Wagemaker et al.¹⁵⁶. (c) Courbes galvanostatique de seconde décharge pour LiCoO_2 de différentes tailles de particules¹⁵⁸. (d) Courbe de potentiel de décharge attendue pour LiCoO_2 nanocristallin. Un comportement de type condensateur électrostatique est attendu pour l'intercalation des ions Li dans les couches de surface^{141,158}.

III. État de l'art des études structurales réalisées sur LMNO bulk et nano/couche mince

Les transformations structurales mises en jeu au cours du processus électrochimique d'extraction et d'insertion du lithium du LMNO bulk ont été largement étudiées ces dernières années^{159–168}.

Dans le cas du LMNO massif, les transformations structurales réversibles ayant lieu pendant la délithiation/lithiation du matériau sont généralement décrites dans la littérature par deux transitions de phase successives, Li_1MNO vers $\text{Li}_{0.5}\text{MNO}$ puis $\text{Li}_{0.5}\text{MNO}$ vers MNO ¹⁶⁴. Lors de ces transitions, la structure spinelle cubique reste inchangée, cependant le paramètre de

maille diminue, de 8.17 Å pour LMNO, à 8.08 Å pour $\text{Li}_{0.5}\text{MNO}$ et ensuite à 8.00 Å pour la phase totalement delithiée MNO. Cette contraction de la maille entraîne un changement de volume de 3% entre LMNO et $\text{Li}_{0.5}\text{MNO}$, puis de 3,3 % entre $\text{Li}_{0.5}\text{MNO}$ vers MNO, soit un changement de volume total de 6,3%.¹⁵⁹ Les études expérimentales montrent que les caractéristiques de ces deux transitions de phase sont fortement dépendantes de nombreux paramètres, notamment de l'ordre structural entre les cations métalliques Mn et Ni.

Dans le cas du spinelle désordonné (Fd-3m), les études expérimentales montrent une large zone de transition de phase en solution solide suivie par une ou deux réactions biphasées autour d'un potentiel de 4.7 V versus Li/Li⁺ (Figure 4-5 a).^{159,163,165-169} Ces résultats sont en accord avec l'étude théorique de Lee et al.¹⁷⁰ montrant qu'une phase LMNO désordonnée présente à température ambiante une réaction en solution solide pour une quantité de lithium $x \geq 0,5$ suivi par une réaction biphasée. Cette étude théorique suggère également la possibilité d'obtenir une réaction en solution solide sur toute la plage d'insertion/extraction du lithium pour une phase désordonnée ou les ions Ni et Mn sont uniformément distribués. Ce domaine de réaction en solution solide est caractérisé en DRX par un déplacement progressif des pics de diffraction vers les grands angles au cours de l'extraction du lithium, montrant une contraction de la maille cristalline (Figure 4-5 a). Dans ce cas, c'est l'oxydation du Nickel qui entraîne la diminution progressive de la longueur moyenne des liaisons M-O et donc la diminution progressive du paramètre de maille¹⁶⁰.

Dans le cas du spinelle ordonné (P4₃2), deux transitions biphasées entre les trois phases cubiques sont observées avec la présence d'une plage de solution solide en début de réaction moins étendue que pour la phase désordonnée (Figure 4-5 b).^{159,163-167,169} Pour la phase ordonnée, cette réaction en solution solide n'est pas caractérisée par un déplacement significatif des pics de diffraction du LMNO. Kan et al.¹⁶⁰ montrent alors que la diminution du taux de lithium entraîne la diminution progressive de la longueur des liaisons Ni-O qui est compensée par l'élargissement des canaux permettant la conduction des ions lithium. La longueur des liaisons Mn-O reste quant à elle relativement constante, entraînant au final une très faible modification du paramètre et du volume de la maille cristallographique¹⁶⁰.

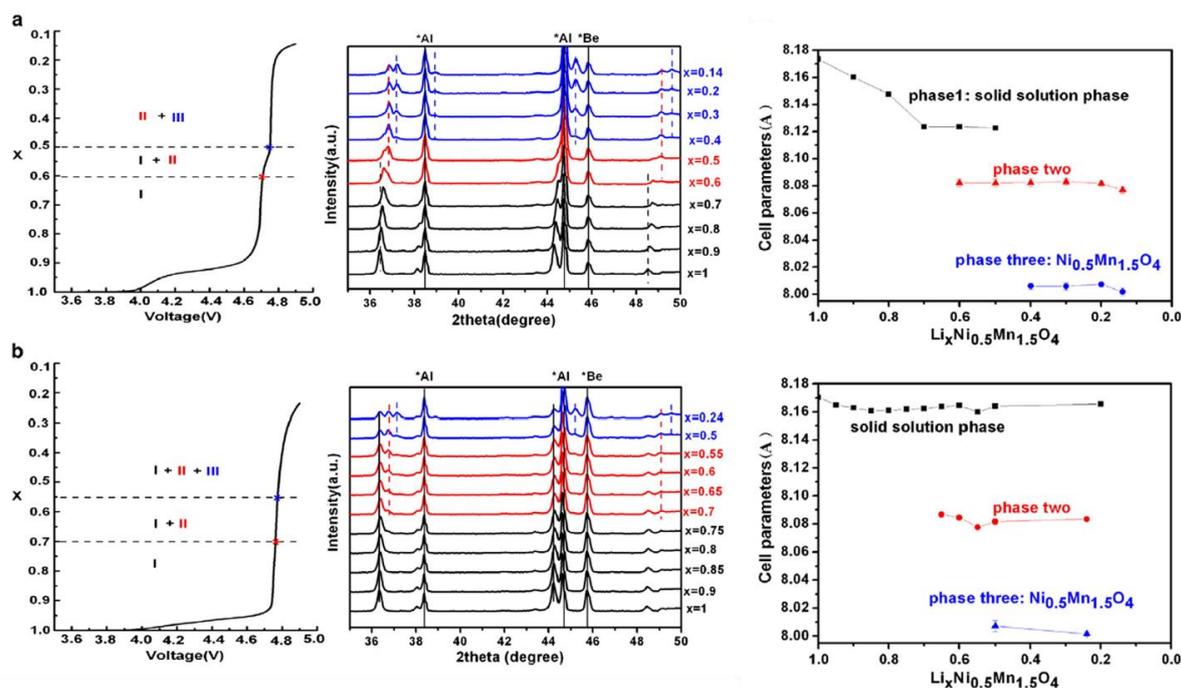


Figure 4-5: Figures issues de la publication de Wang et al.¹⁵⁹ Courbes de décharges électrochimiques et analyses XRD in situ en relation avec les paramètres de maille calculés pour les phases LMNO désordonnées (a) et ordonnées (b). Ces résultats mettent en lumière les différences de transformations structurales entre la phase $Fd-3m$ et $P4_332$ lors du cyclage électrochimique.

Certaines études mettent également en évidence l'influence d'autres paramètres comme l'orientation préférentielle des cristallites (facettes en surface des cristallites)^{163,171}, la substitution¹⁷²⁻¹⁷⁴ ainsi que la morphologie et les tailles de particules^{169,171,175} sur les mécanismes de transition de phases mis en jeu lors du cyclage du LMNO. Cependant, ces paramètres sont intimement liés, ils dépendent généralement des conditions de synthèse utilisées, conditions de synthèse qui influent également l'ordre des ions Mn/Ni dans la structure. De plus, les phases LMNO ordonnées et désordonnées peuvent très bien coexister dans une même particule, la phase LMNO ordonnée présentant généralement des domaines où la structure est désordonnée.¹⁷⁶

Par exemple, l'étude réalisée par Hai et al.¹⁶³ met en évidence l'influence du type de plan cristallin en surface des particules sur les propriétés électrochimiques. Dans cette étude, deux types de particules sont étudiées, des octaèdres montrant exclusivement en surface des facettes (111) et des plaquettes montrant des facettes (112), présentées en Figure 4-6 a et d. Il est important de noter qu'en plus de la différence d'orientation des facettes en surface, la

morphologie des particules est aussi différente. De plus, ces deux types de particules, de structures ordonnées, montre des taux de Mn^{3+} différents, mis en évidence par les pics d'oxydation à 4V dans les CV en Figure 4-6 b et e, directement liés au niveau d'ordre réel dans les particules. Comme indiqué par les auteurs, les particules octaédriques présentent un taux d'ordre plus important comparé aux particules sous forme de plaquettes. On identifie d'ailleurs un comportement de transition de phase typique du LMNO désordonnée pour les plaquettes contre un comportement typique du LMNO ordonnée pour les octaèdres (Figure 4-6 c et f). Ici, trois paramètres influent alors les résultats électrochimiques et structuraux : l'orientation des facettes en surface des cristaux, la morphologie et le taux d'ordre/désordre des ions Mn/Ni. Cette étude met clairement en évidence la difficulté d'étudier l'influence d'un seul paramètre sur les performances électrochimiques et les mécanismes structuraux dans le cas du LMNO.

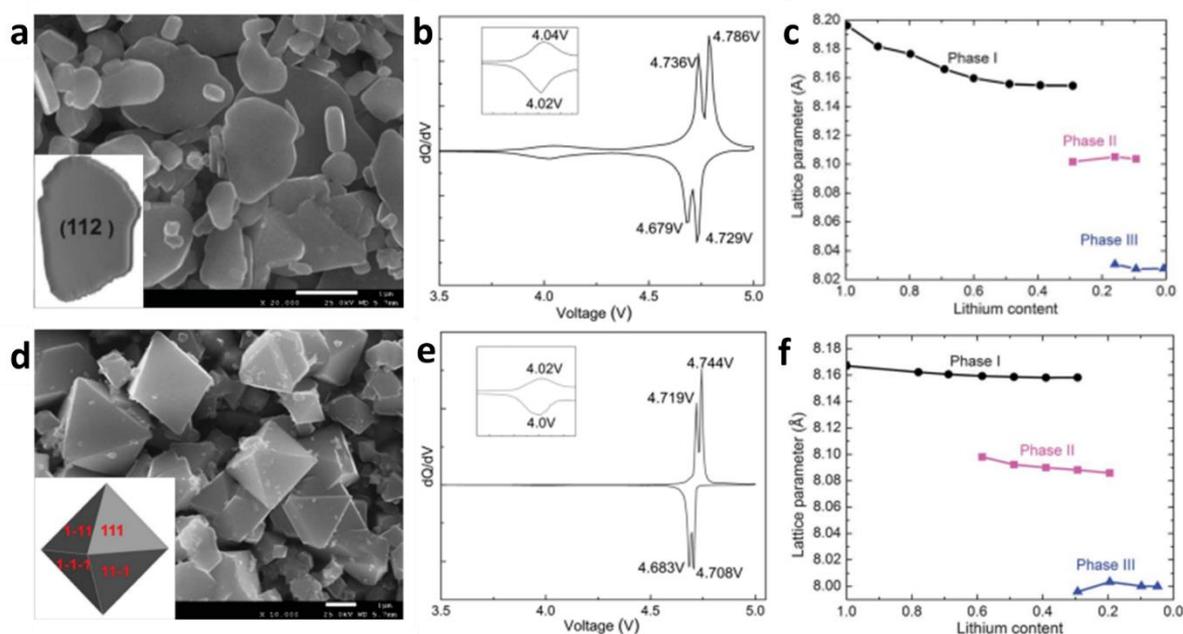


Figure 4-6 : Figures issues de la publication de Hai et al.¹⁶³ Images MEB des particules de LMNO sous forme de plaquettes (a) et d'octaèdres. CV des plaquettes (b) et des octaèdres (e), les encarts présentent un zoom sur l'activité du Mn. Paramètres de maille obtenus par étude in situ des plaquettes (c) et des octaèdres (f).

Il est également intéressant de noter que le taux d'ordre/désordre des cations Mn/Ni dans la structure du LMNO a un impact direct sur les profils galvanostatiques de charge/décharge du matériau. Comme expliqué en début de chapitre, une transition de phase en solution solide induit un profil galvanostatique plus pentu, en « S », comparé à une transition biphasique présentant un profil sous forme de plateau. On observe effectivement un profil plus pentu en début de charge pour la phase LMNO désordonnée que pour la phase ordonnée (Figure 4-5). De plus, le profil galvanostatique du LMNO désordonné présente en cours de plateau, pour un taux de lithium $x=0.5$, un saut de potentiel (60mV)^{159,163,176-178} qui n'est pas ou peu présent pour la phase LMNO ordonnée (Figure 4-5). Eunseok Lee & al.¹⁷⁹ démontrent théoriquement à l'aide de calculs DFT que le saut de potentiel entre l'oxydoréduction de Ni^{2+}/Ni^{3+} et Ni^{3+}/Ni^{4+} est lié au niveau d'ordre des cations. Les résultats montrent que la phase LMNO désordonnée est compatible avec des réarrangements stables des ions Li et des lacunes (arrangement Li/Vac) pour une teneur en lithium comprise entre 1 et 0,5 avec l'apparition de la forme la plus stable pour $x=0,5$ où Li et lacunes sont organisés en zig-zag Vac-Li-Vac-Li-.... Ces réarrangements conduisent à un potentiel de travail plus faible pour $x \geq 0,5$. Dans le cas de la phase LMNO ordonnée pure où il n'y a pas de réarrangement Li/Vac favorable, le saut de potentiel à $x=0,5$ n'est pas observé. La présence d'un léger saut de potentiel (15mV) dans le cas de la phase ordonnée est donc reliée à la présence de domaines désordonnés.¹⁷⁶ Les informations issues des études réalisées dans la littérature concernant les paramètres de mailles des différentes phases LMNO, Li_{0.5}MNO et MNO, ainsi que les caractéristiques de la plage de solution solide en fonction de l'ordre de la structure du LMNO sont présentées dans le tableau 1.

De nombreuses études concernant l'apport de la nanostructuration sur les performances électrochimiques du LMNO ont été effectuées ces 20 dernières années^{75,162,169,175,177,180-188}. Parmi la grande diversité de nanostructures étudiées on trouve des poudres nanocristallines^{162,169,175,180,184}, des structures poreuses^{75,187,188}, des nanosphères creuses¹⁸¹, des nano-fils^{177,182,183} ou encore des clusters de nanoplaques¹⁸⁶ et de nanoparticules¹⁸⁵. Quelques images MEB de certaines de ces structures sont présentées en Figure 4-7.

Tableau 4-1 ; état de l'art sur les analyses DRX in situ / ex situ du LMNO dans la littérature.

Publication	Structure	type	SS Li _x MNO	a Li ₁ MNO (Å)	a Li _{0,5} MNO (Å)	a MNO (Å)	type d'analyse DRX	Vitesse de cyclage
E.Baudrin ²⁶	Fd $\bar{3}m$	Poudre 200–400 nm	1 - 0,6	8,17 - 8,12	8,08	8,00	Lab in situ	C/20
E.Baudrin ²⁶	P4 ₃ 2	Poudre 200–400 nm	1 - 0,65	8,17	8,08	8,00	Lab in situ	C/20
B.Hai ³⁰	Principalement désordonné	Plaques cristalline 2 μ m*100 nm	1 - 0,3	8,2 - 8,15	8,1	8,03	Synchrotron in situ	C/18
B.Hai ³⁰	Principalement ordonné	Cristal octaèdre 2 μ m	1 - 0,6	8,17	8,09	8	Synchrotron in situ	C/18
H. Duncan ³²	P4 ₃ 2	Poudre micrométrique	1 - 0,6	8,169 - 8,16	8,089	8,008	Synchrotron in situ	C/10
H. Duncan ³²	Fd $\bar{3}m$	Poudre micrométrique	1 - 0,6	8,152 - 8,112	8,09	8,02	Synchrotron in situ	C/10
M. Kunduraci ³⁶	Fd $\bar{3}m$	Nanostructure poreuse	1 - 0,8	8,177 - ?	8,09	8,005	Lab in situ	C/5
M. Kunduraci ³⁶	P4 ₃ 2	Nanostructure poreuse	1 - 0,8	8,167	8,095	8,016	Lab in situ	C/5
K. Rhodes ²⁸	non connue	Poudre commerciale	1 - 0,45	8,1709 - 8,139	8,085	8,003	Lab in situ	C/5
H. Komatsu ³⁵	Fd $\bar{3}m$	Poudre micrométrique	1 - 0,75	8,175 - 8,15	8,093	8,011	Synchrotron TR-XRD	1C
K. Ariyoshi ³¹	P4 ₃ 2	Poudre micrométrique	1 - 0,8	8,17	8,09	8,00	Lab ex situ	?
J.-H. Kim ³⁴	Fd $\bar{3}m$	Poudre micrométrique	1 - 0,3	8,172	8,08	7,99	Lab ex situ	C/7
J.-H. Kim ³⁴	P4 ₃ 2	Poudre micrométrique	inconnue	8,166	8,08	7,99	Lab ex situ	C/7

J. Yang et al.¹⁶² observent une amélioration de la capacité de vitesse de charge/décharge pour des particules de 50nm de structure ordonnée et désordonnée comparées à des particules de 1 μ m. Cependant les poudres nano-désordonnées montrent une rétention de capacité après 100 cycles plus faible que les poudres micro-désordonnées, phénomène associé aux réactions de surface avec Mn³⁺ exacerbées dans le cas de nanoparticules. Les poudres nano-ordonnées montrent quant à elle une meilleure capacité de rétention que les poudres micro-ordonnées. Des résultats semblables sont observés dans la majorité des études réalisées sur LMNO nano. Une meilleure capacité de vitesse de cyclage a également été observée pour des poudres de particules nanométriques de 450 nm en comparaison avec des poudres de taille micrométrique de 2-3 μ m¹⁸⁰ ainsi que pour des poudres nanométriques de 70nm comparées à des poudres

micrométriques de $1\mu\text{m}$ ¹⁸⁷ avec, dans les deux cas une diminution de la cyclabilité due aux réactions de surface. Sun et al.¹⁸¹ montrent avec leurs nanostructures particulières, composées de microsphères creuses de LMNO sur lesquelles sont agrégés des cristaux sous forme de nanoplaquettes de 20nm d'épaisseur (Figure 4-7 b) dont la surface exposée est composée à 90% de facettes (111), une amélioration de la vitesse due à la réduction des chemins de diffusion ionique et électronique, tout en conservant une très bonne cyclabilité (92% de rétention de capacité après 1500 cycles). Cette durabilité est permise par la haute stabilité du Mn en surface des facettes (111) comparée à d'autres orientations¹⁸¹.

La nano structuration a donc un impact positif sur les performances électrochimiques du LMNO, plus particulièrement pour la phase ordonnée. Cependant, si malheureusement l'augmentation de surface exacerbe les réactions de dégradation et diminue donc la cyclabilité du matériau notamment dans le cas de la phase désordonnée (présence de Mn^{3+}), l'orientation préférentielle spécifique des cristaux permet d'atténuer ce phénomène.

Dans ces diverses études, mettant en évidence l'intérêt de la nanostructuration du LMNO, les mécanismes structurels n'ont pas, ou peu, été explorés. Myung et al.¹⁷⁵ ont rapporté une étude XRD ex situ sur des poudres nanocristallines de LNMO (50nm) et ont montré l'augmentation la zone de solution solide jusque $\text{Li}_{0.2}\text{MNO}$. Kunduraci et al.¹⁶⁹ montrent des comportements structuraux de charge/décharge semblable au matériau massif pour des poudres nanométriques de 50-70nm de LMNO ordonnées et désordonnées.

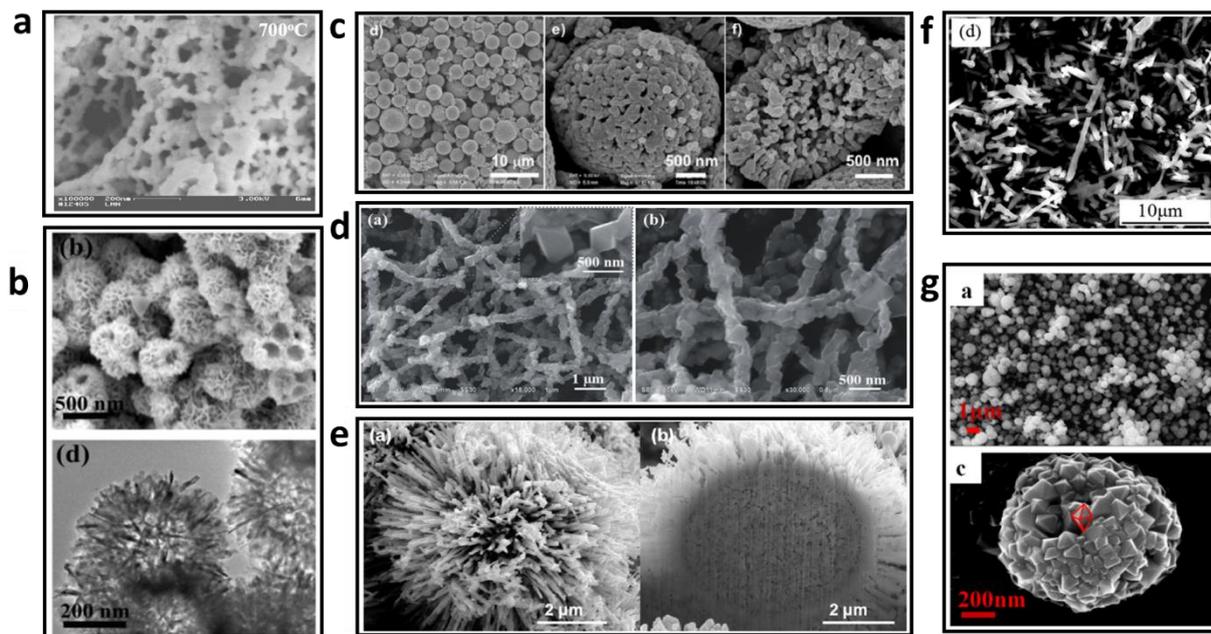


Figure 4-7 : Présentation d'images MEB de différentes nanostructures de LMNO issues de la littérature (a) poudres nanocristallines¹⁶⁹, (b) sphères creuses avec agrégat de nanoplaquettes en surface¹⁸¹, (c) microsphères poreuses¹⁸⁸, (d) et (f) nano-fibres^{182,183}, (e) nanosphères poilues¹⁷⁷ et (g) agrégats sphériques de nano cristaux¹⁸⁵.

De mêmes, dans les études concernant le développement et la caractérisation du LMNO en couche mince utilisant diverses techniques de dépôt, dont la PLD^{88,189–191}, le spincoating^{89,91}, pulvérisation électrostatique^{77,192} et la pulvérisation cathodique magnétron (PCM)^{193–197,82,102,83}, les transformations structurales lors du cyclage du matériau sont très peu étudiées par DRX. On trouve actuellement une seule étude, réalisée par Loïc Bagetto et al.⁸², concernant la préparation et la caractérisation de couches minces de LMNO préparée par pulvérisation cathodique magnétron où des mesures ex situ par XRD ont été réalisées. Ces analyses ont été effectuées sur des couches minces d'environ 2 micromètres d'épaisseur déposées à l'aide de deux cibles « home-made » de composition différentes ($\text{Li}_1\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ et $\text{Li}_{0.75}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) sur substrat en alumine revêtu d'une couche de platine. Les échantillons préparés ont été analysés par XRD à différents états de charge (Figure 4-8) : Pristine, chargée à 4.7 V, à 4.85 V et après un cycle de charge/décharge. Ces mesures montrent la réversibilité de la réaction et un paramètre de maille proche de celui attendu pour la phase spinelle LMNO ordonnée. Cependant le nombre de mesures DRX ex situ effectué dans cette étude n'est pas assez conséquent pour avoir un accès global et détaillé sur les changements structuraux lors du cyclage électrochimique ne permettant pas une comparaison avec le LMNO massif.

A notre connaissance, aucune étude détaillée sur les mécanismes structuraux mis en jeu lors de la lithiation/delithiation du LMNO en couche mince n'a été à ce jour rapportée dans la littérature. Dans la prochaine partie, une étude expérimentale approfondie des mécanismes d'insertion-extraction du Li dans nos couches minces de LNMO pendant le premier cycle électrochimique de charge/décharge, en utilisant la diffraction des rayons X (XRD) et la spectroscopie Raman sera présentée.

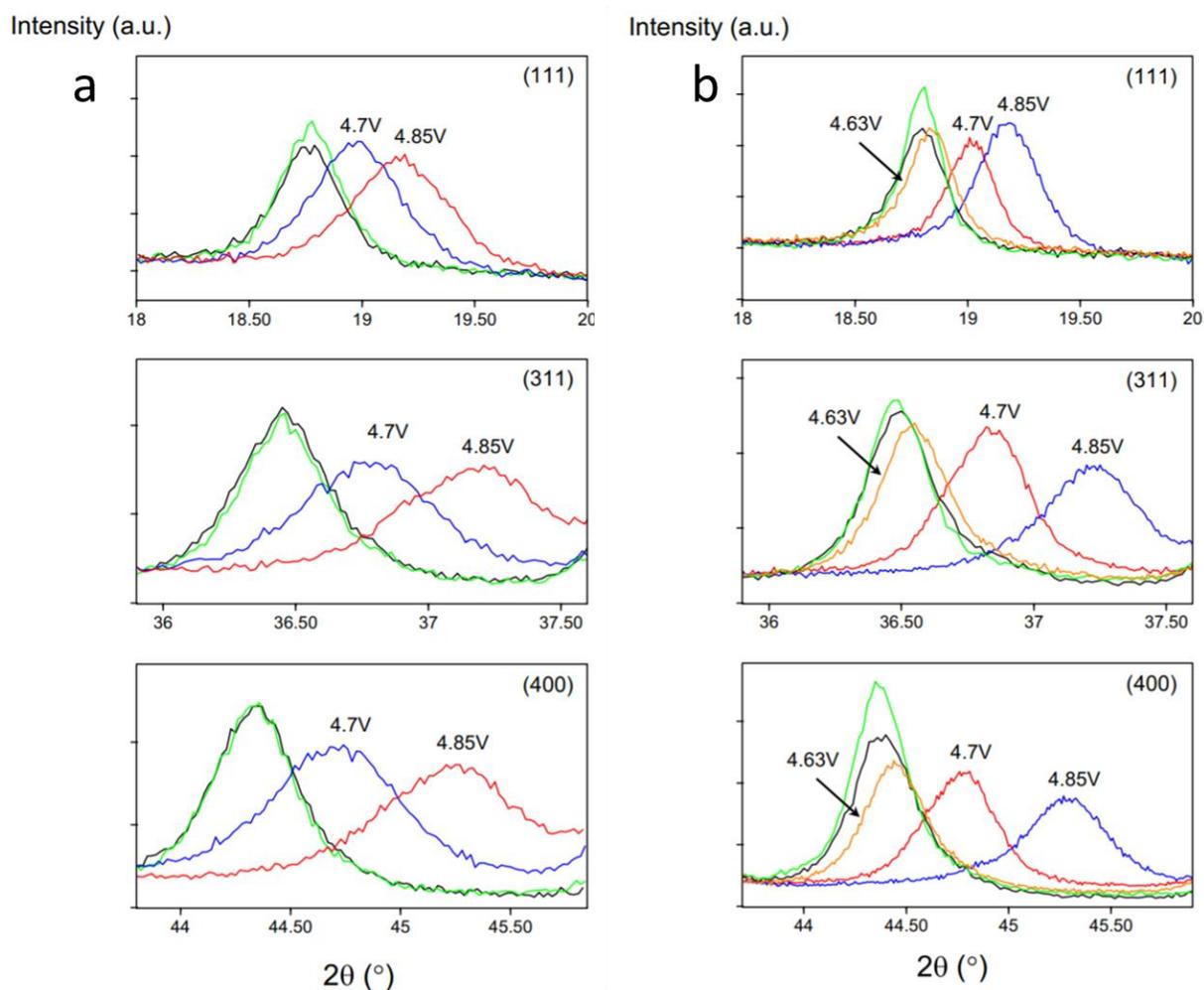


Figure 4-8 : Figures issues de la publication de Wang et al.⁸². Caractérisation des changements structuraux par XRD pour les films minces LMNO pulvérisés à partir d'une cible Li_{3/4}MNO (a). Les diffractogrammes XRD pour les électrodes pristine (noir), chargées à 4.7 V (bleu), 4.85 V (rouge) et après un cycle à 3,5 V (vert) sont présentés pour les pics de diffraction (111) (311) et (400). Caractérisation des changements structuraux par XRD pour les films minces LMNO pulvérisés à partir de la cible Li₁MNO. Les diffractogrammes XRD pour pristine (noir), 4.63 V (orange), 4.7 V (rouge), 4.85 V (bleu) et après un cycle (3.5 V, vert) sont présentés pour les pics de diffraction (111), (311) et (400).

IV. Étude combinée des transformations structurales de LMNO en cyclage.

a. Tests préliminaires de faisabilité

Dans un premier temps, afin de vérifier la faisabilité de l'étude, nous avons effectué des tests de mesures ex situ DRX sur nos couches minces. Pour cela, deux échantillons LMNO en cours de cyclage électrochimique ont été stoppés à des états de charges différents lors des 2 et 3èmes cycles de charge (délithiation) du matériau (Figure 4-9 b et c). Le premier état de charge a été stoppé au début du deuxième palier d'oxydation du nickel à 4.72V vs Li/Li+, lors du 2ème cycle, et le deuxième, à la fin de la charge à 4.80V vs Li/Li+ lors du 3ème cycle. Ces échantillons ont par la suite été analysés par μ XRD afin de déterminer le paramètre de maille du matériau. Les diffractogrammes et paramètres de maille obtenus pour le matériau pristine et chargés sont présentés en Figure 4-9 a. On trouve un paramètre de maille de 8.004 Å pour l'échantillon totalement délithié, résultat très proche du paramètre de maille obtenu pour la phase MNO dans la littérature. Pour l'échantillon dont la charge a été stoppée après le premier palier d'oxydation du nickel, on trouve un paramètre de maille de 8.105 Å qui est légèrement plus important que ce que l'on trouve pour le paramètre de maille de la phase Li_{0.5}MNO dans la littérature. Une seule phase est observée pour ce dernier échantillon.

Ces premières expérimentations, bien qu'insuffisante pour tirer des conclusions sur les changements structuraux de nos couches minces de LMNO, nous ont permis de valider la faisabilité de l'étude ex situ et de mettre en lumière les difficultés rencontrées. Concernant la méthode, il est nécessaire, une fois l'électrochimie terminée, de stopper la mesure, de démonter rapidement la cellule électrochimique afin de rincer l'échantillon pour éliminer l'électrolyte résiduel présent sur la surface de la couche mince afin d'éviter au maximum la réinsertion spontanée du lithium dans le matériau. Nous avons validé par XRD la stabilité dans le temps des échantillons ainsi préparés au contact de l'air ambiant. Nous avons également remarqué que le temps de la 1ère charge n'est pas égal entre toutes les zones analysées ce qui peut poser problème pour prévoir le moment où l'électrochimie doit être stoppée. Pour ces premiers tests, les mesures en électrochimie des deux échantillons ont été coupées à des cycles différents car la 1^{re} charge du premier échantillon a duré 12h contre 20h pour le deuxième, le but étant ici de valider la faisabilité des expérimentations et non d'effectuer une étude rigoureuse. Ces difficultés ont été prises en compte pour l'étude ex situ réalisée par la suite, présentée dans la prochaine partie de ce chapitre.

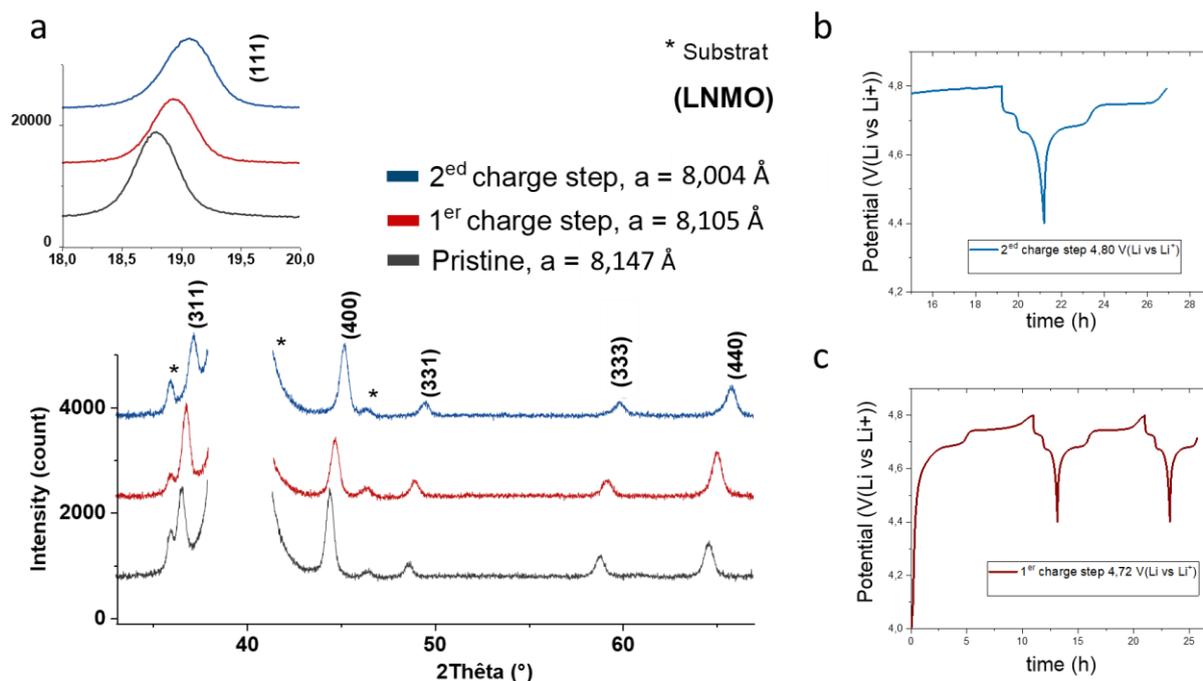


Figure 4-9 : (a) diffractogramme des échantillons de LMNO préparés à différents états de charge, le matériau pristine est en gris, le matériau chargé à 4.72V vs Li/Li+ en rouge et le matériau chargé à 4.8V vs Li/Li+ bleu, l'encart présente un zoom sur le pic (111) du LMNO. Les caractérisations electrochimiques (CP) des échantillons cyclés sont présentées en figure (b) et (c)

b. Préparation des échantillons et caractérisations préliminaires

Pour cette étude, deux types d'échantillons LMNO de différentes épaisseurs ont été préparés sur des substrats Si/Al₂O₃/CrPt pour à la fois les analyses Raman et XRD, d'épaisseur 400nm et 800nm, respectivement. Les échantillons utilisés pour les analyses XRD sont plus épais afin d'obtenir une intensité de diffraction plus facilement mesurable. A noter qu'il n'est pas possible d'utiliser la même zone d'échantillon pour effectuer toutes les mesures ex situ aux différents états de charge/décharge. En effet, en mettant une zone déjà préparée en contact avec l'électrolyte lors de la préparation de la cellule, le lithium va venir se réinsérer naturellement dans le matériau. Dans ces conditions, il a été nécessaire de préparer suffisamment d'échantillons en prévision du nombre de mesures à effectuer. Pour cela, quatre dépôts de LMNO on était effectué sur des demi-wafers de 3 pouces, deux dépôts de 400nm pour les analyses Raman et deux dépôts de 800nm pour les analyses XRD. Pour chaque dépôt, un morceau de substrat est ajouté en supplément du demi-wafer, en prévision des analyses morphologiques par MEB. Nous avons, dans un premier temps, caractérisé les propriétés

électrochimiques des échantillons, avant de lancer les analyses ex-situ Raman et DRX. Les conditions de dépôts sont présentées dans le Tableau 4-2, la préparation des échantillons est illustrée dans le schéma de la Figure 4-10. Il reste donc la place pour environ 15 zones de cyclage électrochimique pour les analyses ex situ par demi-wafer.

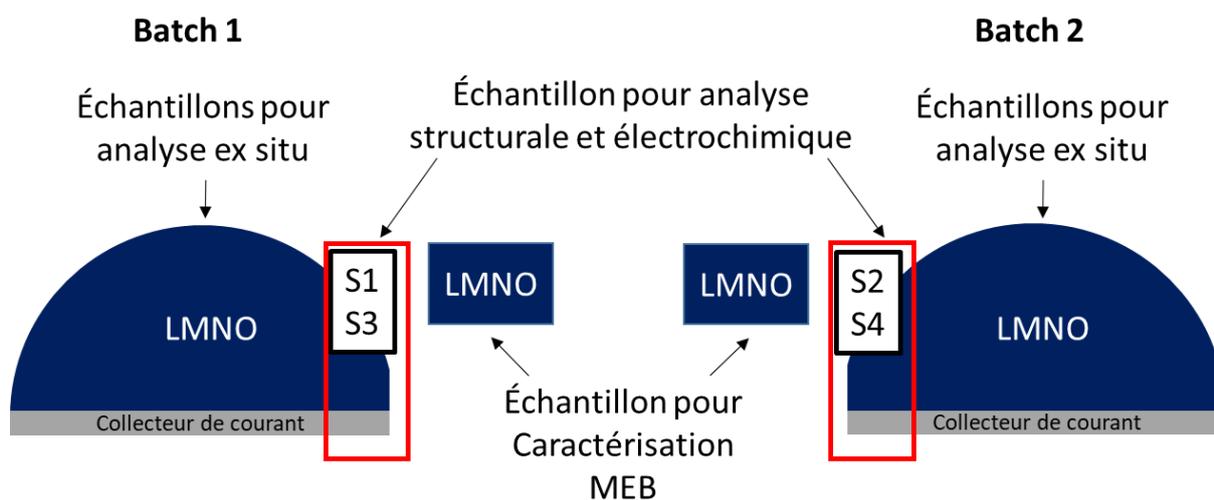


Figure 4-10 : Schéma de la préparation des échantillons de LMNO, deux demi-wafers sont préparés pour chaque technique de caractérisation (XRD et Raman), un morceau de chaque wafer est réservé aux caractérisations préalables. Un morceau de substrat est ajouté en plus pendant chaque dépôt afin d'effectuer les caractérisations morphologiques par MEB.

Chapitre 4

Tableau 4-2 : conditions de dépôts des échantillons préparés pour l'étude ex situ Raman et XRD.

Échantillon	Nature du substrat	T dépôt, °C	P dépôt, *10 ⁻² mbar	t dépôt, min	T recuit, °C	t recuit, min	Épaisseur, nm	Puissance W
Étude Raman								
Batch1 (S1)	Al ₂ O ₃ /Cr+Pt	amb	2,5	180	700	120	400	100
Batch 2 (S2)	Al ₂ O ₃ /Cr+Pt	amb	2,5	180	700	120	400	100
Étude XRD								
Batch1 (S3)	Al ₂ O ₃ /Cr+Pt	amb	2,5	180	700	120	800	130
Batch 2 (S4)	Al ₂ O ₃ /Cr+Pt	amb	2,5	180	700	120	800	130

La Figure 4-11 présente les résultats des différentes caractérisations pour un l'échantillon de LMNO (S1) de 800nm, les échantillons de 400nm montrant des caractéristiques semblables, si ce n'est au niveau des intensités de diffraction.

La caractérisation DRX de l'échantillon est présentée en Figure 4-11 c. Le diffractogramme permet d'identifier et de valider la formation de la phase LMNO pure (PDF :01-080-2162). Le pic de diffraction (222) du LMNO se trouvant dans le pied de pic du platine (111) il est difficilement exploitable pour le calcul des paramètres de mailles, cependant la majorité des pics de diffraction du LMNO restent accessibles. Le paramètre de maille cubique affiné est $a=8,143 \text{ \AA}$, en bon accord avec les valeurs précédentes rapportées pour les films minces de LMNO, allant de $8,167$ à $8,105 \text{ \AA}$, selon la pression de dépôt¹⁰². Les diffractogrammes enregistrés ne permettent pas distinguer la structure spinelle ordonnée de la structure désordonnée car les facteurs de diffusion du Mn et du Ni au seuil du cuivre sont trop proches pour les discriminer. Il est donc impossible de trancher entre les groupe spatiaux P4332 et Fd $\bar{3}m$.

La spectroscopie Raman étant, quant à elle, très sensible à la symétrie locale, elle permet de différencier les structures spinelles ordonnées P4332 des spinelles désordonnées Fd $\bar{3}m$. Cet aspect appuie l'intérêt de l'approche combinée Raman et DRX pour l'analyse du LMNO. D'après la théorie des groupes, le nombre de modes actifs Raman attendus pour le spinelle ordonné ($6A_1+14E+22F_2$) est beaucoup plus important que pour la phase désordonnée ($A_{1g}+E_g+3F_{2g}$). Le spectre Raman du film mince de LNMO (Figure 4-11 d) présente neuf

bandes situées à 164, 212, 340, 410, 500, 530, 597, 638 et 665 cm^{-1} typiques de la structure désordonnée $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$.^{169,198-203} De plus, aucune des bandes caractéristiques du groupe spatial $\text{P4}_3\text{32}$ n'est détectée.^{164,169,199,201,203} Les caractéristiques communes des spectres Raman des spinelles sont la bande de forte intensité $\text{A}_{1\text{g}}$ entre 450 et 700 cm^{-1} ainsi qu'un groupe de bandes entre 100 et 450 cm^{-1} de plus faible intensité. Des études expérimentales¹⁹⁸⁻²⁰³ et théoriques^{204,205} ont montré que le pic $\text{A}_{1\text{g}}$ correspond à l'étirement des liaisons MO des cations du site 16d dans les octaèdres MO_6 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$). La division de ce mode vibrationnel est attribuée à l'étirement des liaisons Mn^{4+}O (à 597 cm^{-1}), et à un mélange de liaisons Mn^{3+}O et Ni^{2+}O à 638 cm^{-1} . Le faible épaulement à 665 cm^{-1} a une symétrie $\text{F}_{2\text{g}}$ et provient des vibrations de flexion des liaisons MO des cations 16d. Un autre mode actif Raman assez intense de symétrie $\text{F}_{2\text{g}}$ est observé à 500 cm^{-1} avec une faible composante supplémentaire à 530 cm^{-1} . Ce mode $\text{F}_{2\text{g}}(2)$ est présenté comme un mode d'étirement Ni-O pur^{198,201,202,205}, suggérant que sa position et son intensité est affectée par un changement de l'état d'oxydation du Ni. Le profil du spectre Raman dans la région $\text{F}_{2\text{g}}(2)$, étant directement lié à la proportion d'espèces Ni^{2+} , Ni^{3+} et Ni^{4+} dans la cathode, permet alors d'estimer à partir des aires relatives des composantes $\text{F}_{2\text{g}}(\text{Ni}^{2+})$, $\text{F}_{2\text{g}}(\text{Ni}^{3+})$ et $\text{F}_{2\text{g}}(\text{Ni}^{4+})$ à 500, 535 et 542 cm^{-1} , respectivement les ratios des différentes espèces redox de Ni dans la cathode. Les lignes de phonons à 340 et 410 cm^{-1} correspondent aux modes de déformation E_g symétrique MOM.^{201,205} Enfin, les phonons $\text{F}_{2\text{g}}(1)$ de plus faible énergie à 164 et 212 cm^{-1} sont principalement dus aux modes de translation du réseau.²⁰⁶

Les caractérisations électrochimiques de l'échantillon sont présentées en Figure 4-11 e et Figure 4-12. Lors de la charge, on vient extraire les ions lithium du matériau qui seront réinsérés lors de la décharge. L'extraction/insertion du lithium dans le LMNO est caractérisée par deux pics redox à 4.69V et 4.76V vs Li/Li^+ correspondant, au sein du matériau, à l'oxydation réversible du nickel II en nickel III puis en nickel IV. La présence de Mn(III) dans la structure de nos échantillons dû à un déficit en oxygène conduit à l'apparition d'un pic d'oxydation du Mn(III) en Mn (IV) lors de la première charge de nos échantillons¹⁰². Les échantillons de LMNO préparé pour l'étude montrent une bonne stabilité en cyclage sur les 70 premiers cycles avec une capacité en décharge stabilisée autour de 45 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. En prenant en compte la porosité de nos couches minces estimée à 20% la capacité, en décharge, est ramenée à 53 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ soit 83% de la capacité théorique. Comme expliqué précédemment, La capacité de la première charge de nos échantillons est toujours beaucoup plus importante, dans le cas de l'échantillon LMNO 800nm, elle est de 175 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ soit 168 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ en excluant la capacité obtenue de par l'oxydation du manganèse, ce qui

représente 250% de la capacité théorique. Cependant les caractéristiques de la première charge ne sont pas rigoureusement les mêmes sur les différentes zones d'un même échantillon, la capacité de la première charge varie grandement avec l'obtention d'une capacité maximale obtenue, pour une zone de l'échantillon LMNO, de $275 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Contrairement à la première charge, les capacités de la première décharge obtenue pour les divers échantillons sont très proches. La courbe typique de charge-décharge des films minces de LNMO présentée ici pour le deuxième et dixième cycle en Figure 4-12 présente un grand plateau avec deux étapes bien marquées à 4,70 et 4,77 V, séparé par un saut de potentiel d'environ 60mV, caractéristiques du LNMO désordonné comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre.

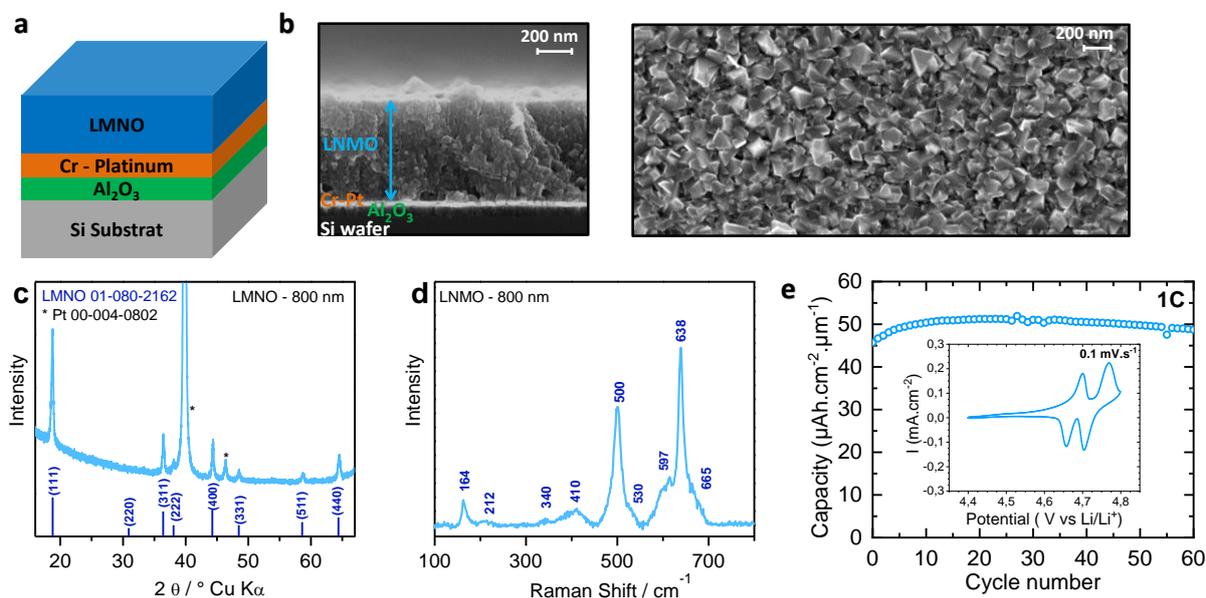


Figure 4-11 ; Caractérisations préliminaires de l'échantillon LMNO S3 de 800nm. (a) schéma de l'empilement des couches minces. (b) Vue du dessus et en coupe par MEB réalisées sur l'échantillon S3. (c) Diffractogrammes du film LNMO S3. (d) Spectre Raman du film LNMO S3. (e) Performance électrochimique du film : évolution des capacités de décharge en fonction du nombre de cycles à 1C entre 4.4 et 4.8 V vs Li/Li+. L'encart montre le profil CV à 0.1 mV.s⁻¹ mettant en évidence les réactions redox à 4.68 et 4.75 V vs Li/Li+ (pics cathodiques) et 4.65 et 4.7 vs Li/Li+ (pics anodiques).

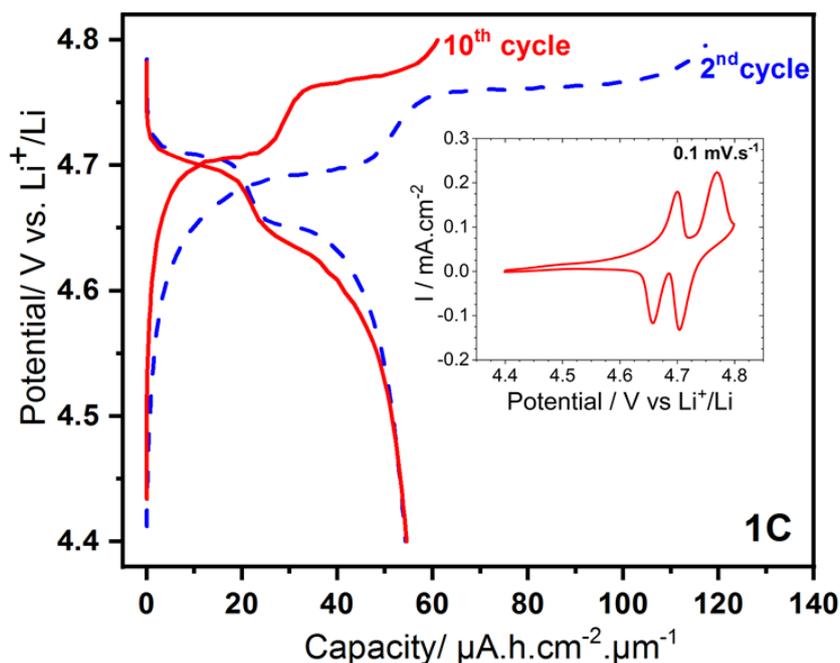


Figure 4-12 : Profile galvanostatique de charge décharge des couches minces de LMNO pour le deuxième et dixième cycle. L'encart présente le profile de voltamétrie cyclique.

c. Protocole expérimental

Pour chaque analyse, une zone de la couche mince est d'abord préparée en boîte à gants, à l'état de charge/décharge voulu. Quand l'état désiré est atteint, l'électrochimie est stoppée, la couche mince est immédiatement rincée abondamment avec du DMC afin d'éviter la réinsertion du lithium dans la structure, un deuxième rinçage est effectué au propanol hors de la boîte à gants. Les échantillons ainsi préparés sont analysés par Micro XRD à Chevreul et Raman à l'ICMPE. Comme expliqué précédemment les caractéristiques de la première charge varient d'une zone analysée à une autre, l'OCV et la capacité diffèrent selon la zone étudiée, ce qui rend le temps de la première charge très aléatoire, pouvant durer plus de 12h en appliquant un courant permettant théoriquement une charge à 1C. Dans ces conditions il est difficile de prévoir les caractéristiques de la première charge, car le temps de cyclage ne peut pas être utilisé comme référence pour stopper les électrochimies à des états de charge stratégique. Nous avons donc réalisé quelques points d'analyses pendant la première charge, en prenant le potentiel comme référence. 5 états de charges ont été analysés : un premier à un potentiel de 4.4V (Li vs Li+) après le palier d'oxydation du manganèse (III) en (IV), un deuxième pendant le palier d'oxydation du nickel (II) en (III) à 4.65V, un troisième entre les deux paliers d'oxydation du

Chapitre 4

nickel vers 4.725V, puis ensuite pendant le palier d'oxydation du nickel (III) en (IV), et finalement un dernier point d'analyse une fois la charge complète, à 4.8V.

Les caractéristiques de la première décharge sont stables et très proches entre les différentes zones analysées ce qui nous permet d'effectuer une étude systématique avec plus de précision. Pour cela, une première charge est effectuée en appliquant un courant permettant théoriquement une charge à 1C ensuite on effectue la décharge à une vitesse de C/2 soit 2h pour une décharge complète en appliquant un courant I de 3.5 μA pour les échantillons LMNO-400nm et 8 μA pour les échantillons LMNO-800nm. On prépare des échantillons à différentes étapes de décharges toutes les 12 minutes (10 échantillons). Ce protocole est rigoureusement appliqué, aussi bien pour les analyses XRD que pour les analyses Raman.

Chaque échantillon ainsi préparé est analysé par micro diffraction. Le temps d'acquisition a été fixé à 15 min pour des angles de Bragg compris entre 15 et 70° avec un pas de 0,01°. Neuf mesures sont effectuées sur la zone cyclée (Figure 4-13) et, après vérification de l'homogénéité des mesures, les diffractogrammes sont ensuite sommés afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. Les paramètres de maille et de profil comprenant les formes des pics (modèle pseudo-Voigt), les paramètres du fond, les paramètres d'asymétrie et la correction du décalage de zéro ont été affinés par full pattern matching du diffractogramme sommé à l'aide du logiciel JANA2006²⁰⁷ dans le groupe d'espace Fd-3m.

Les spectres Raman ex situ ont été enregistrés par nos partenaire de l'ICMPE à l'aide d'un micro-spectromètre Raman LaBRAM HR 800 (Jobin-Yvon- Horiba) comprenant des filtres Edge et d'un détecteur à couplage de charge rétro-éclairé (Spex CCD) refroidi par effet Peltier à 200 K. Un laser He:Ne (632,8 nm) a été utilisé comme source d'excitation. Les spectres ont été mesurés en géométrie de rétrodiffusion. La résolution était d'environ 0,5 cm^{-1} . Un objectif 100 a été utilisé pour focaliser la lumière laser sur la surface de l'échantillon avec une taille de spot de 1 μm^2 . La puissance du faisceau laser a été ajustée à 0,2-0,5 mW avec des filtres neutres de différentes densités optiques afin d'éviter l'échauffement local de l'échantillon. Les spectres Raman ont été systématiquement enregistrés sur 10 points différents de chaque échantillon pour vérifier l'homogénéité.

Des diffractogrammes RX ainsi que des spectres Raman similaires ont été trouvés pour les différents points analysés sur chaque échantillon indiquant une bonne homogénéité de la réaction électrochimique dans le film mince de LNMO quel que soit l'états de charge ou de décharge du matériau.

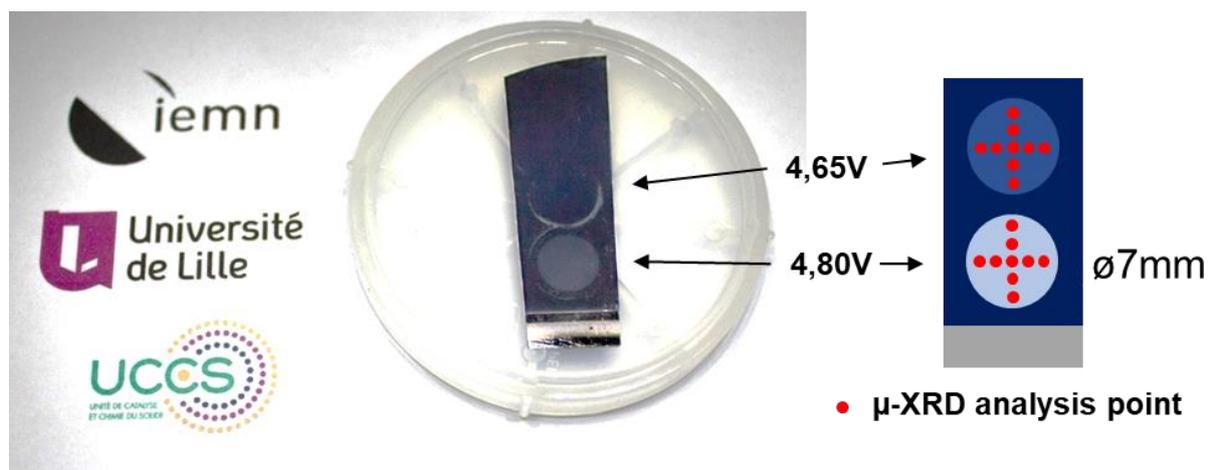


Figure 4-13 : Photographie d'un échantillon de LMNO sur lequel 2 zones chargées à différents stades ont été préparées pour analyse DRX ex situ accompagnée par un schéma représentant les conditions de mesures par μXRD .

d. Résultats et discussion

i. Résultats de l'étude ex-situ pour la première charge

La Chronopotentiométrie, les diffractogrammes et les spectres Raman effectués pour la première charge sont présentés en Figure 4-14.

Entre L'OCV et 4.4V aucun changement au niveau des états de charge du nickel n'est observé (Tableau 4-3), résultat attendu étant donné que cette zone de potentiel correspond à l'activité électrochimique du manganèse. De plus le spectre Raman du LNMO pristine, est strictement conservé pour l'électrode chargée à 4,4 V indiquant que la réaction d'oxydation du Mn^{3+} n'induit pas de changement notable dans les longueurs de liaison MO.

La structure du matériau reste stable, les diffractogrammes du matériau brut et à 4.4V sont semblables. Cependant, l'affinement du paramètre de maille montre une légère augmentation de 8.144 Å à 8.150Å (Figure 4-15 a). À partir $E= 4.65V$ on constate un décalage des pics de diffraction du LMNO vers les grands angles et donc une diminution du paramètre de maille, pouvant être attribuée à une réaction de type solution solide.

Concernant les analyse Raman, le profil des spectres subit des changements progressifs, notamment dans la région $450-700\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux modes $F_{2g}(2)$ et A_{1g} (Figure 4-14 c). Le mode de symétrie $F_{2g}(2)$, à 500 cm^{-1} , impliquant les vibrations d'élongation de NiO, décrit les modifications de la liaison NiO lors de l'oxydation du nickel. A partir de $E=4,65\text{ V}$, on observe alors la modification de ce mode où une nouvelle composante apparaît à 535 cm^{-1} et devient la bande principale dans la région $F_{2g}(2)$ pour $E=4,725\text{ V}$, alors que la bande à 500 cm^{-1} a presque disparue. Au même potentiel, une nouvelle composante est détectée à 542 cm^{-1} qui augmente aux dépens de celle à 535 cm^{-1} pendant la seconde moitié de la charge ($E > 4,725\text{ V}$).

Pour $E=4.725\text{ V}$, potentiel correspondant à la fin du premier palier d'oxydation du nickel, le paramètre de maille calculé de 8.092Å est proche du paramètre de maille de la phase $L_{0.5}MNO$ observée dans la littérature¹⁶⁰. On estime alors une quantité de lithium extraite de la couche mince de 44% par analyse Raman.

À un potentiel de 4.75V on observe un décalage brutal des pics du LMNO vers les grands angles, ce qui pourrait correspondre à la disparition de la première phase et l'apparition d'une deuxième phase avec un paramètre de maille de 8.001Å, correspondant au paramètre de maille de la phase totalement délithiée MNO ¹⁶⁰. Cependant, le nombre réduit de points d'analyse ne permet pas de confirmer ces hypothèses. À ce stade le taux de nickel (II) quantifié est égal à 0, la moitié du nickel (III) a été oxydé en nickel (IV) et le taux de lithium estimé est

Étude combinée des transformations structurales de couches minces LMNO en cyclage.

de $x=0.23$. Pour finir, à pleine charge ($E = 4.8V$) l'ensemble du lithium a été extrait de la couche, on observe alors un léger décalage des pics de diffraction du LMNO entre les deux derniers diffractogrammes, le paramètre de maille calculée est de 8.002\AA . le spectre Raman présente en fin de charge un seul pic à 542 cm^{-1} correspondant à la contribution du mode $F_{2g}(2)\text{ Ni}^{4+}\text{O}$.

Les résultats obtenus sont cohérents, on trouve une correspondance entre les taux calculés des différents états d'oxydation du nickel et les deux paliers d'oxydation correspondant à l'oxydation du Ni(II) en Ni(III) puis Ni(III) en Ni(IV). En parallèle, les paramètres de maille obtenus sont proches de ceux obtenus dans la littérature pour les différentes phases présentes lors du processus de lithiation/delithiation du LMNO. Cependant, le faible nombre de mesures réalisées lors de cette première charge ne permet pas d'obtenir une vision détaillée des réactions structurales au sein du matériau.

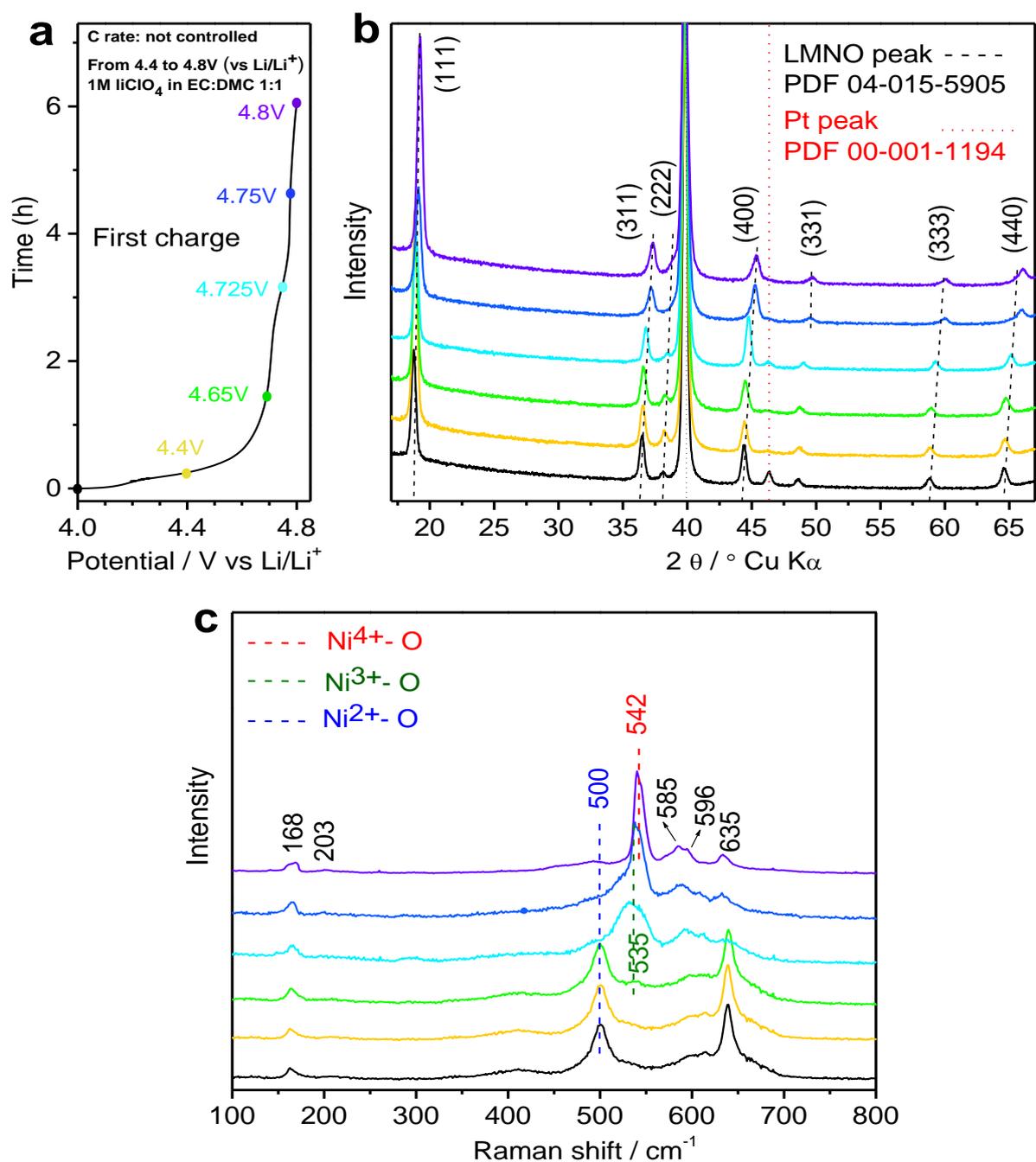


Figure 4-14 : Analyses structurales du LNMO à différents potentiels (vs Li/Li⁺) lors de la première charge de 4 à 4.8 V vs Li/Li⁺. (a) Évolution du potentiel en fonction du temps à 45 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. (b) Caractérisation par microdiffraction des rayons X. (c) Analyse Raman. Les courbes noires sur les diffractogrammes et les spectres Raman correspondent aux échantillons pristine.

Tableau 4-3 ; Quantité de Ni^{2+} , Ni^{3+} et Ni^{4+} ainsi que la quantité estimée de lithium dans les films LNMO issus des analyses Raman pour la première charge.

Cut off voltage (V vs Li/Li ⁺)	Ni ²⁺ (%)	Ni ³⁺ (%)	Ni ⁴⁺ (%)	Estimated x in Li _x NMO
Initial	100	0	0	1
4.4	100	0	0	1
4.65	94	6	0	0.97
4.725	13	87	0	0.565
4.75	0	45	55	0.225
4.8	0	0	100	0

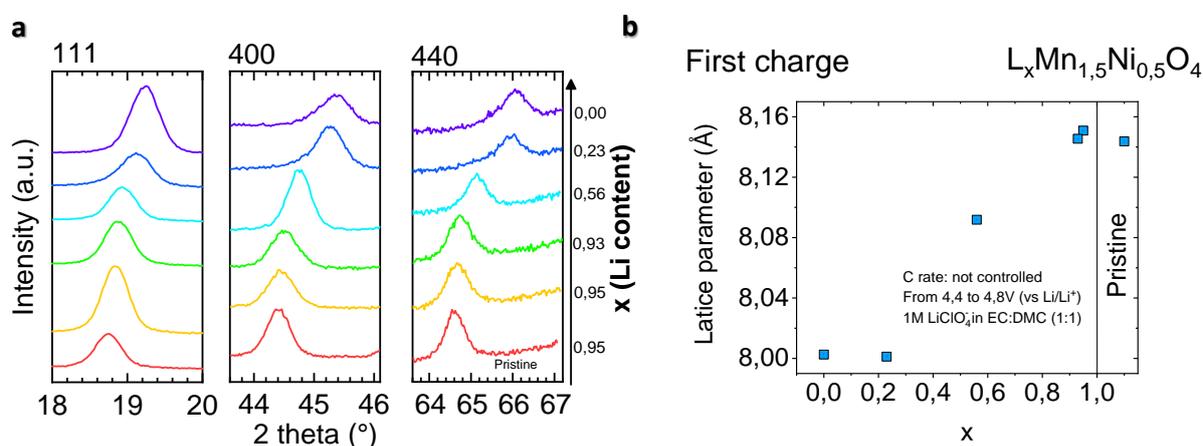


Figure 4-15 ;(a) Zoom sur les diffractogrammes des pics 111, 400 et 440 du LNMO, en fonction de la teneur en lithium présente dans l'échantillon lors de la première charge. (b) Paramètres de maille calculés en fonction de la teneur en lithium x dans le film LNMO lors de la première charge.

ii. Résultats de l'étude ex situ pour la première décharge

La chronopotentiométrie, les diffractogrammes et les spectres Raman effectués pour la première décharge sont présentés en Figure 4-16. Les résultats concernant l'estimation par analyse Raman du taux des différents états d'oxydation du nickel et du taux de lithium dans les échantillons sont présentés dans le

Tableau 4-4. Quelques exemples de déconvolution des spectres Raman sont présentés en Figure 4-17.

Pour les mesures DRX où une seule phase ne permet pas de faire correspondre efficacement le diffractogramme calculé au diffractogramme expérimental, l'affinement des paramètres de maille a donc été effectué en considérant deux structures ayant un paramètre de maille légèrement différent. Les résultats de ces affinements ainsi qu'un zoom sur les pics 111, 400 et 440 permettant une lecture plus facile des tendances, sont présentés en Figure 4-18 a et b.

Lors de la décharge, on part donc d'une phase avec un paramètre de maille de 8.002Å correspondant au paramètre de maille de la phase totalement délithiée MNO^{160} , le taux de lithium étant de $x = 0$ pour un taux de nickel (IV) de 100%. Lors du début de la décharge (réinsertion du lithium) pour un taux de lithium $x = 0.1$, on commence à distinguer l'apparition d'une deuxième phase caractérisée par l'apparition de nouveaux pics de diffraction. L'apparition de ces pics n'est perceptible que pour les pics de LMNO situé aux plus hauts angles, car la résolution angulaire est plus importante pour cette zone et les pics donc mieux séparés. On observe donc dans ce cas une zone biphasique ($\text{MNO} + \text{L}_{0.5}\text{MNO}$) pour un taux de lithium compris entre $0.1 < x < 0.3$, correspondant à la plage de potentiel du premier palier de réduction du nickel (IV) en nickel (III). Les paramètres de mailles calculés sont respectivement de 8.010 Å et 8.075 Å pour $x = 0,3$. On remarque également une très légère diminution du paramètre de maille pour la première phase (8.002 Å vers 8.000 Å) lors de l'apparition de la deuxième phase puis une diminution pour les deux phases présentes à $x = 0.2$, avec des paramètres de maille calculés de 7.996Å et 8.058Å respectivement.

Par la suite, les paramètres de maille des deux phases augmentent, suivi par la disparition de la phase MNO une fois un taux de réinsertion du lithium $x = 0.4$ atteint. A ce stade, le taux de nickel (IV) estimé par analyse Raman de 30% est proche du taux théorique attendu (20%) (Figure 4-18 c). La disparition du LMNO est suivie par une réaction en solution solide jusqu'à la fin de la décharge ($E = 4.4\text{V}$). Cette solution solide est caractérisée par un déplacement continu des pics de diffraction du L_xMNO vers les petits angles correspondant à une augmentation du paramètre de maille de 8.086 Å à 8.157 Å. Le paramètre de maille obtenu après un cycle complet de charge-décharge est légèrement plus grand que celui du matériaux pristine, cependant cette augmentation a été observée dès le début de la première charge. Nous n'avons pas trouvé d'explication claire concernant ce phénomène qui ne semble pas impacter la réversibilité de la réaction. Nous avons émis les hypothèses que cette augmentation pourrait être expliqué par un relâchement des contrainte mécanique ou par le « remplissage » des

lacunes de lithium/oxygène au contact de l'électrolyte. Cependant, cette dernière hypothèse n'est pas mise en évidence par la quantification Raman.

Concernant le profil des spectres Raman, on observe les modifications inverse de la charge pendant la décharge (Figure 4-16 c) et la restauration complète du spectre Raman du film mince LNMO est observée à 4,4 V. Ce résultat démontre l'excellente réversibilité du processus d'extraction-insertion du lithium à l'échelle de la liaison chimique. De plus, l'évolution du rapport Ni^{2+} , Ni^{3+} et Ni^{4+} en fonction de x dans les couches minces de Li_xNMO estimée à partir de l'affinement des spectres Raman (symboles pleins dans la Figure 4-18c) est très proche de celle issue de la mesure électrochimique (symboles ouverts dans la Figure 1 18c), ce qui démontre la fiabilité de l'analyse Raman et son efficacité à fournir une bonne estimation de la composition.

Les résultats obtenus pour la quantification du Li par les analyses Raman et pour l'affinement du paramètre de maille par DRX sont cohérents et montrent une réaction biphasique attribuée à MNO et $Li_{0.5}MNO$ lors du premier palier de réduction (Figure 4-18 d). On observe ensuite un shift continu des pics du LMNO pour un taux de lithium $0.4 < x < 1$, que l'on attribue à une réaction en solution solide, jusqu'à un retour au diffractogramme proche de la pristine montrant la réversibilité de la réaction.

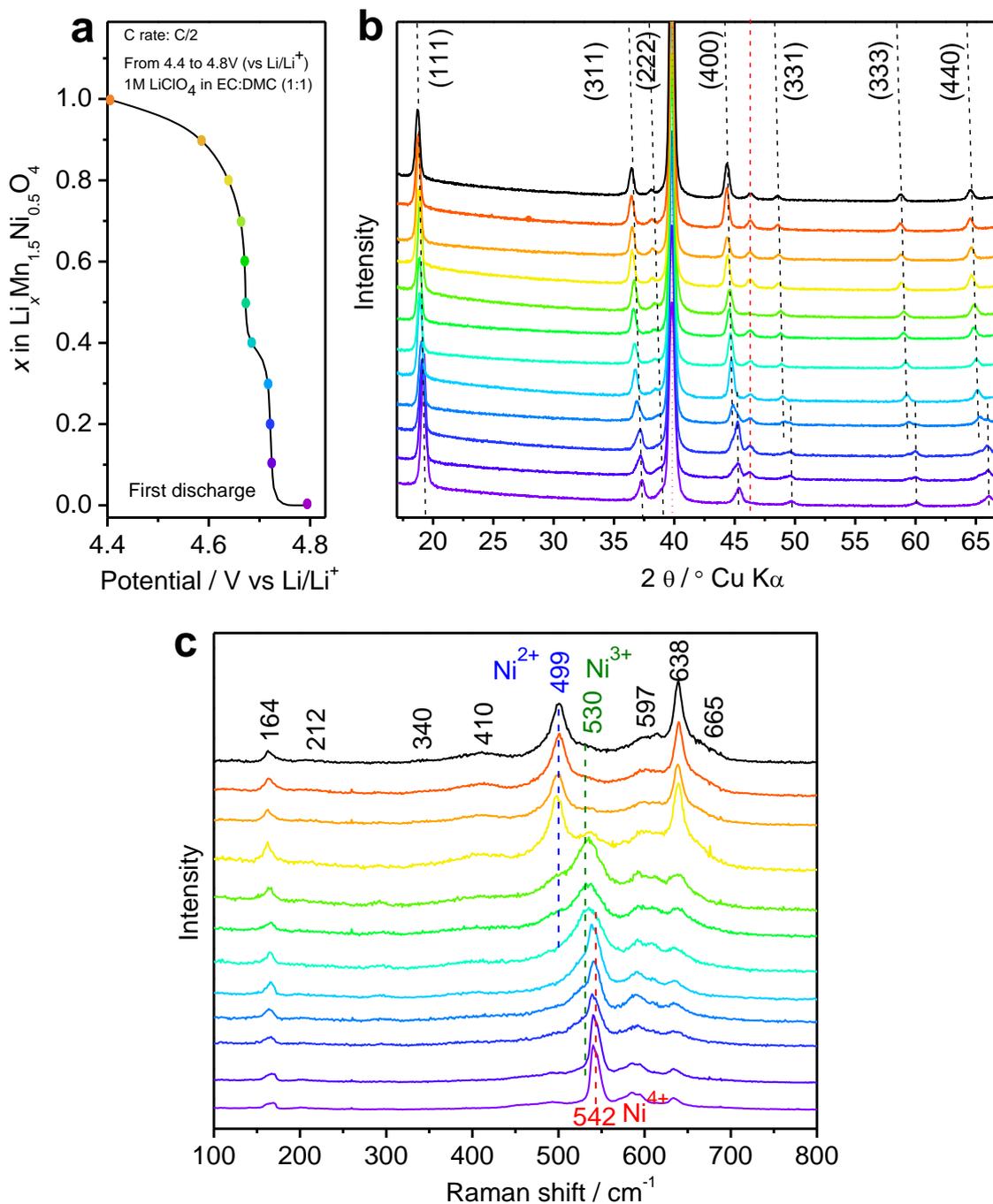


Figure 4-16 : Analyses structurales du LNMO à différents potentiels (vs Li/Li+) lors de la 1re décharge de 4,8 à 4,4 V vs Li/Li+. (a) Évolution du potentiel en fonction du temps pour une vitesse de cyclage de C/2. (b) Caractérisation par microdiffraction des rayons X. (c) Analyse Raman. Les courbes noires sur les diffractogrammes et les spectres Raman correspondent aux échantillons pristine.

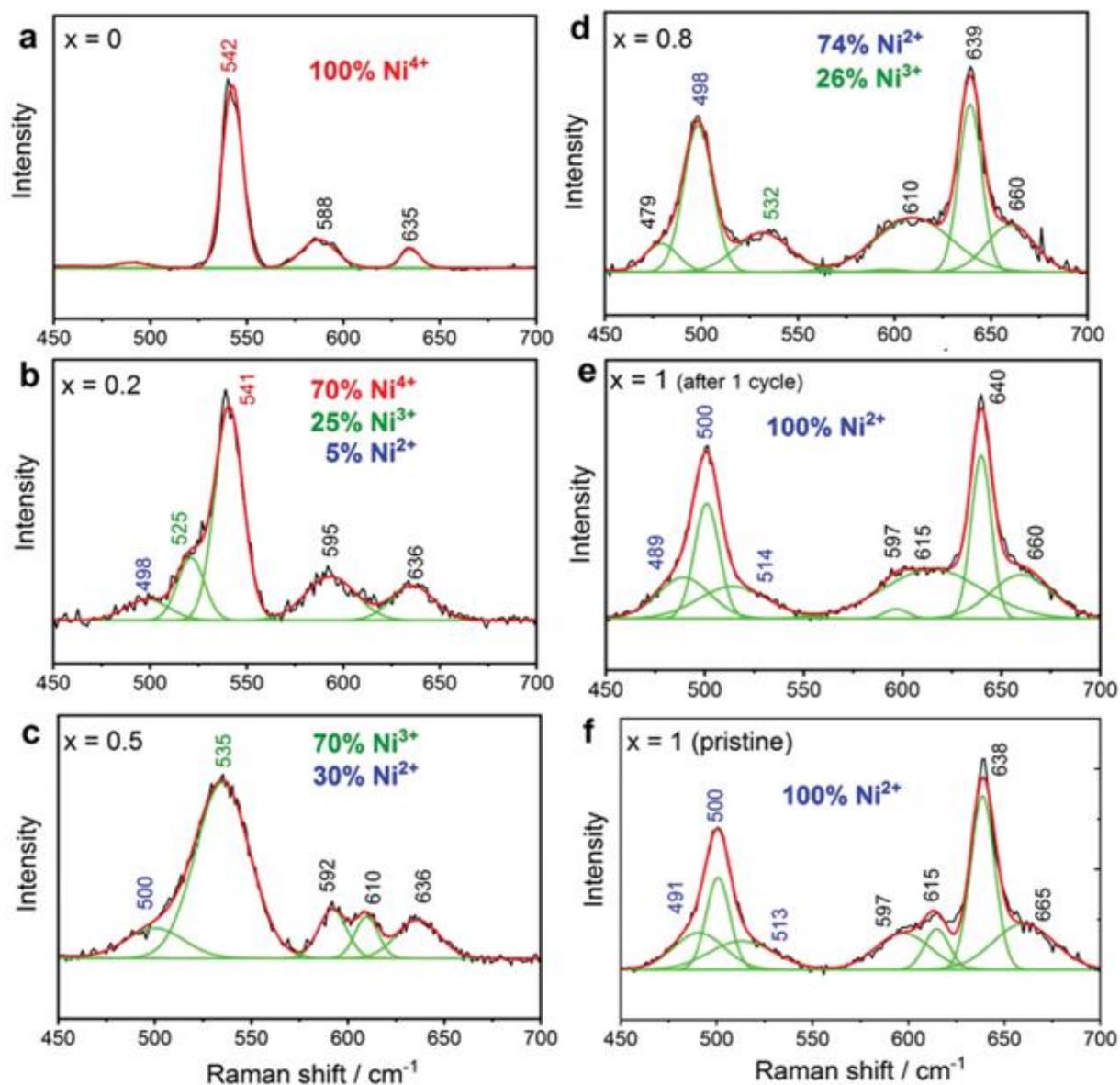


Figure 4-17 ; Déconvolution des spectres Raman en fonction du taux de lithium x dans le matériau pour la première décharge.

Chapitre 4

Tableau 4-4 ; quantité de Ni²⁺, Ni³⁺ et Ni⁴⁺ ainsi que la quantité estimée de lithium dans les films LNMO issus des analyses Raman pour la première décharge.

x in Li _x Ni _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	Ni ²⁺ (%)	Ni ³⁺ (%)	Ni ⁴⁺ (%)
0	0	0	100
0.1	0	5	95
0.2	5	25	70
0.3	5	60	35
0.4	5	65	30
0.5	15	85	0
0.6	23	76	0
0.7	30	70	0
0.8	71	29	0
0.9	90	10	0
1	100	0	0

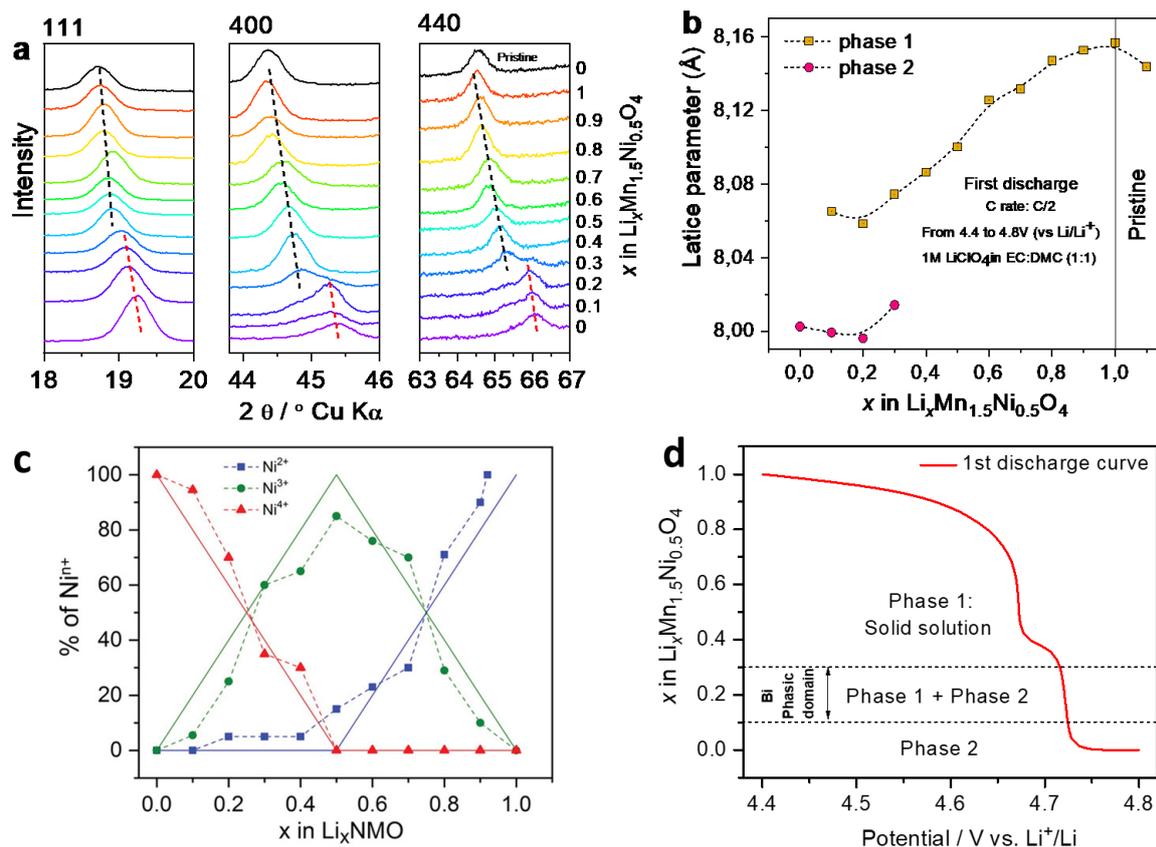


Figure 4-18 ; (a) Zoom sur les diffractogrammes des pics 111, 400 et 440 du LNMO, en fonction de la teneur en lithium présente dans l'échantillon lors de la première décharge. (b) Paramètres de réseau calculé en fonction de la teneur en lithium x dans le film LNMO lors de la première charge. (c). (d).

V. Conclusion, limitations et perspectives

Le profil par diffraction des rayons X de couches minces de type spinelle $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_4$ est proche des résultats obtenus dans la littérature pour une phase désordonnée bulk, montrant un décalage progressif des pics du LMNO, attribuable à une solution solide, suivi de l'apparition d'une seconde phase pour $x \sim 0.6$ et enfin l'apparition d'une troisième phase pour $x \sim 0.4$. Cependant, dans le cas des couches minces la solution solide s'étend sur une plus grande plage de potentiel, allant de $x = 1$ à $x = 0.3$ (Figure 4-18 d) en comparaison avec le matériau massifs ($1 < x < 0.6$). Notons également que la résolution angulaire de la μXRD étant intrinsèquement limitée par l'optique utilisée, il est difficile d'affirmer avec certitude la présence de deux phases et non trois ; en effet il est possible qu'une transformation de phase supplémentaire, qui serait mal définie avec des pics larges donc, s'effectue dans cette plage. Un comportement similaire est relevé dans la publication de Kunderaci et al.¹⁶⁹ où est observée une réaction de type solution solide pour $1 < x < 0.5$, avec suspicion d'une région biphasique mal définie aux alentours de $x=0.8$. Dans ce cas une diminution de l'intensité des pics de diffraction ainsi que leur élargissement permet de deviner la présence de ce domaine biphasique. Dans notre cas, comme expliqué dans le chapitre précédent, les zones analysées n'étant pas au même endroit relativement à la cible lors du dépôt de LMNO, l'intensité des pics de diffraction du LMNO pristine pour chaque zone ne sera pas la même. L'intensité des pics de diffraction ne peut donc pas être prise comme marqueur pour analyser les réactions structurales, seules leurs positions sont, dans notre cas, pertinentes à analyser. Un ralentissement dans la diminution du paramètre de maille pour $x=0.6$ pourrait suggérer l'apparition d'une seconde phase ainsi qu'une deuxième réaction biphasique autour de cette valeur cependant, sans pouvoir l'affirmer. L'inhomogénéité de nos couches minces LMNO préparées par pulvérisation peut également influencer les performances électrochimiques entre les zones analysées et donc influencer directement les résultats obtenus.

Malgré les limites inhérentes aux techniques de dépôt et de mesure utilisées, l'étude ex situ de nos couches minces de LMNO est la plus complète réalisée à ce jour et la seule effectuée en laboratoire sur des couches minces LMNO déposées sur substrat silicium. L'utilisation complémentaire des analyses XRD et RAMAN permet d'obtenir une vision globale sur les changements structuraux au sein du matériau tout en ayant accès à la quantification des états d'oxydation du nickel et du taux de lithium. Cette étude pourra par la suite être appliquée aux autres matériaux de batterie développés dans l'équipe, TiO_2 (déposé par ALD et/ou PCM) ainsi que LMO et LMNO, tous deux déposés par ALD. À la suite du

développement des dépôts de TiO_2 par PCM quelques tests ex situ ont été effectués sur nos couches minces de 500nm. Cependant, le TiO_2 lithié n'est pas du tout stable dans l'air, on observe en quelques secondes la délithiation du matériau. Afin de résoudre ces problèmes, les échantillons ex situ ont été placés dans une cellule étanche équipée d'une fenêtre transparente aux RX en kapton. Cependant, le nombre limité de pics de diffractions du TiO_2 accessibles, associé à l'absorption et au bruit de fond important dû à la fenêtre en kapton rend l'analyse ex situ du matériau encore plus compliquée que celle de LMNO...

L'étude XRD ex situ de matériaux de batteries n'est pas la plus adaptée pour l'analyse des mécanismes dynamiques d'insertion et d'extraction du lithium. Ainsi, après cette étape de caractérisation ex-situ permettant tout de même d'acquérir des informations très pertinentes, la majorité des études sur les matériaux massifs se poursuivent par des analyses in situ/ operando pour s'abstraire des limites de l'étude ex situ (zone de cyclage différente par exemple). Cependant la difficulté majeure réside dans d'adaptation de ces techniques pour l'analyse de batteries en couches minces (problèmes d'absorption, électrolyte liquide, stabilité dans l'air du Li métal à la négative, etc...).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspective

Les travaux réalisés aux cours de cette thèse ont permis d'alimenter l'objectif « caractérisation » du projet ANR CASSIOPEs, notamment avec l'études d'homogénéités à l'échelle du wafer par cartographie ainsi que par l'étude structurale des mécanismes de lithiation de nos électrodes en couches mince pour application microbatterie lithium-ion.

L'étude concernant l'homogénéité des couches minces LMNO (chapitre 3), préparées par pulvérisation cathodique RF magnétron, à l'échelle du wafer a été menée en employant diverses techniques d'analyse (DRX, μ XRD, μ Raman, MEB, μ Fluo...). Là où généralement les échantillons préparés et analysés sont de petites tailles, nous avons décidé d'aller plus loin en analysant des dépôts de couches préparées sur une plus grande surface. Ces analyses ont grandement enrichi la compréhension de nos dépôts de LMNO par pulvérisation cathodique en nous donnant des informations précieuses sur leur homogénéité. En effet, nous avons constaté des inhomogénéités concernant nos dépôts de LMNO à plusieurs niveaux. Les cartographies par microdiffraction des rayons X ont permis de mettre en lumière des différences d'orientation cristalline en fonction de la position du wafer en regard de la cible de pulvérisation. Nous avons proposé, en se basant sur des études précédentes issues de la littérature, que ces différences d'orientation cristalline sont inhérentes à la technique de dépôts utilisée. Elles sont notamment imputées au dispositif magnétron, dispositif permettant l'augmentation du rendement de pulvérisation, mais, qui entraîne cependant une pulvérisation non-homogène de la cible qui impacte directement l'homogénéité du dépôt. Nous avons également mis en évidence, par des cartographies en micro fluorescence X et microDRX, un gradient de composition (Rapport Mn/Ni) conduisant à la formation d'un oxyde riche en manganèse au centre du wafer, nuisible aux performances électrochimiques de nos électrodes LMNO. Ceci a été interprété comme étant très probablement dû à un profil de pulvérisation variable en fonction de l'élément pulvérisé. Ces inhomogénéités caractéristiques de la technique de dépôt employé peuvent être lissées en optimisant la distance entre la cible et substrat pendant le dépôt. Une autre solution consisterait à faire nos dépôts LMNO à partir de plusieurs cibles de pulvérisation afin de contrôler plus précisément le dépôt de chaque élément entrant dans la composition du dépôt final. Cependant, cette solution complique grandement l'optimisation et la préparation des dépôts. Cette étude pourrait être approfondie davantage afin d'une part, d'appliquer ces analyses à tous les autres matériaux développés par l'équipe lilloise et d'autre part d'étudier l'impact de l'homogénéité sur les performances électrochimiques à l'échelle du wafer. Pour cela, un appareil destiné à

Conclusion générale et perspective

cartographier les performances électrochimiques sur des wafer de 3 et 4 pouces est en cours de développement. De plus, le nouveau logiciel du diffractomètre fourni par Rigaku (Smartlab Studi II) permet de simplifier le pilotage de celui-ci, simplifiant grandement la faisabilité des cartographies par μ diff ainsi que l'analyse des résultats, ce qui permet d'inclure plus aisément cette technique dans l'analyse des couches minces préparées par l'équipe.

Le quatrième et dernier chapitre, présentant l'étude combinée des transformations structurales de couches minces LMNO en cyclage, menée en collaboration avec l'ICMPE de Paris pour la partie Raman, a permis de mettre en évidence et de suivre les changements structuraux (par XRD) et de quantifier les changements de degrés d'oxydation du nickel au cours du premier cycle de délithiation/ lithiation du LMNO en couche mince. Les résultats obtenus montrent que les couches minces de LMNO ont un comportement proche de ce que l'on retrouve dans la littérature pour la phase désordonnée sous forme de poudre. Cependant, dans le cas de nos échantillons, les plages de solutions solides lors de la lithiation semblent être exacerbées par la préparation en couche mince. L'augmentation de ce domaine de solution solide, plutôt attendue pour les matériaux d'électrode à insertion lors du passage d'un matériau massif vers un matériau nano (exemple du LFP), a généralement un impact positif sur les performances électrochimiques du matériau. L'étude des changements structuraux impliqués dans le fonctionnement des électrodes de batteries appliquées aux matériaux en couches minces est très complexe, et nous avons cependant, malgré les difficultés rencontrées, réussi à réaliser une étude collaborative complète montrant la complémentarité des techniques de caractérisation utilisées. De plus, le protocole utilisé, donnant de bons résultats, a également été appliqué de la même façon pour l'étude Raman de couches minces de TiO₂ ALD.

D'autres résultats intéressants ont été obtenus au cours des recherches menées pendant cette thèse, cependant les études n'étaient pas suffisamment abouties pour être présentées dans ce manuscrit. Entre autres, de nombreux problèmes concernant les dépôts de LMNO par pulvérisation cathodiques nous ont poussés à l'utilisation de la fluorescence X pour étudier le ratio Mn/Ni de nos dépôts LMNO. Nous avons alors pu mettre en évidence, via cette technique d'analyse relativement rapide et facile à mettre en place, car couramment employée à l'UCCS pour l'étude de matériaux pulvérulents, un lien entre les problèmes de cyclage électrochimiques du LMNO rencontrés et le ratio Mn/Ni mesuré par FluoX dans nos échantillons. Nous avons également pu mettre en évidence un vieillissement progressif des cibles LMNO utilisées, entraînant un changement progressif de la composition des dépôts réalisés. L'ajustement de la

Conclusion générale et perspective

puissance de dépôt permet de corriger ce problème et alors d'obtenir une composition correcte, mais seulement de manière transitoire. La Figure 0-1 présente les résultats obtenus par cyclovoltamétrie cyclique, en fonction du rapport Mn/Ni mesuré par fluoX, de couches minces de LMNO dont les paramètres de dépôt sont présentés dans le Tableau 5. La différence de composition est, dans ce cas, ajustée par la modulation de la puissance utilisée pendant le dépôt. Les analyses par fluorescence X ont alors pu être utilisées par la suite pour estimer des ratios d'éléments sur d'autres matériaux en couches minces utilisés par l'équipe lilloise (nitrure de vanadium/tungstène, spinelle FeMnO). Cependant, les résultats obtenus en fluo X sont dépendants de l'épaisseur des couches minces analysées. De plus sur les couches minces très fines, la proportion de silicium (du substrat) comparée à la couche mince est bien trop grande pour obtenir des valeurs précises. Dans ce cas, la fluoX peut seulement être utilisée afin d'analyser une série d'échantillons de même épaisseur, préparés dans des conditions différentes afin d'obtenir une idée sur l'évolution qualitative de la composition. La fluo X semble donc être une technique puissante, accessible et complémentaire aux analyses de routines déjà employée au sein de l'équipe. Il serait donc intéressant, à l'avenir de mettre en place une méthode permettant d'obtenir des résultats fiables est facilement comparable pouvant être également complétés par d'autres analyses de composition (spectroscopie à dispersion d'énergie et spectrométrie à plasma à couplage inductif par exemple).

Tableau 5 : paramètres de dépôt des échantillons LMNO analysés par fluorescence X

Echantillon	Substrat	T de dépôt, °C	P de dépôt, *10 ⁻² mbar	Puissance de dépôt, W	t de dépôt, min	T de recuit, °C	T de recuit, min
P100	Al2O3/Cr+Pt	amb	2,5	100	120	700	120
P125	Al2O3/Cr+Pt	amb	2,5	125	120	700	120
P150	Al2O3/Cr+Pt	amb	2,5	150	120	700	120
P200	Al2O3/Cr+Pt	amb	2,5	200	120	700	120

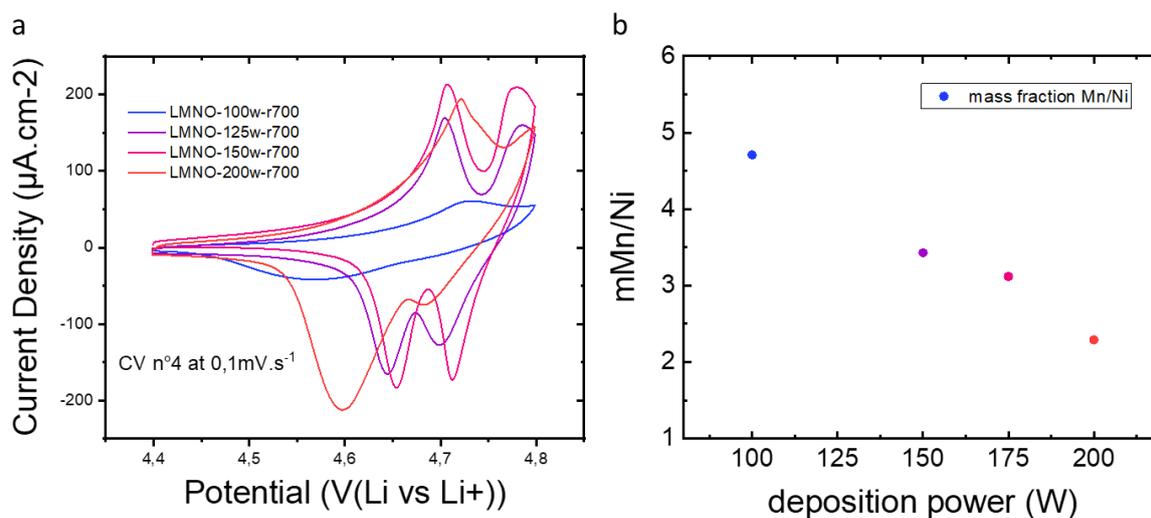


Figure 0-1 ; a. Résultats des analyses électrochimiques en CV et par fluorescence X des échantillons de LMNO déposés à différentes puissances.

Certains résultats obtenus lors du développement du TiO₂ par pulvérisation cathodique ont montré que l'orientation cristalline des couches minces déposées était influencée par le type de recuit employé. En effet, nous avons remarqué, en effectuant une étude d'optimisation des conditions de recuit de nos dépôts TiO₂ par pulvérisation cathodique que les dépôts ayant subi un recuit *in situ* (chauffage pendant le dépôt) ne présentaient pas exactement la même signature DRX que les couches minces ayant subi un recuit *ex situ* (recuit après le dépôt) aux mêmes températures. La Figure 0-2, issue des caractérisations par DRX des échantillons dont les paramètres de dépôt sont présentés en Tableau 6, illustre ce propos. En effet, bien que la phase présente soit identifiée pour les 4 échantillons comme du TiO₂ sous la forme cristallographique Anatase (forme recherchée pour ses performances électrochimiques), les diffractogrammes

Conclusion générale et perspective

présentent de nettes différences de rapport d'intensité entre les pics de diffraction. Les rapports d'intensité théorique entre les pics de diffraction (101) et (004) et les pics de diffraction (101) et (112) sont respectivement de 20% et 10% pour une poudre idéale non orientée. Dans le cas de nos échantillons, on trouve pour les recuits in situ respectivement 13% et 60% contre 38% et 6% dans le cas des recuits ex situ.

De même, nous avons remarqué que, pour les mêmes paramètres de dépôts, les couches minces de TiO₂ déposées sur du platine déposé par évaporation ne présentaient pas non plus la même orientation cristalline que des dépôts TiO₂ réalisés sur platine ALD. En effet les dépôts réalisés sur platine ALD sont bien plus orientés selon le plan (101) que les dépôts réalisés sur platine EVAP (10 fois plus). Ces résultats sont importants, car comme souligné dans le chapitre 3, l'orientation préférentielle des cristallites a un impact (positif ou négatif) sur les performances électrochimiques des électrodes de batteries. Dans le cas du TiO₂, ces relations entre orientation préférentielle et performances électrochimiques ont déjà été étudiés à la fois par modélisation théorique et expérimentation (Figure 0-3)^{208,209}. En effet la diffusion des ions lithium dans la structure du TiO₂ se fait préférentiellement le long de l'axe c, la diffusion est alors plus efficace quand les cristallites sont orientées préférentiellement selon les plans (101). Maitriser l'orientation préférentielle de nos dépôts par pulvérisation cathodique de TiO₂ par le choix du substrat et/ou les conditions pourraient alors permettre d'optimiser la diffusion du lithium dans nos couches minces et donc d'optimiser les performances électrochimiques des électrodes.

Tableau 6 : paramètres de dépôt des échantillons TiO_2 analysés par DRX

Echantillon	Substrat	T de dépôt, °C	P de dépôt, $\cdot 10^{-3}$ mbar	Puissance de dépôt, W	t de dépôt, min	Débit de gaz Ar/O ₂ , sccm	T de recuit, °C	T de recuit, min
IS300	Al ₂ O ₃ /Cr+Pt	300	7,5	300	120	25/5		
IS350	Al ₂ O ₃ /Cr+Pt	350	7,5	300	120	25/5		
ES300	Al ₂ O ₃ /Cr+Pt	amb	7,5	300	120	25/5	300	120
ES350	Al ₂ O ₃ /Cr+Pt	amb	7,5	300	120	25/5	350	120

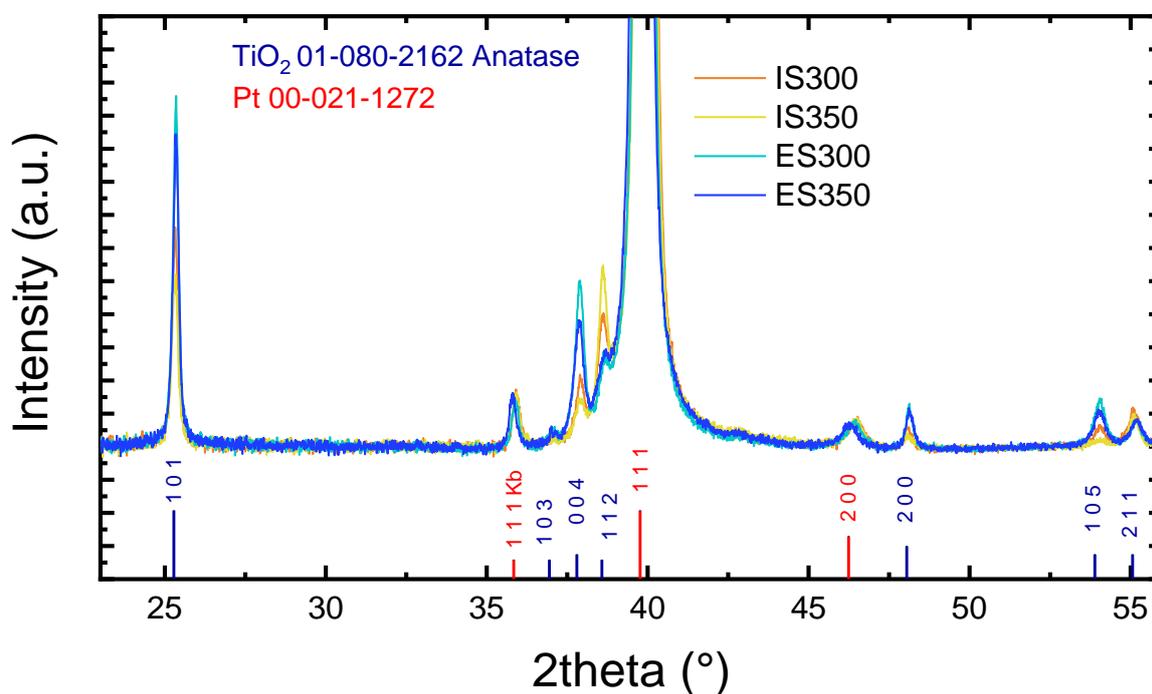


Figure 0-2 : Diffractogrammes des analyses par DRX sur des échantillons ayant subi des recuits *in situ* et *ex situ* à différentes températures. Ici, on s'intéresse aux différences d'orientation préférentielle entre les échantillons recuits *in situ* et ceux recuit *ex situ*. Pour cela, les diffractogrammes ont été normalisés sur l'intensité des pics de diffraction du platine.

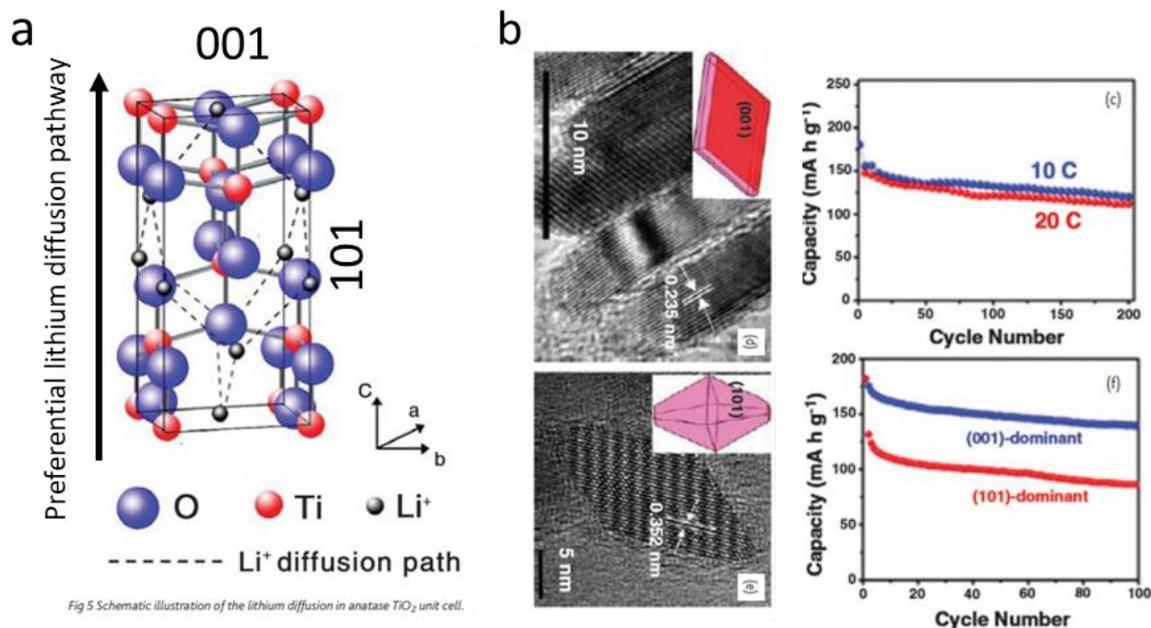


Figure 0-3 ; Figures issues de la publication de J.S. Chen et al.²⁰⁹ a. mettant en évidence le chemin de diffusion des ions Lithium dans une maille cristalline de TiO_2 anatase et l'impact de l'orientation préférentielle des cristallites sur les performances électrochimiques.

Un autre objectif initial de la thèse était, dans la continuité des travaux réalisés par Manon Létiche à la fin de sa thèse, le développement d'une cellule électrochimique destinée à effectuer des analyses en cyclage de nos couches minces (*operando*), par DRX sur le diffractomètre Rigaku Smartlab dont nous sommes équipés (Figure 0-4). Cependant, de nombreux problèmes techniques et d'approvisionnement en matériaux concernant les dépôts de LMNO ont ralenti les tests de la cellule. Cependant, les nombreux tests effectués sur notre cellule nous ont montré que, malgré un design différent de la cellule électrochimique réalisée par Manon Létiche¹⁰¹, nous étions confrontés aux mêmes types de problèmes dus à la configuration spécifique de nos échantillons. Il semble donc que dans nos conditions l'analyse *operando* par DRX en réflexion au laboratoire est difficilement réalisable. Cependant, grâce à la puissance importante de l'anode du Rigaku SmartLab, des analyses en transmissions pourraient être envisagées à l'avenir. Le développement de cellules pour analyse *operando* XAS en transmission au sein de l'équipe lilloise pourrait très bien inspirer ces analyses. La dernière partie de cette conclusion présentera donc une de ces cellules électrochimiques aux applications prometteuses.

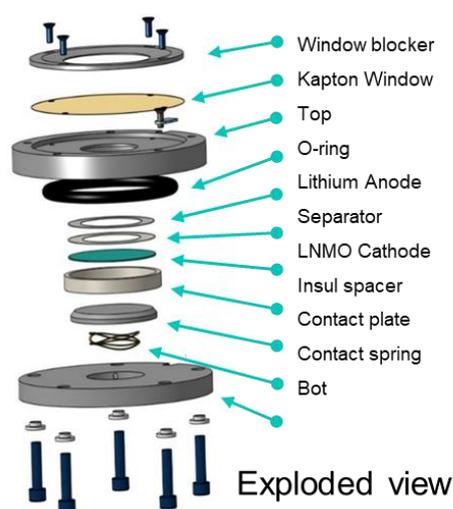


Figure 0-4 Vue explosée et photo d'un prototype en inox de la cellule électrochimique conçu dans l'objectif de réaliser des analyses operando XRD sur notre Rigaku SmartLab.

Au cours de mes travaux, j'ai ainsi eu l'occasion de participer à la conception d'une cellule électrochimique destinée à la réalisation d'analyses *operando* des matériaux développés pour les microbatteries (LMNO et TiO_2) par XAS en transmission sur la ligne ROCK du synchrotron soleil. Comme pour la cellule XRD il était nécessaire de concevoir une cellule étanche à l'air et résistante aux solvants organiques pour l'analyse de nos matériaux de microbatteries en couches mince¹⁰¹, nécessitant l'utilisation de lithium comme contre électrode. Comme présenté en Figure 0-5 la cellule a été conçue dans un design similaire aux cellules électrochimiques utilisées pour les analyses électrochimiques en boîte à gant (voir Chapitre 2). Elle est composée de trois parties en téflon. Une partie arrière avec une goulotte destinée à recevoir l'échantillon tout en permettant le bon positionnement et le bon maintien de celui-ci. La partie centrale permet, quant à elle, de bloquer l'échantillon tout en faisant l'étanchéité par pression grâce à un joint torique, joint torique délimitant également la zone de cyclage. Enfin, le bouchon percé, permettant d'une part de fermer hermétiquement la cellule à l'aide d'un deuxième joint torique et d'une feuille de Kapton faisant office de fenêtre transparente aux rayons X. Le bouchon permet d'autre part d'exercer une pression sur le ressort permettant le bon contact physique entre les différentes parties de la demi-cellule électrochimique (électrode, séparateur imbibé d'électrolyte et lithium) en contact avec le lithium. Pour récupérer le contact électrique, un fil de cuivre est fixé au ressort.

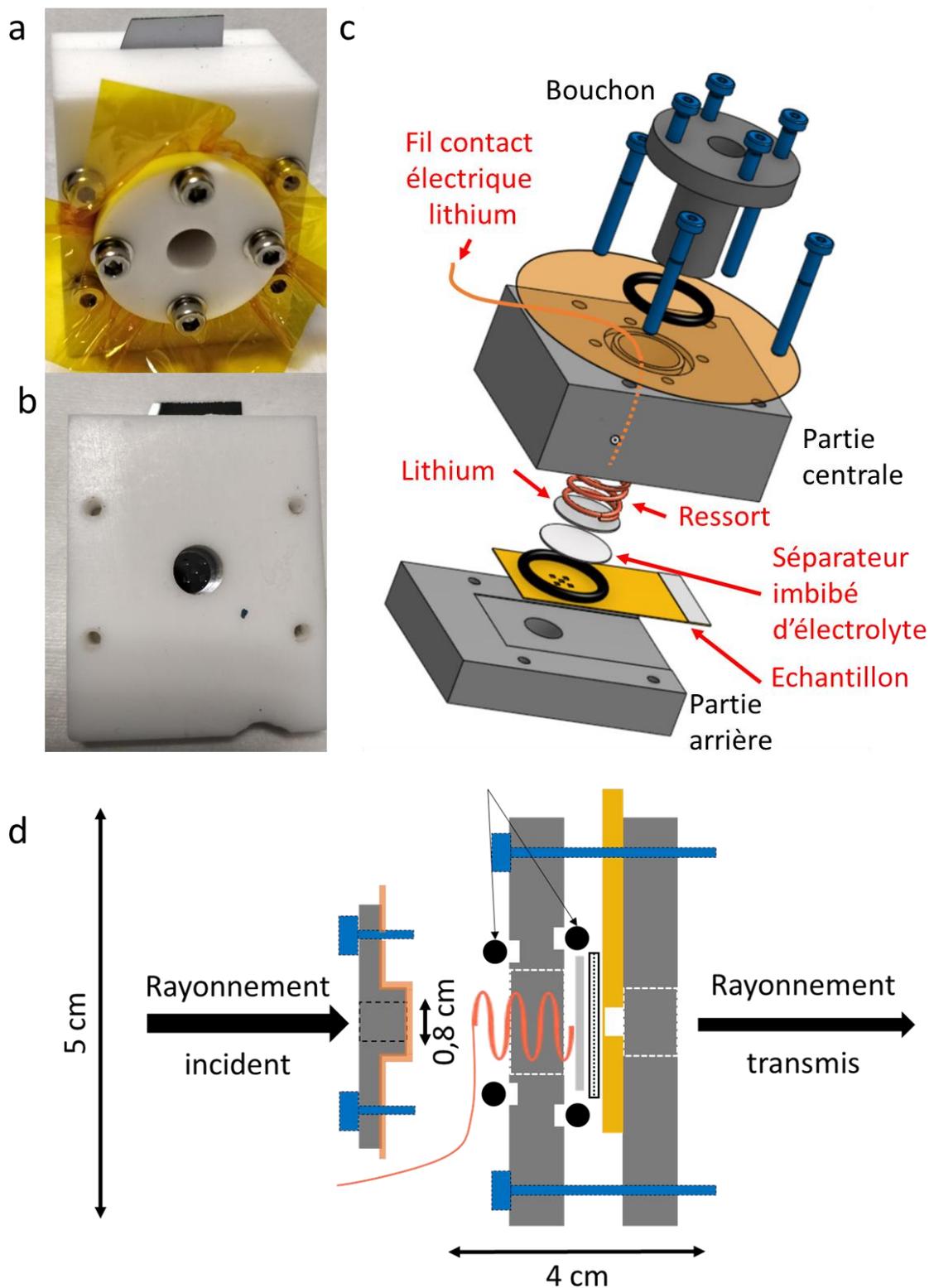


Figure 0-5 photo de la cellule électrochimique développée lors de ce travail ; a. vue de face ; b. vue de derrière. ; c. Vue éclatée en 3D de la cellule électrochimique et d. Schéma d'une vue en coupe de la cellule, le code couleur est gardé à l'identique afin de faciliter la compréhension. Les mesures indiquées sur le schéma présentent les dimensions de la cellule montée ainsi que le diamètre de l'ouverture.

Conclusion générale et perspective

En parallèle, des échantillons spécifiques, adaptés aux cellules ainsi qu'à la technique de mesure ont également été développés.

Le substrat de silicium étant trop épais (250 μm) pour permettre la transmission du faisceau, il a été nécessaire de réduire l'épaisseur du silicium. Pour cela, des procédés de gravures chimiques ont été utilisés afin de fabriquer des membranes de 1x1 mm² (taille du faisceau utilisé pour les analyses XAS, comparable à celui que l'on peut obtenir facilement en micro-diffraction sur le Smartlab) de 5 μm d'épaisseur dans la zone de l'échantillon prévu pour le cyclage électrochimique. 5 membranes ont été fabriquées par échantillons afin d'augmenter les chances de réussite de l'analyse et de vérifier la répétabilité des mesures (Figure 0-6 a et b). Les différents dépôts successifs nécessaires à la fabrication de nos électrodes en couches minces ont été par la suite effectués sur ces membranes (Figure 0-6 c). Malgré des problèmes concernant le cyclage électrochimique de nos matériaux, des tests effectués courant de l'année 2021 nous ont permis de prouver la faisabilité des mesures sur la ligne ROCK du synchrotron Soleil à l'aide de ce design, à la fois de la cellule en tant que telle et des échantillons (Figure 0-6 d et e).

Conclusion générale et perspective

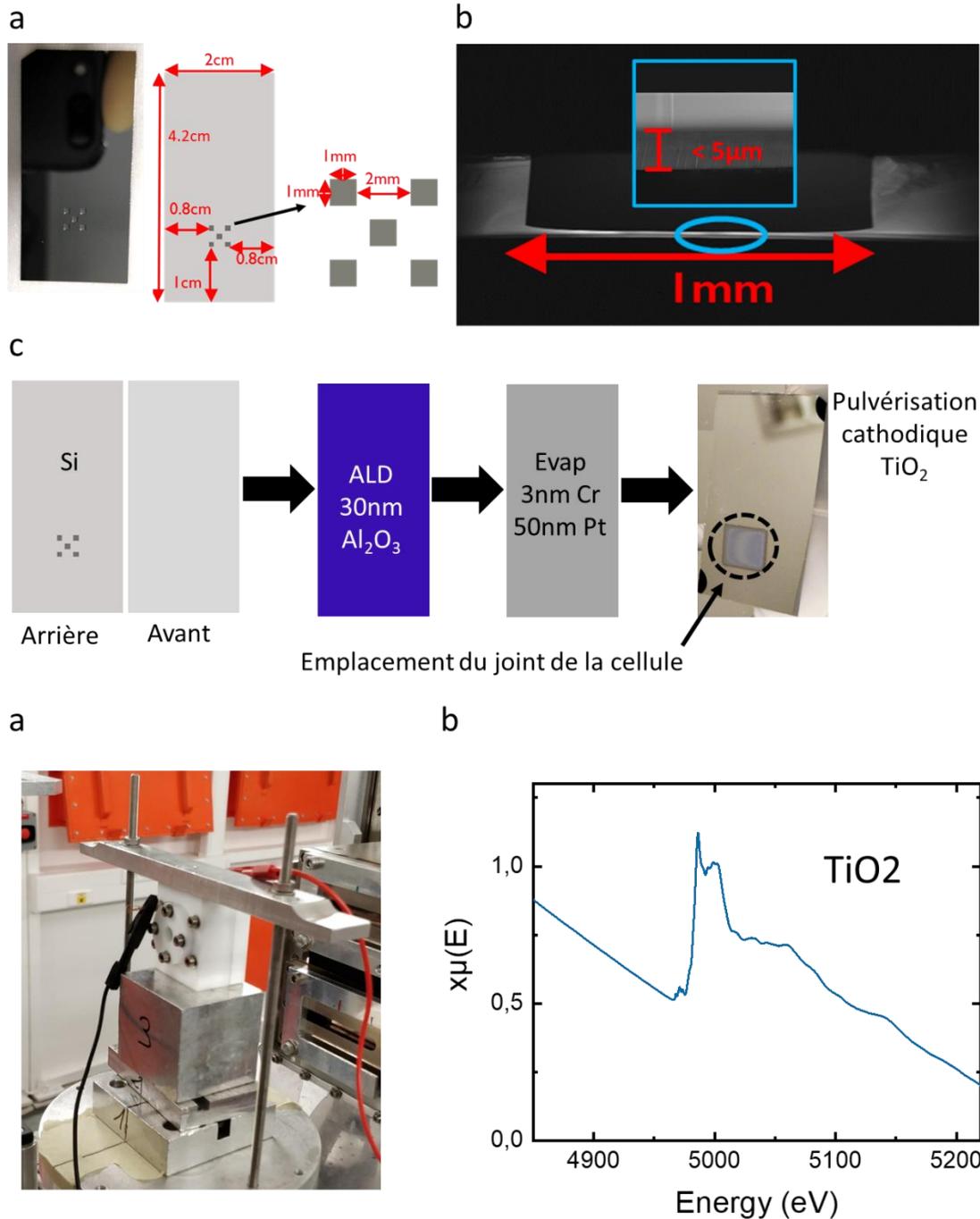


Figure 0-6 a. photos de la face arrière d'un échantillon, on peut y distinguer les 5 membranes gravées, ainsi que les dimensions de l'échantillon schématisées. b. Vue en coupe d'une membrane au MEB. c. schéma de la préparation des échantillons, la photo présente un échantillon Si/ Al_2O_3 / $\text{Cr-Pt}/\text{TiO}_2$ 3um. d. Photo de la cellules XAS en place sur la ligne de lumière ROCK . e. spectres du TiO_2 brut résultant d'une mesure en transmission sur la cellule montée en condition de cyclage électrochimique).

Bibliographie

Bibliographie

Bibliographie

- (1) Whittingham, M. S. Chemistry of Intercalation Compounds: Metal Guests in Chalcogenide Hosts. *Progress in Solid State Chemistry* **1978**, *12* (1), 41–99. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(78\)90003-1](https://doi.org/10.1016/0079-6786(78)90003-1).
- (2) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (6), 7. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4).
- (3) Godshall, N. A.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. Thermodynamic Investigations of Ternary Lithium-Transition Metal-Oxygen Cathode Materials. *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (5), 561–570. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90135-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90135-X).
- (4) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, No. 16, 578–580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.
- (5) Yazami, R.; Touzain, Ph. A Reversible Graphite-Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators. *Journal of Power Sources* **1983**, *9* (3), 365–371. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(83\)87040-2](https://doi.org/10.1016/0378-7753(83)87040-2).
- (6) *Les batteries au lithium, une histoire (qui aurait pu être) française ? - p10 - N°450 - L'Actualité Chimique, le journal de la SCF.* Société Chimique de France (SCF). <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/les-batteries-au-lithium-une-histoire-qui-aurait-pu-etre-francaise-p10-n450/> (accessed 2022-03-28).
- (7) *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries | Materials for Sustainable Energy.* https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814317665_0024 (accessed 2022-05-30).
- (8) Hallot, M.; Demortière, A.; Roussel, P.; Lethien, C. Sputtered $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Thin Films for Li-Ion Micro-Batteries with High Energy and Rate Capabilities. *Energy Storage Materials* **2018**, *15*, 396–406. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.08.012>.
- (9) Kutbee, A. T.; Bahabry, R. R.; Alamoudi, K. O.; Ghoneim, M. T.; Cordero, M. D.; Almuslem, A. S.; Gumus, A.; Diallo, E. M.; Nassar, J. M.; Hussain, A. M.; Khashab, N. M.; Hussain, M. M. Flexible and Biocompatible High-Performance Solid-State Micro-Battery for Implantable Orthodontic System. *npj Flex Electron* **2017**, *1* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41528-017-0008-7>.
- (10) Lo Giudice, A.; Nucera, R.; Leonardi, R.; Pausco, A.; Baldoni, M.; Caccianiga, G. A Comparative Assessment of the Efficiency of Orthodontic Treatment With and Without Photobiomodulation During Mandibular Decrowding in Young Subjects: A Single-Center, Single-Blind Randomized Controlled Trial. *Photobiomodulation, Photomedicine, and Laser Surgery* **2020**, *38* (5), 272–279. <https://doi.org/10.1089/photob.2019.4747>.
- (11) Bick, C. S.; Lee, I.; Coote, T.; Haponski, A. E.; Blaauw, D.; Foighil, D. Ó. Millimeter-Sized Smart Sensors Reveal That a Solar Refuge Protects Tree Snail *Partula Hyalina* from Extirpation. *Commun Biol* **2021**, *4* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s42003-021-02124-y>.
- (12) *Snails carrying the world's smallest computer help solve mass extinction survivor mystery.* University of Michigan News. <https://news.umich.edu/snails-carrying-the-worlds-smallest-computer-help-solve-mass-extinction-survivor-mystery/> (accessed 2022-03-31).

Bibliographie

- (13) *M3 Monarch Challenge*. M3 Monarch Migration Challenge. <https://monarch.engin.umich.edu/> (accessed 2022-03-31).
- (14) Hanway, H.; Michigan, U. of. *Tracking monarch butterfly migration with the world's smallest computer*. <https://phys.org/news/2020-10-tracking-monarch-butterfly-migration-world.html> (accessed 2022-03-31).
- (15) Li, Y.; Qu, J.; Li, F.; Qu, Z.; Tang, H.; Liu, L.; Zhu, M.; Schmidt, O. G. Advanced Architecture Designs towards High-Performance 3D Microbatteries. *Nano Materials Science* **2021**, *3* (2), 140–153. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2020.10.004>.
- (16) Kanehori, K.; Matsumoto, K.; Miyauchi, K.; Kudo, T. Thin Film Solid Electrolyte and Its Application to Secondary Lithium Cell. *Solid State Ionics* **1983**, *9–10*, 1445–1448. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90192-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90192-3).
- (17) Wu, Q.; Shi, B.; Bareño, J.; Liu, Y.; Maroni, V. A.; Zhai, D.; Dees, D. W.; Lu, W. Investigations of Si Thin Films as Anode of Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (4), 3487–3494. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13980>.
- (18) Pfenninger, R.; Afyon, S.; Garbayo, I.; Struzik, M.; Rupp, J. L. M. Lithium Titanate Anode Thin Films for Li-Ion Solid State Battery Based on Garnets. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (21), 1800879. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800879>.
- (19) Schulze, M. C.; Schulze, R. K.; Prieto, A. L. Electrodeposited Thin-Film CuxSb Anodes for Li-Ion Batteries: Enhancement of Cycle Life via Tuning of Film Composition and Engineering of the Film-Substrate Interface. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (26), 12708–12717. <https://doi.org/10.1039/C8TA01798K>.
- (20) Lin, J.; Lim, J.-M.; Youn, D. H.; Liu, Y.; Cai, Y.; Kawashima, K.; Kim, J.-H.; Peng, D.-L.; Guo, H.; Henkelman, G.; Heller, A.; Mullins, C. B. Cu₄SnS₄-Rich Nanomaterials for Thin-Film Lithium Batteries with Enhanced Conversion Reaction. *ACS Nano* **2019**, *13* (9), 10671–10681. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05029>.
- (21) Kim, J.-S.; Ko, D.; Yoo, D.-J.; Jung, D. S.; Yavuz, C. T.; Kim, N.-I.; Choi, I.-S.; Song, J. Y.; Choi, J. W. A Half Millimeter Thick Coplanar Flexible Battery with Wireless Recharging Capability. *Nano Lett.* **2015**, *15* (4), 2350–2357. <https://doi.org/10.1021/nl5045814>.
- (22) Kang, K.-Y.; Lee, Y.-G.; Shin, D. O.; Kim, J.-C.; Kim, K. M. Performance Improvements of Pouch-Type Flexible Thin-Film Lithium-Ion Batteries by Modifying Sequential Screen-Printing Process. *Electrochimica Acta* **2014**, *138*, 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.105>.
- (23) Lawes, S.; Sun, Q.; Lushington, A.; Xiao, B.; Liu, Y.; Sun, X. Inkjet-Printed Silicon as High Performance Anodes for Li-Ion Batteries. *Nano Energy* **2017**, *36*, 313–321. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.041>.
- (24) Zhou, L.; Ning, W.; Wu, C.; Zhang, D.; Wei, W.; Ma, J.; Li, C.; Chen, L. 3D-Printed Microelectrodes with a Developed Conductive Network and Hierarchical Pores toward High Areal Capacity for Microbatteries. *Advanced Materials Technologies* **2019**, *4* (2), 1800402. <https://doi.org/10.1002/admt.201800402>.
- (25) McOwen, D. W.; Xu, S.; Gong, Y.; Wen, Y.; Godbey, G. L.; Gritton, J. E.; Hamann, T. R.; Dai, J.; Hitz, G. T.; Hu, L.; Wachsman, E. D. 3D-Printing Electrolytes for Solid-State

Bibliographie

- Batteries. *Advanced Materials* **2018**, 30 (18), 1707132. <https://doi.org/10.1002/adma.201707132>.
- (26) Long, J. W.; Dunn, B.; Rolison, D. R.; White, H. S. Three-Dimensional Battery Architectures. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (10), 4463–4492. <https://doi.org/10.1021/cr020740l>.
- (27) 3d_printing_of_interdigitated_li-Ion_microbattery_architectures.Pdf. http://lewisgroup.seas.harvard.edu/files/lewisgroup/files/3d_printing_of_interdigitated_li-ion_microbattery_architectures.pdf (accessed 2020-04-21).
- (28) Liu, Y.; Gorgutsa, S.; Santato, C.; Skorobogatiy, M. Flexible, Solid Electrolyte-Based Lithium Battery Composed of LiFePO₄ Cathode and Li₄Ti₅O₁₂ Anode for Applications in Smart Textiles. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159 (4), A349. <https://doi.org/10.1149/2.020204jes>.
- (29) Nakano, H.; Dokko, K.; Sugaya, J.; Yasukawa, T.; Matsue, T.; Kanamura, K. All-Solid-State Micro Lithium-Ion Batteries Fabricated by Using Dry Polymer Electrolyte with Micro-Phase Separation Structure. *Electrochemistry Communications* **2007**, 9 (8), 2013–2017. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.05.020>.
- (30) Liang, S.; Yan, W.; Wu, X.; Zhang, Y.; Zhu, Y.; Wang, H.; Wu, Y. Gel Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries: Fabrication, Characterization and Performance. *Solid State Ionics* **2018**, 318, 2–18. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.023>.
- (31) Tarascon, J.-M.; Gozdz, A. S.; Schmutz, C.; Shokoohi, F.; Warren, P. C. Performance of Bellcore's Plastic Rechargeable Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics* **1996**, 86–88, 49–54. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00330-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00330-X).
- (32) Li, W.; Christiansen, T. L.; Li, C.; Zhou, Y.; Fei, H.; Mamakhel, A.; Iversen, B. B.; Watkins, J. J. High-Power Lithium-Ion Microbatteries from Imprinted 3D Electrodes of Sub-10 nm LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ Nanocrystals and a Copolymer Gel Electrolyte. *Nano Energy* **2018**, 52, 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.019>.
- (33) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Gruzalski, G. R.; Zuhr, R. A.; Choudhury, A.; Luck, C. F.; Robertson, J. D. Electrical Properties of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films. *Solid State Ionics* **1992**, 53–56, 647–654. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R).
- (34) Beaulieu, L. Y.; Eberman, K. W.; Turner, R. L.; Krause, L. J.; Dahn, J. R. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4 (9), A137. <https://doi.org/10.1149/1.1388178>.
- (35) Kasavajjula, U.; Wang, C.; Appleby, A. J. Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells. *Journal of Power Sources* **2007**, 163 (2), 1003–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>.
- (36) Kim, J.-B.; Lee, H.-Y.; Lee, K.-S.; Lim, S.-H.; Lee, S.-M. Fe/Si Multi-Layer Thin Film Anodes for Lithium Rechargeable Thin Film Batteries. *Electrochemistry Communications* **2003**, 5 (7), 544–548. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(03\)00120-6](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(03)00120-6).
- (37) Wang, J.; Li, S.; Zhao, Y.; Shi, J.; Lv, L.; Wang, H.; Zhang, Z.; Feng, W. The Influence of Different Si : C Ratios on the Electrochemical Performance of Silicon/Carbon Layered Film Anodes for Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2018**, 8 (12), 6660–6666. <https://doi.org/10.1039/C7RA12027C>.

Bibliographie

- (38) Mukaibo, H.; Sumi, T.; Yokoshima, T.; Momma, T.; Osaka, T. Electrodeposited Sn-Ni Alloy Film as a High Capacity Anode Material for Lithium-Ion Secondary Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (10), A218. <https://doi.org/10.1149/1.1602331>.
- (39) Pikul, J. H.; Gang Zhang, H.; Cho, J.; Braun, P. V.; King, W. P. High-Power Lithium Ion Microbatteries from Interdigitated Three-Dimensional Bicontinuous Nanoporous Electrodes. *Nature Communications* **2013**, *4* (1), 1–5. <https://doi.org/10.1038/ncomms2747>.
- (40) Yoko, T.; Hu, L.; Kozuka, H.; Sakka, S. Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Coating Films Prepared Using Different Solvents by the Sol-Gel Method. *Thin Solid Films* **1996**, *283* (1), 188–195. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08222-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08222-0).
- (41) Ortiz, G. F.; Hanzu, I.; Knauth, P.; Lavela, P.; Tirado, J. L.; Djenizian, T. TiO₂ Nanotubes Manufactured by Anodization of Ti Thin Films for On-Chip Li-Ion 2D Microbatteries. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (17), 4262–4268. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.085>.
- (42) Löbl, P.; Huppertz, M.; Mergel, D. Nucleation and Growth in TiO₂ Films Prepared by Sputtering and Evaporation. *Thin Solid Films* **1994**, *251* (1), 72–79. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90843-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90843-5).
- (43) Long, H.; Yang, G.; Chen, A.; Li, Y.; Lu, P. Growth and Characteristics of Laser Deposited Anatase and Rutile TiO₂ Films on Si Substrates. *Thin Solid Films* **2008**, *517* (2), 745–749. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.08.179>.
- (44) Wang, W.; Tian, M.; Abdulagatov, A.; George, S. M.; Lee, Y.-C.; Yang, R. Three-Dimensional Ni/TiO₂ Nanowire Network for High Areal Capacity Lithium Ion Microbattery Applications. *Nano Lett.* **2012**, *12* (2), 655–660. <https://doi.org/10.1021/nl203434g>.
- (45) Moitzheim, S.; Balder, J. E.; Ritasalo, R.; Ek, S.; Poodt, P.; Unnikrishnan, S.; De Gendt, S.; Vereecken, P. M. Toward 3D Thin-Film Batteries: Optimal Current-Collector Design and Scalable Fabrication of TiO₂ Thin-Film Electrodes. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (3), 1774–1783. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01905>.
- (46) Djenizian, T.; Hanzu, I.; Knauth, P. Nanostructured Negative Electrodes Based on Titania for Li-Ion Microbatteries. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (27), 9925–9937. <https://doi.org/10.1039/C0JM04205F>.
- (47) Sopha, H.; Ghigo, C.; Ng, S.; Alijani, M.; Hromadko, L.; Michalicka, J.; Djenizian, T.; Macak, J. M. TiO₂ Nanotube Layers Decorated by Titania Nanoparticles as Anodes for Li-Ion Microbatteries. *Materials Chemistry and Physics* **2022**, *276*, 125337. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125337>.
- (48) Fraucene, H.; Sugiawati, V. A.; Hatem, D.; Belkaid, M. S.; Vacandio, F.; Eyraud, M.; Pasquinelli, M.; Djenizian, T. Optical and Electrochemical Properties of Self-Organized TiO₂ Nanotube Arrays From Anodized Ti–6Al–4V Alloy. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*.
- (49) Hanzu, I.; Djenizian, T.; Knauth, P. Electrical and Point Defect Properties of TiO₂ Nanotubes Fabricated by Electrochemical Anodization. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (13), 5989–5996. <https://doi.org/10.1021/jp1111982>.

Bibliographie

- (50) Wunde, F.; Berkemeier, F.; Schmitz, G. Lithium Diffusion in Sputter-Deposited Li₄Ti₅O₁₂ Thin Films. *Journal of Power Sources* **2012**, *215*, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.102>.
- (51) Deng, J.; Lu, Z.; Belharouak, I.; Amine, K.; Chung, C. Y. Preparation and Electrochemical Properties of Li₄Ti₅O₁₂ Thin Film Electrodes by Pulsed Laser Deposition. *Journal of Power Sources* **2009**, *193* (2), 816–821. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.074>.
- (52) Luo, G.; He, J.; Song, X.; Huang, X.; Yu, X.; Fang, Y.; Chen, D. Bamboo Carbon Assisted Sol–Gel Synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material with Enhanced Electrochemical Activity for Lithium Ion Battery. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *621*, 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.200>.
- (53) Antolini, E. LiCoO₂: Formation, Structure, Lithium and Oxygen Nonstoichiometry, Electrochemical Behaviour and Transport Properties. *Solid State Ionics* **2004**, *170* (3), 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.003>.
- (54) Garcia, B.; Farcy, J.; Pereira-Ramos, J. P.; Baffier, N. Electrochemical Properties of Low Temperature Crystallized LiCoO₂. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1179. <https://doi.org/10.1149/1.1837569>.
- (55) Choi, Y.-M.; Pyun, S.-I.; Bae, J.-S.; Moon, S.-I. Effects of Lithium Content on the Electrochemical Lithium Intercalation Reaction into LiNiO₂ and LiCoO₂ Electrodes. *Journal of Power Sources* **1995**, *56* (1), 25–30. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)80004-Z](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)80004-Z).
- (56) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Neudecker, B. J.; Hart, F. X.; Jun, H. P.; Hackney, S. A. Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO₂ Films. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (1), 59. <https://doi.org/10.1149/1.1393157>.
- (57) Xie, J.; Imanishi, N.; Matsumura, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. Orientation Dependence of Li–Ion Diffusion Kinetics in LiCoO₂ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Solid State Ionics* **2008**, *179* (9), 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.02.051>.
- (58) Wang, B.; Bates, J. B.; Hart, F. X.; Sales, B. C.; Zuhr, R. A.; Robertson, J. D. Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (10), 3203. <https://doi.org/10.1149/1.1837188>.
- (59) Rao, M. C. Synthesis and Characterization of LiCoO₂ Thin Film Cathodes Grown by Pulsed Laser Deposition. *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications* **2012**, *6* (March-April 2012), 511–515.
- (60) Porthault, H.; Le Cras, F.; Franger, S. Synthesis of LiCoO₂ Thin Films by Sol/Gel Process. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (19), 6262–6267. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.058>.
- (61) Donders, M. E.; Arnoldbik, W. M.; Knoops, H. C. M.; Kessels, W. M. M.; Notten, P. H. L. Atomic Layer Deposition of LiCoO₂ Thin-Film Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Micro-Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (5), A3066. <https://doi.org/10.1149/2.011305jes>.
- (62) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1188. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>.

- (63) Sauvage, F.; Baudrin, E.; Laffont, L.; Tarascon, J.-M. Origin of Electrochemical Reactivity Enhancement of Post-Annealed LiFePO₄ Thin Films: Preparation of Heterosite-Type FePO₄. *Solid State Ionics* **2007**, *178* (1), 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.11.020>.
- (64) Zhu, X.-J.; Cheng, L.-B.; Wang, C.-G.; Guo, Z.-P.; Zhang, P.; Du, G.-D.; Liu, H.-K. Preparation and Characteristics of LiFePO₄ Thin Film by Radio Frequency Magnetron Sputtering for Lithium Microbatteries. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (32), 14518–14522. <https://doi.org/10.1021/jp902560q>.
- (65) Trócoli, R.; Dushina, A.; Borhani-Haghighi, S.; Ludwig, A.; Mantia, F. L. Effect of Pt and Au Current Collector in LiMn₂O₄ Thin Film for Micro-Batteries. *Nanotechnology* **2017**, *29* (3), 035404. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9e33>.
- (66) Borhani-Haghighi, S.; Khare, C.; Trócoli, R.; Dushina, A.; Kieschnick, M.; LaMantia, F.; Ludwig, A. Synthesis of Nanostructured LiMn₂O₄ Thin Films by Glancing Angle Deposition for Li-Ion Battery Applications. *Nanotechnology* **2016**, *27* (45), 455402. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/45/455402>.
- (67) Jayanth Babu, K.; Jeevan Kumar, P.; Hussain, O. M. Microstructural and Electrochemical Properties of Rf-Sputtered LiMn₂O₄ Thin Film Cathodes. *Appl Nanosci* **2012**, *2* (4), 401–407. <https://doi.org/10.1007/s13204-011-0054-8>.
- (68) Xie, J.; Tanaka, T.; Imanishi, N.; Matsumura, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. Li-Ion Transport Kinetics in LiMn₂O₄ Thin Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Journal of Power Sources* **2008**, *180* (1), 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.049>.
- (69) Fehse, M.; Trócoli, R.; Hernández, E.; Ventosa, E.; Sepúlveda, A.; Morata, A.; Tarancón, A. An Innovative Multi-Layer Pulsed Laser Deposition Approach for LiMn₂O₄ Thin Film Cathodes. *Thin Solid Films* **2018**, *648*, 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.01.015>.
- (70) Fehse, M.; Trócoli, R.; Ventosa, E.; Hernández, E.; Sepúlveda, A.; Morata, A.; Tarancón, A. Ultrafast Dischargeable LiMn₂O₄ Thin-Film Electrodes with Pseudocapacitive Properties for Microbatteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (6), 5295–5301. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15258>.
- (71) Albrecht, D.; Wulfmeier, H.; Fritze, H. Preparation and Characterization of C-LiMn₂O₄ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition for Lithium-Ion Batteries. *Energy Technology* **2016**, *4* (12), 1558–1564. <https://doi.org/10.1002/ente.201600117>.
- (72) Park, Y. J.; Kim, J. G.; Kim, M. K.; Chung, H. T.; Um, W. S.; Kim, M. H.; Kim, H. G. Fabrication of LiMn₂O₄ Thin Films by Sol–Gel Method for Cathode Materials of Microbattery. *Journal of Power Sources* **1998**, *76* (1), 41–47. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00133-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00133-5).
- (73) Park, Y. J.; Kim, J. G.; Kim, M. K.; Chung, H. T.; Kim, H. G. Preparation of LiMn₂O₄ Thin Films by a Sol–Gel Method. *Solid State Ionics* **2000**, *130* (3), 203–214. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00551-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00551-8).
- (74) Fukutsuka, T.; Sakamoto, K.; Matsuo, Y.; Sugie, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z. Preparation of LiMn₂O₄ Thin-Film Electrode by the Oxygen Plasma-Assisted Sol-Gel Method. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7* (12), A481. <https://doi.org/10.1149/1.1813232>.

Bibliographie

- (75) Shaju, K. M.; Bruce, P. G. Nano-LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Spinel: A High Power Electrode for Li-Ion Batteries. *Dalton Trans.* **2008**, No. 40, 5471–5475. <https://doi.org/10.1039/B806662K>.
- (76) Ma, X.; Kang, B.; Ceder, G. High Rate Micron-Sized Ordered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (8), A925. <https://doi.org/10.1149/1.3439678>.
- (77) Mohamedi, M.; Makino, M.; Dokko, K.; Itoh, T.; Uchida, I. Electrochemical Investigation of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin Film Intercalation Electrodes. *Electrochimica Acta* **2002**, *48* (1), 79–84. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00554-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00554-6).
- (78) Lv, S.; Li, M.; Luo, X.; Cheng, J.; Li, Z. High-Voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin Film Cathodes Stabilized by LiPON Solid Electrolyte Coating to Enhance Cyclic Stability and Rate Capability. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *815*, 151636. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.348>.
- (79) Kim, J. H.; Park, J.; Park, K.; Cho, S.-H.; Park, Y. C.; Kim, C.; Kim, I.-D.; Park, K.; Kim, H.-S. Effect of Annealing Temperature on the Interfacial Interaction of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin Film Cathode with Stainless-Steel Substrate. *J Electroceram* **2019**, *42* (3), 104–112. <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0168-4>.
- (80) Kim, J. H.; Jung, J.-W.; Cho, S.-H.; Kim, I.-D.; Park, Y. C.; Seo, D.-H.; Kim, H.-S. Investigation of Ordering on Oxygen-Deficient LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-δ} Thin Films for Boosting Electrochemical Performance in All-Solid-State Thin-Film Batteries. *Small* **2022**, *18* (24), 2201134. <https://doi.org/10.1002/sml.202201134>.
- (81) Lee, S.; Kim, H.; Lee, J.-H.; Kim, B.-K.; Shin, H.; Kim, J.; Park, S. Nano-Interface Engineering in All-Solid-State Lithium Metal Batteries: Tailoring Exposed Crystal Facets of Epitaxially Grown LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Films. *Nano Energy* **2021**, *79*, 105480. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105480>.
- (82) 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* **2012**, *211*, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.076>.
- (83) Hallot, M.; Demortière, A.; Roussel, P.; Lethien, C. Sputtered LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ Thin Films for Li-Ion Micro-Batteries with High Energy and Rate Capabilities. *Energy Storage Materials* **2018**, *15*, 396–406. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.08.012>.
- (84) Létiche, M.; Hallot, M.; Huvé, M.; Brousse, T.; Roussel, P.; Lethien, C. Tuning the Cation Ordering with the Deposition Pressure in Sputtered LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ Thin Film Deposited on Functional Current Collectors for Li-Ion Microbattery Applications. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (14), 6044–6057. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01921>.
- (85) Xia, H.; Lu, L.; Ceder, G. Characterization of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin Film Cathode Prepared by Pulsed Laser Deposition. **2006**.
- (86) Xia, H.; Meng, Y. S.; Lu, L.; Ceder, G. Electrochemical Properties of Nonstoichiometric LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-δ} Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (8), A737. <https://doi.org/10.1149/1.2741157>.
- (87) Xia, H.; Tang, S. B.; Lu, L.; Meng, Y. S.; Ceder, G. The Influence of Preparation Conditions on Electrochemical Properties of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin Film Electrodes by PLD. *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (8), 2822–2828. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.013>.

Bibliographie

- (88) Wang, Y.; Yang, G.; Yang, Z.; Zhang, L.; Fu, M.; Long, H.; Li, Z.; Huang, Y.; Lu, P. High Power and Capacity of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin Films Cathodes Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Electrochimica Acta* **2013**, *102*, 416–422. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.018>.
- (89) Gellert, M.; Gries, K. I.; Zakel, J.; Ott, A.; Spannenberger, S.; Yada, C.; Rosciano, F.; Volz, K.; Roling, B. LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin-Film Cathodes on Gold-Coated Stainless Steel Substrates: Formation of Interlayers and Electrochemical Properties. *Electrochimica Acta* **2014**, *133*, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.184>.
- (90) Caballero, A.; Hernán, L.; Melero, M.; Morales, J.; Moreno, R.; Ferrari, B. LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thick-Film Electrodes Prepared by Electrophoretic Deposition for Use in High Voltage Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *158* (1), 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.018>.
- (91) Arrebola, J. C.; Caballero, Á.; Hernán, L.; Melero, M.; Morales, J.; Castellón, E. R. Electrochemical Properties of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Films Prepared by Spin-Coating Deposition. *Journal of Power Sources* **2006**, *162* (1), 606–613. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.024>.
- (92) Amin, R.; Muralidharan, N.; Petla, R. K.; Ben Yahia, H.; Jassim Al-Hail, S. A.; Essehli, R.; Daniel, C.; Khaleel, M. A.; Belharouak, I. Research Advances on Cobalt-Free Cathodes for Li-Ion Batteries - The High Voltage LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ as an Example. *Journal of Power Sources* **2020**, *467*, 228318. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228318>.
- (93) Bhatia, A.; Levie, C.; Hallot, M.; Pereira-Ramos, J.-P.; Lethien, C.; Roussel, P.; Baddour-Hadjean, R. Probing the Electrochemical Li Insertion–Extraction Mechanism in Sputtered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin Film Cathode for Li-Ion Microbattery. *Advanced Materials Interfaces* **2022**, *9* (25), 2200733. <https://doi.org/10.1002/admi.202200733>.
- (94) Choy, K. L. Chemical Vapour Deposition of Coatings. *Progress in Materials Science* **2003**, *48* (2), 57–170. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3).
- (95) Gros-Jean, M.; Mantoux, A. ALD en microélectronique - Applications, équipements et productivité. *Techniques de l'ingénieur* **2016**. <https://doi.org/10.51257/a-v1-re255>.
- (96) SCHNEIDER, N.; DONSANTI, F. *Atomic Layer Deposition (ALD) - Principes généraux, matériaux et applications*. Ref: TIP155WEB - “Nanosciences et nanotechnologies.” <http://www.techniques.ingenieur.fr/base-documentaire/42195210-nanomateriaux-synthese-et-elaboration/download/re253/atomic-layer-deposition-ald.html> (accessed 2018-08-21).
- (97) Mahan, J. E. *Physical Vapor Deposition of Thin Films*; 2000.
- (98) Bessot, J.-J. Dépôts par pulvérisation cathodique. *Techniques de l'ingénieur* **1985**, Réf. : M1657 V1, 27.
- (99) Kelly, P. J.; Arnell, R. D. Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications. *Vacuum* **2000**, *56* (3), 159–172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
- (100) Billard, A.; Perry, F. Pulvérisation cathodique magnétron. *Techniques de l'ingénieur* **2005**. <https://doi.org/10.51257/a-v1-m1654>.

Bibliographie

- (101) Létiche, M. Élaboration de matériaux pour microbatterie 3D Li-ion par dépôt de couches atomiques (ALD) et caractérisations structurales operando. Thèse, Université de Lille, Lille, 2016. https://ircica.univ-lille.fr/fr/annuaire/staff_phd/manon-letiche.
- (102) Létiche, M.; Hallot, M.; Huvé, M.; Brousse, T.; Roussel, P.; Lethien, C. Tuning the Cation Ordering with the Deposition Pressure in Sputtered LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ Thin Film Deposited on Functional Current Collectors for Li-Ion Microbattery Applications. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (14), 6044–6057. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01921>.
- (103) Hallot, M.; Roussel, P.; Lethien, C. Sputtered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin Films for Lithium-Ion Microbatteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (4), 3101–3109. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02831>.
- (104) Ruste, J. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. *Techniques d'analyse* **2013**. <https://doi.org/10.51257/a-v3-p865>.
- (105) Ruste, J. Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements. *Techniques d'analyse* **2013**. <https://doi.org/10.51257/a-v2-p866>.
- (106) Gravereau, P. Introduction à La Pratique de La Diffraction Des Rayons X Par Les Poudres. 3rd Cycle. Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, France, 2011, p 209. <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294> (accessed 2022-03-26).
- (107) *Un siècle de cristallographie.* CultureSciences-Chimie. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-des-materiaux/solides-cristallins/un-siecle-de-cristallographie> (accessed 2022-03-26).
- (108) Bohning, J.; Misra, T. N.; Choudhury, M. The Raman Effect. *American Chemical Society International Historic Chemical Landmarks* **1998**. <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/ramaneffect.html>.
- (109) Felidj, N. Introduction à... La spectroscopie Raman et la diffusion exaltée de surface. *Photoniques* **2016**, No. 81, 46–49. <https://doi.org/10.1051/photon/20168146>.
- (110) Baddour-Hadjean, R.; Pereira-Ramos, J.-P. Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (3), 1278–1319. <https://doi.org/10.1021/cr800344k>.
- (111) Picard, G.; Chouaib, F.; Sanchez, S. Chronopotentiométrie. *Techniques de l'Ingénieur* **2003**, P2175 V2, 24.
- (112) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95* (2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- (113) Hallot, M.; Caja-Munoz, B.; Leviel, C.; Lebedev, O. I.; Retoux, R.; Avila, J.; Roussel, P.; Asensio, M. C.; Lethien, C. Atomic Layer Deposition of a Nanometer-Thick Li₃PO₄ Protective Layer on LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Films: Dream or Reality for Long-Term Cycling? *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (13), 15761–15773. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c21961>.
- (114) André, J.-M.; Jonnard, P. Instrumentation pour l'optique du rayonnement X. *Photoniques* **2012**, No. 59, 33–37. <https://doi.org/10.1051/photon/20125933>.

Bibliographie

- (115) Osakabe, T. PRINCIPLES AND APPLICATIONS OF MULTILAYER MIRROR OPTICS FOR X-RAY DIFFRACTION MEASUREMENTS —CBO SERIES FOR SMARTLAB. *The Rigaku Journal* **2017**, *33* (1), 15–19.
- (116) Nagao, K. Micro-Area X-Ray Diffractometry. *The Rigaku Journal* **2011**, *27* (2), 15–21.
- (117) Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (22), 6332–6341. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>.
- (118) Horstmann, B.; Single, F.; Latz, A. Review on Multi-Scale Models of Solid-Electrolyte Interphase Formation. *Current Opinion in Electrochemistry* **2019**, *13*, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.10.013>.
- (119) Létiche, M.; Hallot, M.; Huvé, M.; Brousse, T.; Roussel, P.; Lethien, C. Tuning the Cation Ordering with the Deposition Pressure in Sputtered $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Thin Film Deposited on Functional Current Collectors for Li-Ion Microbattery Applications. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (14), 6044–6057. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01921>.
- (120) Danel, J.-S. Micro-usinage des matériaux monocristallins. *Travail des matériaux - Assemblage* **2015**. <https://doi.org/10.51257/a-v1-bm7290>.
- (121) Solov'ev, A.; Sochugov, N. s; Oskomov, K.; Kovsharov, N. F. Film Thickness Distribution in Magnetron Sputtering System with the Round Cathode. *Proc. of 8th CMM* **2006**, 491–493.
- (122) Liu, H. F.; Chua, S. J.; Hu, G. X.; Gong, H.; Xiang, N. Effects of Substrate on the Structure and Orientation of ZnO Thin Film Grown by Rf-Magnetron Sputtering. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102* (8), 083529. <https://doi.org/10.1063/1.2798868>.
- (123) Woo, S.; Choi, H.; Kang, S.; Lee, J.; David, A.; Prellier, W.; Kim, Y.; Kim, H. Y.; Choi, W. S. Surface-Orientation-Dependent Growth of SrRuO₃ Epitaxial Thin Films. *Applied Surface Science* **2020**, *499*, 143924. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143924>.
- (124) Couzinié-Devy, F.; Barreau, N.; Kessler, J. Dependence of ZnO:Al Properties on the Substrate to Target Position in RF Sputtering. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (20), 7094–7097. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.053>.
- (125) Wang, T.; Diao, X.; Wang, X. Inhomogeneous Optoelectronic and Microstructure Property Distribution across the Substrate of ZnO:Al Films Deposited by Room Temperature Magnetron Sputtering. *Applied Surface Science* **2011**, *257* (23), 9773–9779. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.010>.
- (126) Song, D.; Widenborg, P.; Chin, W.; Aberle, A. G. Investigation of Lateral Parameter Variations of Al-Doped Zinc Oxide Films Prepared on Glass Substrates by Rf Magnetron Sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, *73* (1), 1–20. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00104-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00104-0).
- (127) Zhang, X. B.; Pei, Z. L.; Gong, J.; Sun, C. Investigation on the Electrical Properties and Inhomogeneous Distribution of ZnO:Al Thin Films Prepared by Dc Magnetron Sputtering at Low Deposition Temperature. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101* (1), 014910. <https://doi.org/10.1063/1.2407265>.
- (128) Minami, T.; Miyata, T.; Yamamoto, T.; Toda, H. Origin of Electrical Property Distribution on the Surface of ZnO:Al Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Journal*

- of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2000**, 18 (4), 1584–1589. <https://doi.org/10.1116/1.582389>.
- (129) Ichihara, K.; Inoue, N.; Okubo, M.; Yasuda, N. The Origin of the Inhomogeneity of Electrical Resistivity in Magnetron-Sputtered Indium Tin Oxide Thin Films. *Thin Solid Films* **1994**, 245 (1–2), 152–156. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90891-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90891-5).
- (130) Muta, M.; Ohgushi, S.; Matsuda, Y.; Fujiyama, H. Two-Dimensional Spatial Profiles of Plasma Parameters in DC Reactive Magnetron Sputtering of Indium-Tin-Oxide. *Thin Solid Films* **1999**, 4.
- (131) Welzel, T.; Ellmer, K. The Influence of the Target Age on Laterally Resolved Ion Distributions in Reactive Planar Magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology* **2011**, 205, S294–S298. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.01.050>.
- (132) Babu, B.; Simon, P.; Balducci, A. Fast Charging Materials for High Power Applications. *Advanced Energy Materials* **2020**, 10 (29), 2001128. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001128>.
- (133) Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X.; Wang, L.; Zhang, A.; Xia, T.; Dong, H.; Li, X.; Zhang, L. Progress of Electrochemical Capacitor Electrode Materials: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34 (11), 4889–4899. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005>.
- (134) Wang, Y.; Zhang, L.; Hou, H.; Xu, W.; Duan, G.; He, S.; Liu, K.; Jiang, S. Recent Progress in Carbon-Based Materials for Supercapacitor Electrodes: A Review. *J Mater Sci* **2021**, 56 (1), 173–200. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05157-6>.
- (135) Maletin, Y. A.; Stryzhakova, N. G.; Zelinskyi, S. O.; Chernukhin, S. I. Energy Storage Technologies Based on Electrochemical Double Layer Capacitors: A Review. *Theor Exp Chem* **2022**. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09700-7>.
- (136) Lukatskaya, M. R.; Dunn, B.; Gogotsi, Y. Multidimensional Materials and Device Architectures for Future Hybrid Energy Storage. *Nat Commun* **2016**, 7 (1), 12647. <https://doi.org/10.1038/ncomms12647>.
- (137) Srinivasan, V.; Newman, J. Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151 (10), A1517. <https://doi.org/10.1149/1.1785012>.
- (138) Srinivasan, V.; Newman, J. Existence of Path-Dependence in the LiFePO₄ Electrode. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9 (3), A110. <https://doi.org/10.1149/1.2159299>.
- (139) Kuppan, S.; Xu, Y.; Liu, Y.; Chen, G. Phase Transformation Mechanism in Lithium Manganese Nickel Oxide Revealed by Single-Crystal Hard X-Ray Microscopy. *Nature Communications* **2017**, 8, 14309. <https://doi.org/10.1038/ncomms14309>.
- (140) Kobayashi, G.; Nishimura, S.; Park, M.-S.; Kanno, R.; Yashima, M.; Ida, T.; Yamada, A. Isolation of Solid Solution Phases in Size-Controlled Li_xFePO₄ at Room Temperature. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19 (3), 395–403. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801522>.
- (141) Liu, C.; Neale, Z. G.; Cao, G. Understanding Electrochemical Potentials of Cathode Materials in Rechargeable Batteries. *Materials Today* **2016**, 19 (2), 109–123. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009>.

Bibliographie

- (142) Yi, C.; Zou, J.; Yang, H.; Leng, X. Recent Advances in Pseudocapacitor Electrode Materials: Transition Metal Oxides and Nitrides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2018**, *28* (10), 1980–2001. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64843-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64843-5).
- (143) Liu, J.; Wang, J.; Xu, C.; Jiang, H.; Li, C.; Zhang, L.; Lin, J.; Shen, Z. X. Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design. *Advanced Science* **2018**, *5* (1), 1700322. <https://doi.org/10.1002/advs.201700322>.
- (144) Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (16), 2930–2946. <https://doi.org/10.1002/anie.200702505>.
- (145) Jiao, F.; Bruce, P. G. Mesoporous Crystalline β -MnO₂—a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials* **2007**, *19* (5), 657–660. <https://doi.org/10.1002/adma.200602499>.
- (146) Yamada, A.; Koizumi, H.; Nishimura, S.; Sonoyama, N.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Nakamura, T.; Kobayashi, Y. Room-Temperature Miscibility Gap in Li_xFePO₄. *Nature Mater* **2006**, *5* (5), 357–360. <https://doi.org/10.1038/nmat1634>.
- (147) Yamada, A.; Koizumi, H.; Sonoyama, N.; Kanno, R. Phase Change in Li_xFePO₄. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8* (8), A409. <https://doi.org/10.1149/1.1945373>.
- (148) Meethong, N.; Huang, H.-Y. S.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. Size-Dependent Lithium Miscibility Gap in Nanoscale Li_{1-x}FePO₄. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10* (5), A134. <https://doi.org/10.1149/1.2710960>.
- (149) Gibot, P.; Casas-Cabanas, M.; Laffont, L.; Levasseur, S.; Carlach, P.; Hamelet, S.; Tarascon, J.-M.; Masquelier, C. Room-Temperature Single-Phase Li Insertion/Extraction in Nanoscale Li_xFePO₄. *Nature Materials* **2008**, *7* (9), 741–747. <https://doi.org/10.1038/nmat2245>.
- (150) Liu, B.; Zhang, Q.; Li, Y.; Hao, Y.; Ali, U.; Li, L.; Zhang, L.; Wang, C.; Su, Z. Realizing Complete Solid-Solution Reaction to Achieve Temperature Independent LiFePO₄ for High Rate and Low Temperature Li-Ion Batteries. *CCS Chem* **2022**, 1–22. <https://doi.org/10.31635/ccschem.022.202101776>.
- (151) Li, Y. A Review of Recent Research on Nonequilibrium Solid Solution Behavior in Li_xFePO₄. *Solid State Ionics* **2018**, *323*, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.026>.
- (152) Kavan, L.; Kalbáč, M.; Zukalová, M.; Exnar, I.; Lorenzen, V.; Nesper, R.; Graetzel, M. Lithium Storage in Nanostructured TiO₂ Made by Hydrothermal Growth. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (3), 477–485. <https://doi.org/10.1021/cm035046g>.
- (153) Sudant, G.; Baudrin, E.; Larcher, D.; Tarascon, J.-M. Electrochemical Lithium Reactivity with Nanotextured Anatase-Type TiO₂. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (12), 1263–1269. <https://doi.org/10.1039/B416176A>.
- (154) Wagemaker, M.; Borghols, W. J. H.; Mulder, F. M. Large Impact of Particle Size on Insertion Reactions. A Case for Anatase Li_xTiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (14), 4323–4327. <https://doi.org/10.1021/ja067733p>.

Bibliographie

- (155) Borghols, W. J. H.; Wagemaker, M.; Lafont, U.; Kelder, E. M.; Mulder, F. M. Size Effects in the $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (49), 17786–17792. <https://doi.org/10.1021/ja902423e>.
- (156) Wagemaker, M.; Mulder, F. M. Properties and Promises of Nanosized Insertion Materials for Li-Ion Batteries. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (5), 1206–1215. <https://doi.org/10.1021/ar2001793>.
- (157) Kavan, L.; Procházka, J.; Spitler, T. M.; Kalbáč, M.; Zúkalová, M.; Drezén, T.; Grätzel, M. Li Insertion into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Spinel): Charge Capability vs. Particle Size in Thin-Film Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (7), A1000. <https://doi.org/10.1149/1.1581262>.
- (158) Okubo, M.; Hosono, E.; Kim, J.; Enomoto, M.; Kojima, N.; Kudo, T.; Zhou, H.; Honma, I. Nanosize Effect on High-Rate Li-Ion Intercalation in LiCoO_2 Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (23), 7444–7452. <https://doi.org/10.1021/ja0681927>.
- (159) Wang, L.; Li, H.; Huang, X.; Baudrin, E. A Comparative Study of Fd-3m and P4332 “ $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$.” *Solid State Ionics* **2011**, *193* (1), 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.04.007>.
- (160) Kan, W. H.; Kuppan, S.; Cheng, L.; Doeff, M.; Nanda, J.; Huq, A.; Chen, G. Crystal Chemistry and Electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Solid Solution Cathode Materials. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (16), 6818–6828. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01898>.
- (161) Rhodes, K.; Meisner, R.; Kim, Y.; Dudney, N.; Daniel, C. Evolution of Phase Transformation Behavior in $\text{Li}(\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_4$ Cathodes Studied By In Situ XRD. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (8), A890. <https://doi.org/10.1149/1.3596376>.
- (162) Yang, J.; Han, X.; Zhang, X.; Cheng, F.; Chen, J. Spinel $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ Cathode for Rechargeable Lithium Ion Batteries: Nano vs Micro, Ordered Phase (P4332) vs Disordered Phase (Fd $\bar{3}$ m). *Nano Res.* **2013**, *6* (9), 679–687. <https://doi.org/10.1007/s12274-013-0343-5>.
- (163) Hai, B.; Shukla, A. K.; Duncan, H.; Chen, G. The Effect of Particle Surface Facets on the Kinetic Properties of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Cathode Materials. *J. Mater. Chem. A* **2012**, *1* (3), 759–769. <https://doi.org/10.1039/C2TA00212D>.
- (164) Ariyoshi, K.; Iwakoshi, Y.; Nakayama, N.; Ohzuku, T. Topotactic Two-Phase Reactions of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (P4332) in Nonaqueous Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (2), A296. <https://doi.org/10.1149/1.1639162>.
- (165) Duncan, H.; Hai, B.; Leskes, M.; Grey, C. P.; Chen, G. Relationships between Mn^{3+} Content, Structural Ordering, Phase Transformation, and Kinetic Properties in $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Cathode Materials. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (18), 5374–5382. <https://doi.org/10.1021/cm502607v>.
- (166) Chemelewski, K. R.; Shin, D. W.; Li, W.; Manthiram, A. Octahedral and Truncated High-Voltage Spinel Cathodes: The Role of Morphology and Surface Planes in Electrochemical Properties. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (10), 3347–3354. <https://doi.org/10.1039/C3TA00682D>.
- (167) Kim, J.-H.; Myung, S.-T.; Yoon, C. S.; Kang, S. G.; Sun, Y.-K. Comparative Study of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ - δ and $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ Cathodes Having Two Crystallographic

- Structures: Fd3m and P4332. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (5), 906–914. <https://doi.org/10.1021/cm035050s>.
- (168) Komatsu, H.; Arai, H.; Koyama, Y.; Sato, K.; Kato, T.; Yoshida, R.; Murayama, H.; Takahashi, I.; Orikasa, Y.; Fukuda, K.; Hirayama, T.; Ikuhara, Y.; Ukyo, Y.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. Solid Solution Domains at Phase Transition Front of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5* (17), 1500638. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500638>.
- (169) Kunduraci, M.; Amatucci, G. G. Synthesis and Characterization of Nanostructured 4.7 V $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel for High-Power Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (7), A1345. <https://doi.org/10.1149/1.2198110>.
- (170) Lee, E.; Persson, K. A. Solid-Solution Li Intercalation as a Function of Cation Order/Disorder in the High-Voltage $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (14), 2885–2889. <https://doi.org/10.1021/cm4014738>.
- (171) Lee, E.; Persson, K. A. First-Principles Study of the Nano-Scaling Effect on the Electrochemical Behavior in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Nanotechnology* **2013**, *24* (42), 424007. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/42/424007>.
- (172) Mukerjee, S.; Yang, X. Q.; Sun, X.; Lee, S. J.; McBreen, J.; Ein-Eli, Y. In Situ Synchrotron X-Ray Studies on Copper–Nickel 5 V Mn Oxide Spinel Cathodes for Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2004**, *49* (20), 3373–3382. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.006>.
- (173) Xiao, J.; Yu, X.; Zheng, J.; Zhou, Y.; Gao, F.; Chen, X.; Bai, J.; Yang, X.-Q.; Zhang, J.-G. Interplay between Two-Phase and Solid Solution Reactions in High Voltage Spinel Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2013**, *242*, 736–741. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.148>.
- (174) Arunkumar, T. A.; Manthiram, A. Influence of Lattice Parameter Differences on the Electrochemical Performance of the 5 V Spinel $\text{LiMn}_{1.5-y}\text{Ni}_{0.5-z}\text{M}_{y+z}\text{O}_4$ (M = Li, Mg, Fe, Co, and Zn). *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8* (8), A403. <https://doi.org/10.1149/1.1945369>.
- (175) Myung, S.-T.; Komaba, S.; Kumagai, N.; Yashiro, H.; Chung, H.-T.; Cho, T.-H. Nano-Crystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Synthesized by Emulsion Drying Method. *Electrochimica Acta* **2002**, *47* (15), 2543–2549. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00131-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00131-7).
- (176) Kim, J.-H.; Huq, A.; Chi, M.; Pieczonka, N. P. W.; Lee, E.; Bridges, C. A.; Tessema, M. M.; Manthiram, A.; Persson, K. A.; Powell, B. R. Integrated Nano-Domains of Disordered and Ordered Spinel Phases in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (15), 4377–4386. <https://doi.org/10.1021/cm501203r>.
- (177) Jo, M.; Lee, Y.-K.; Kim, K. M.; Cho, J. Nanoparticle–Nanorod Core–Shell $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel Cathodes with High Energy Density for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (7), A841. <https://doi.org/10.1149/1.3428706>.
- (178) Xia, H.; Meng, Y. S.; Lu, L.; Ceder, G. Electrochemical Properties of Nonstoichiometric $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 - \delta$ Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (8), A737. <https://doi.org/10.1149/1.2741157>.

- (179) Lee, E.; Persson, K. A. Revealing the Coupled Cation Interactions behind the Electrochemical Profile of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (3), 6047–6051. <https://doi.org/10.1039/C2EE03068C>.
- (180) Talyosef, Y.; Markovsky, B.; Lavi, R.; Salitra, G.; Aurbach, D.; Kovacheva, D.; Gorova, M.; Zhecheva, E.; Stoyanova, R. Comparing the Behavior of Nano- and Microsized Particles of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel as Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154 (7), A682. <https://doi.org/10.1149/1.2736657>.
- (181) Sun, W.; Li, Y.; Xie, K.; Luo, S.; Bai, G.; Tan, X.; Zheng, C. Constructing Hierarchical Urchin-like $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Hollow Spheres with Exposed {111} Facets as Advanced Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy* **2018**, 54, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.006>.
- (182) Liu, J.; Liu, W.; Ji, S.; Zhou, Y.; Hodgson, P.; Li, Y. Electrospun Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Hierarchical Nanofibers as 5 V Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ChemPlusChem* **2013**, 78 (7), 636–641. <https://doi.org/10.1002/cplu.201300180>.
- (183) Zhao, H.; Li, F.; Shu, X.; Liu, J.; Wu, T.; Wang, Z.; Li, Y.; Su, J. Environment-Friendly Synthesis of High-Voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Nanorods with Excellent Electrochemical Properties. *Ceramics International* **2018**, 44 (16), 20575–20580. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.206>.
- (184) Liu, H.; Wang, J.; Zhang, X.; Zhou, D.; Qi, X.; Qiu, B.; Fang, J.; Kloepsch, R.; Schumacher, G.; Liu, Z.; Li, J. Morphological Evolution of High-Voltage Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: The Critical Effects of Surface Orientations and Particle Size. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (7), 4661–4675. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11389>.
- (185) Liu, Y.; Li, J.; Zeng, M.; Huang, Y.; Xu, X.; Yan, M.; Guo, J.; Deng, J.; Yang, J. Octahedral Nano-Particles Constructed $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Microspheres as High-Voltage Cathode Materials for Long-Life Lithium-Ion Batteries. *Ceramics International* **2018**, 44 (16), 20043–20048. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.278>.
- (186) Yang, S.; Chen, J.; Liu, Y.; Yi, B. Preparing $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Nanoplates with Superior Properties in Lithium-Ion Batteries Using Bimetal–Organic Coordination-Polymers as Precursors. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (24), 9322–9330. <https://doi.org/10.1039/C4TA01147C>.
- (187) Kunduraci, M.; Amatucci, G. G. The Effect of Particle Size and Morphology on the Rate Capability of 4.7V $\text{LiMn}_{1.5+\delta}\text{Ni}_{0.5-\delta}\text{O}_4$ Spinel Lithium-Ion Battery Cathodes. *Electrochimica Acta* **2008**, 53 (12), 4193–4199. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.057>.
- (188) Zhu, X.; Li, X.; Zhu, Y.; Jin, S.; Wang, Y.; Qian, Y. Porous $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Microspheres with Different Pore Conditions: Preparation and Application as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, 261, 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.047>.
- (189) Xia, H.; Wang, Y.; Lu, L. Nanostructured $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Thin Films Prepared by Low-Temperature Pulsed Laser Deposition for Microbatteries. *Energy and Environment Focus* **2013**, 2 (1), 57–62. <https://doi.org/10.1166/eef.2013.1026>.

Bibliographie

- (190) Konishi, H.; Suzuki, K.; Taminato, S.; Kim, K.; Kim, S.; Lim, J.; Hirayama, M.; Kanno, R. Structure and Electrochemical Properties of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Epitaxial Thin Film Electrodes. *Journal of Power Sources* **2014**, *246*, 365–370. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.051>.
- (191) Indrizzzi, L.; Ohannessian, N.; Pergolesi, D.; Lippert, T.; Gilardi, E. Pulsed Laser Deposition as a Tool for the Development of All Solid-State Microbatteries. *Helvetica Chimica Acta* **2021**, *104* (2), e2000203. <https://doi.org/10.1002/hlca.202000203>.
- (192) Lafont, U.; Anastasopol, A.; Garcia-Tamayo, E.; Kelder, E. Electrostatic Spray Pyrolysis of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Films for 3D Li-Ion Microbatteries. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (9), 3464–3471. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.12.041>.
- (193) Lv, S.; Li, Z.; Luo, X. The Influence of Preparation Conditions on Structural Evolution and Electrochemical Properties of Sputtered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin Film Electrodes. *Applied Surface Science* **2017**, *419*, 631–636. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.209>.
- (194) Kim, J. H.; Park, J.; Cheong, J. Y.; Song, A.; Chung, K.-B.; Park, Y. C.; Kim, I.-D.; Kim, Y. J.; Park, K.; Kim, H.-S. Suppressed Ionic Contamination of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ with a Pt/ITO/Stainless Steel Multilayer Current Collector. *Ceramics International* **2018**, *44* (16), 20093–20104. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.284>.
- (195) Li, J.; Baggetto, L.; Martha, S. K.; Veith, G. M.; Nanda, J.; Liang, C.; Dudney, N. J. An Artificial Solid Electrolyte Interphase Enables the Use of a LiNi_{0.5} Mn_{1.5} O₄ 5 V Cathode with Conventional Electrolytes. *Advanced Energy Materials* **2013**, *3* (10), 1275–1278. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300378>.
- (196) Madinabeitia, I.; Rikarte, J.; Baraldi, G.; Fernández-Carretero, F. J.; Garbayo, I.; García-Luis, A.; Muñoz-Márquez, M. Á. Growth Parameters and Diffusion Barriers for Functional High-Voltage Thin-Film Batteries Based on Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (2), 2720–2730. <https://doi.org/10.1021/acsmi.1c18247>.
- (197) Yellareswara Rao, Kosuri.; Narasimham, Sabnavisu.; Narayan, Krishnaswamy.; Mohan Rao, Gowravaram. Investigations on Sputter Deposited Lithium Nickel Manganese Oxide Thin Film Cathodes for Micro Battery Applications. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *40*, S28–S34. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.255>.
- (198) Bhatia, A.; Zrelli, Y. D.; Pereira-Ramos, J.-P.; Baddour-Hadjean, R. Detailed Redox Mechanism and Self-Discharge Diagnostic of 4.9 V LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ Spinel Cathode Revealed by Raman Spectroscopy. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (23), 13496–13505. <https://doi.org/10.1039/D1TA00989C>.
- (199) Amdouni, N.; Zaghbi, K.; Gendron, F.; Mauger, A.; Julien, C. M. Structure and Insertion Properties of Disordered and Ordered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Spinels Prepared by Wet Chemistry. *Ionics* **2006**, *12* (2), 117–126. <https://doi.org/10.1007/s11581-006-0021-7>.
- (200) Liu, D.; Han, J.; Goodenough, J. B. Structure, Morphology, and Cathode Performance of Li_{1-x}[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O₄ Prepared by Coprecipitation with Oxalic Acid. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (9), 2918–2923. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.024>.

Bibliographie

- (201) Dridi Zrelli, Y. Électrochimie et Spectroscopie Raman de Matériaux d'électrode Positive Pour Batteries Li-Ion. These de doctorat, Paris Est, 2012. <http://www.theses.fr/2012PEST1126> (accessed 2022-02-21).
- (202) Bhatia, A.; Pereira-Ramos, J.-P.; Emery, N.; Laïk, B.; Smith, R. I.; Baddour-Hadjean, R. An Exploratory Investigation of Spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as Cathode Material for Potassium-Ion Battery. *ChemElectroChem* **2020**, *7* (16), 3420–3428. <https://doi.org/10.1002/celec.202000462>.
- (203) Julien, C. M.; Gendron, F.; Amdouni, A.; Massot, M. Lattice Vibrations of Materials for Lithium Rechargeable Batteries. VI: Ordered Spinels. *Materials Science and Engineering: B* **2006**, *130* (1), 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.02.003>.
- (204) Amundsen, B.; Burns, G. R.; Islam, M. S.; Kanoh, H.; Rozière, J. Lattice Dynamics and Vibrational Spectra of Lithium Manganese Oxides: A Computer Simulation and Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (25), 5175–5180. <https://doi.org/10.1021/jp984398l>.
- (205) Boulet-Roblin, L.; Villevieille, C.; Borel, P.; Tessier, C.; Novák, P.; Ben Yahia, M. Versatile Approach Combining Theoretical and Experimental Aspects of Raman Spectroscopy To Investigate Battery Materials: The Case of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (30), 16377–16382. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04155>.
- (206) White, W. B.; DeAngelis, B. A. Interpretation of the Vibrational Spectra of Spinels. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1967**, *23* (4), 985–995. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80023-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80023-0).
- (207) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **2014**, *229* (5), 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.
- (208) Olson, C. L.; Nelson, J.; Islam, M. S. Defect Chemistry, Surface Structures, and Lithium Insertion in Anatase TiO_2 . *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (20), 9995–10001. <https://doi.org/10.1021/jp057261l>.
- (209) Chen, J. S.; Lou, X. W. (David). SnO_2 and TiO_2 Nanosheets for Lithium-Ion Batteries. *Materials Today* **2012**, *15* (6), 246–254. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70115-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70115-3).

Presentations de quatre posters:

C. Leviel*, M. Hallot, F. Blanchard, C. Lethien & P. Roussel “Micro-diffraction study of sputtered $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ thin films for Li-ion micro-batteries” 17th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC), 1st – 4th sep 2019, Lille (France), poster.

.....

C. Leviel*, M. Hallot, F. Blanchard, C. Lethien & P. Roussel “Micro-diffraction study of sputtered $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ thin films for Li-ion micro-batteries” Congrès Rayon X et Matière 2019, 19 - 22 novembre 2019, Nancy (France), poster.

.....

C. Leviel*, A. Bhatia, M. Hallot, F. Blanchard, J.P. Pereira Ramos, C. Lethien, R. Baddour-Hadjean & P. Roussel “Micro-diffraction study of sputtered $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ thin films for Li-ion micro-batteries” Plénières du GdR Name (NanoMaterials for Energy Applications), 4-6 October 2021, Paris (France), poster.

.....

A. Bhatia*, C. Leviel, M. Hallot, J.P. Pereira Ramos, Ch. Lethien, P. Roussel & R. Baddour “New insights on the charge storage mechanism of thin films electrode materials by Raman spectroscopy” Plénières du GdR Name (NanoMaterials for Energy Applications), 4-6 October 2021, Paris (France), poster.

Trois communications orales :

C. Leviel*, A. Bhatia, M. Hallot, F. Blanchard, J.P.P. Ramos Pereira, C. Lethien, R. Baddour & P. Roussel "Étude par micro-diffraction X de couches minces de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ déposées par pulvérisation cathodique pour application micro-batteries Li-ion » SCF – 2021, Journées de la Division Chimie du Solide, 15-19 novembre 2021, visioconférence, oral.

.....

C. Leviel*, A. Bhatia, M. Hallot, F. Blanchard, J.P.P. Ramos Pereira, C. Lethien, R. Baddour & P. Roussel "Étude par micro-diffraction X de couches minces de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ déposées par pulvérisation cathodique pour application micro-batteries Li-ion" 14ème colloque Rayons X & Matière, 23-26 November 2021, Aix en Provence (France), oral.

.....

A. Bhatia*, C. Leviel, M. Hallot, J.P. Pereira-Ramos, Ch. Lethien, P. Roussel, & R. Baddour-Hadjean "Structural evolution and charge storage mechanism of sputtered $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_4$ thin films by X-ray diffraction and Raman spectroscopy" European Materials Research Society Spring meeting (EMRS 2021), Digital Meeting, May 31- June 3, 2021, oral, Young Scientist Award.

Deux publications dans une revue internationale :

M. Hallot, B. Caja-Munoz, C. Leviel, O. I. Lebedev, R. Retoux, J. Avila, P. Roussel, M. C. Asensio, and C. Lethien “Atomic Layer Deposition of a Nanometer-Thick Li₃PO₄ Protective Layer on LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Films: Dream or Reality for Long-Term Cycling?” ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 13, 15761–15773. Publication Date: March 25, 2021. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21961>

.....

A. Bhatia, C. Leviel, M. Hallot, J.-P. Pereira-Ramos, C. Lethien, P. Roussel, R. Baddour-Hadjean “Probing the Electrochemical Li Insertion–Extraction Mechanism in Sputtered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin Film Cathode for Li-Ion Microbattery” Advanced Materials Interfaces 9(25). First published: 03 August 2022 <https://doi.org/10.1002/admi.202200733>

Mots clés: $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, Microbatterie, Microdiffraction des rayons X, Pulvérisation magnétron, Couches minces

Résumé: L'émergence de nouvelles technologies électroniques miniatures et autonomes entraîne une demande de microdispositifs efficaces pour le stockage de l'énergie. Le développement des microbatteries Li-ion en couches minces est une voie intéressante pour l'alimentation d'objets connectés, car leur méthode de fabrication est compatible avec les techniques utilisées dans l'industrie de la microélectronique. Ces microbatteries pourront donc être aisément intégrées aux dispositifs. Cette thèse est principalement consacrée à l'analyse d'un matériau d'électrode prometteur de type spinelle, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO), développé en couche mince par pulvérisation magnétron RF sur substrat $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$. LMNO est une électrode à haut potentiel de travail ($E_{\text{Li}/\text{Li}^+} = 4,8\text{V}$) avec une bonne capacité de décharge expérimentale ($60\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) très proche de la valeur théorique ($65\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) et est capable de supporter un cyclage à grande vitesse. Afin d'améliorer les performances des microbatteries, il est crucial de comprendre les différents mécanismes mis en jeu, mais aussi leur évolution au cours des différents cycles de charge/décharge. Il est également important de s'intéresser à l'homogénéité des couches minces à l'échelle du wafer dans le cas d'un éventuel transfert industriel de nos résultats à plus grande échelle permettant d'envisager une fabrication collective non pas d'un seul dispositif mais de plusieurs dizaines, centaines ou milliers (dépendant de la taille du wafer et/ou du microdispositif)

Structure/property relationships of electrode materials deposited in thin films for lithium-ion microbattery applications

Keywords: $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, Microbattery, X-ray micro-diffraction, Magnetron sputtering, thin film

Abstract: The emergence of new miniature and autonomous electronic technologies leads to a request of efficient microdevices for energy storage. The development of thin film Li-ion microbatteries is an interesting way to power connected objects, as their manufacturing method is compatible with the techniques used in the microelectronics industry. These microbatteries can thus be easily integrated into devices. This thesis is mainly focused on the analysis of a promising spinel-like electrode material, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO), developed in thin film by RF magnetron sputtering on $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ substrate in our team. LMNO is a high working potential electrode ($E_{\text{Li}/\text{Li}^+} = 4.8\text{V}$) with a good experimental discharge capacity ($60\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) very close to the theoretical value ($65\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) and is able to withstand high speed cycling. In order to improve the performance of microbatteries, it is crucial to understand the different mechanisms involved, but also their evolution during the different charge/discharge cycles. It is also important to focus on the homogeneity of thin films at the wafer scale in the case of an industrial transfer of our skills.