



Proposition de stage 2012

Titre : Procédés de dépôt par pulvérisation plasma magnétron et par ablation laser pour l'élaboration de films utilisés dans les batteries lithium

Responsables : Amaël CAILLARD, Anne-Lise THOMANN, Eric MILLON
contact tel : 0238494352, 0238494870, 0238494615

Laboratoires d'accueil: GREMI, Université d'Orléans (collaboration avec société ST Microélectronique de Tours)
Période : Mars à septembre 2012

Résumé du projet

Dans le contexte énergétique mondial marqué par une prise de conscience du réchauffement climatique et de la limitation des ressources fossiles, les batteries Li-Ion et les piles à combustible constituent une solution pour la production délocalisée d'énergie « propre ». Dans le domaine de l'électronique sans fil (autonomes), les micro-batteries se développent avec différentes configurations optimisées à l'application visée (capteur autonome, sauvegarde d'horloges, pile bouton etc.). Toutes ces batteries solides de type Li-Ion sont constituées d'un empilement de plusieurs couches : un collecteur cathodique, une cathode, un électrolyte lithié (généralement à base de LIPON), une anode et un collecteur anodique. Les deux électrodes doivent être capables d'accueillir en leur sein des ions lithium : l'anode pendant la charge, la cathode pendant la décharge. Les matériaux d'électrodes sont choisis en fonction de la capacité et de la tension que l'on souhaite obtenir. Nous avons fait le choix au GREMI, en partenariat avec la société ST microélectronique, de travailler sur deux types de batterie Li-Ion qui diffèrent notamment par le matériau de la cathode. Des couches minces de type LiCoO_2 et LiTiOS sont respectivement utilisées pour des batteries de forte et de faible capacité (200-300 μAh et 1-5 μAh). Les méthodes de dépôt par pulvérisation plasma sont d'ores et déjà utilisées pour réaliser ces objets, mais elles présentent des limites qu'il faudrait repousser.

Pour les batteries de forte capacité à base de LiCoO_2 , un des verrous à lever concerne l'optimisation des conditions de dépôt du LIPON et de LiCoO_2 . En effet, le très faible taux de pulvérisation des éléments légers, composants majoritaires des différents matériaux à déposer induit des vitesses de dépôt très limitées. L'objectif à moyen terme de STM, pour le LIPON par exemple, est de multiplier cette vitesse par 5 (environ $1\mu\text{m/h}$). Il existe actuellement des solutions pour augmenter la vitesse de dépôt, mais les couches obtenues perdent une partie de leurs propriétés. Pour les batteries de faible capacité, la réalisation de la cathode LiTiOS par dépôt de couche mince TiOS puis lithiation est problématique (procédés complexes). L'utilisation d'un matériau alternatif à base d'oxyde titane (TiO_x $x=1.5$ à 2) comme cathode sans sulfure constitue une piste de développement.

L'objectif de ce stage est de mener en parallèle une étude de l'optimisation du dépôt par pulvérisation magnétron de couches minces de LiPON et LiCoO_2 et une étude de faisabilité de couches d'oxyde de titane déposées par ablation laser.

Pour cela l'utilisation d'un régime de pulvérisation particulier (par impulsions courtes de puissance très élevée, ou HiPIMS, sera testée. Une autre voie à explorer sera la pulvérisation d'une cible chauffée qui devrait permettre d'abaisser le seuil d'éjection des atomes. L'ablation laser sous atmosphère contrôlée d'oxygène sera utilisée pour la croissance de couches TiO_x sur substrats de silicium. La caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission et mesure des transferts d'énergie plasma/surface sera couplée à l'analyse des couches. La composition des matériaux sera déterminée par analyses nucléaires (spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford et analyse par réaction nucléaire). Les propriétés structurales seront étudiées respectivement par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage et à transmission (microscopie électronique à balayage et à transmission). *Les propriétés électrochimiques de ces matériaux seront testées sur des demi piles ou des empilements complets chez le partenaire industriel.*

Rémunération : gratification de 417,09 € par mois.

Suite en thèse prévue à l'issue du stage : contrat CIFRE