

Approche couplée expérience/théorie des interfaces électrode/électrolyte dans les microbatteries au lithium : application au système $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}$

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 16 Octobre 2014

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Pau de des Pays de l'Adour

(mention Chimie-Physique)

par

Émilie Guille

Composition du jury

<i>Rapporteurs :</i>	Pr. Alejandro A. Franco	LRCS, Université de Picardie Jules Verne
	Pr. Régis Gautier	ISCR, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes
<i>Examineurs :</i>	Dr. Frédéric Le Cras	CEA LETI, Grenoble
	Pr. Hervé Martinez	IPREM - ECP, Université de Pau et des Pays de l'Adour
	Pr. Isabelle Baraille	IPREM - ECP, Université de Pau et des Pays de l'Adour
	Dr. Germain Vallverdu	IPREM - ECP, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein de l'Équipe de Chimie-Physique (ECP) de l'IPREM (Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux), à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

En premier lieu, je tiens à témoigner ma reconnaissance et mon profond respect au Pr Isabelle Baraille, qui a su patiemment encadrer ce travail. La confiance qu'elle m'a témoignée, tout au long de mon cursus universitaire puis au cours de ces trois années de thèse, m'a été d'un précieux soutien. Ses conseils scientifiques avisés, son indéfectible foi et ses encouragements ont très largement contribué à l'aboutissement de ce travail, dont l'objectif ambitieux, en termes de méthodologie et de coût calculatoire, nous a conduit à de nombreuses reprises dans des impasses. Je tiens notamment à la remercier une nouvelle fois pour sa disponibilité et sa présence dans la phase de rédaction de ce manuscrit. Les résultats cruciaux de ce travail nous sont parvenus en pleine phase de rédaction, compliquant d'autant le respect des délais. Le présent manuscrit n'aurait pu atteindre cette version aboutie sans ses relectures rigoureuses, sa disponibilité dans ces dernières semaines difficiles et son analyse scientifique, le temps nous manquant pour prendre le recul nécessaire face à des résultats qui ont tardé à venir.

Je tiens ensuite à exprimer ma reconnaissance au Pr Alejandro Franco, de l'Université de Picardie Jules Verne, ainsi qu'au Pr Régis Gautier de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, pour avoir accepté de rapporter et juger ce travail. Leurs horizons différents ont permis de faire émerger des remarques et des idées « fraîches », qui donneront je l'espère un nouvel élan, une suite, à l'approche présentée dans cette thèse.

Je n'oublierais pas non plus de remercier le Dr Germain Vallverdu, Maître de conférences à l'UPPA et co-encadrant de ce travail de thèse, pour ses nombreux avis scientifiques et son courage, car du courage il fallait sans aucun doute pour tenter inlassablement de m'enseigner les bases du langage Python...Ce, sans compter les initiations à Zotero ou les conseils avisés de l'expert qu'il est en \LaTeX . Bien que désespérément hermétique à la programmation, j'espère humblement, étant sa première thésarde, ne pas l'avoir découragé! Très pédagogue, très cultivé sur bon nombre de méthodes de calcul, et fourmillant d'idées pour faire avancer les choses, je lui adresse tous mes vœux de réussite pour le reste de sa carrière.

Merci également à Yann Tison, lui aussi Maître de conférences à l'UPPA, que j'ai beaucoup apprécié, tant comme colocataire de bureau que pour ses conseils et ses opinions scientifiques. L'aboutissement de ce travail, dans sa double approche expérience/théorie, doit énormément aux analyses XPS qu'il a bien voulu effectuer pour nous, ainsi qu'à ses solides connaissances d'expérimentateur. Loin de se cantonner à son domaine de recherches, son ouverture d'esprit (et de cœur, deux qualités par trop rares, désormais, dans le milieu de la recherche) et sa grande culture constituent une fraîcheur nouvelle dont, je l'espère, l'équipe saura profiter (dans le bon sens du terme). À lui aussi je tiens à exprimer tous mes vœux de réussite pour la suite de sa carrière.

Viennent ensuite tous mes colocataires de bureau, avec qui j'ai passé de très bons moments. On n'insistera sans doute jamais assez sur l'importance des discussions et des fous rires avec ces « compagnons de galère », ces autres thésards lâchés dans le monde impitoyable de la recherche, ses réussites et ses échecs! Merci donc à Pierre, Sansan, Sharky, Damien, Khaled (attention au plus-que-parfait! Ah, la langue française et ses bizarreries!) et Faustine. Les discussions pour « exorciser », qui ressemblaient à des psychothérapies de groupe, le projet farfelu d'ouvrir un Jardiland parce qu'on ne veut pas le dire, mais on envisage l'après-thèse comme un traumatisme, une sorte de baby-blues! Sans oublier ces vendredis soirs où aux concours de dessin succédaient les tubes poussiéreux des années 80 et les succès moisissés des années 2000. En bref, tout ce qui participe à la survie du thésard lambda en forçant, de temps en temps, les nerfs à l'arrêt pour éviter la rupture! Certains de mes anciens colocataires sont encore embarqués dans la galère à l'heure à laquelle j'écris ces lignes, quand d'autres voguent déjà vers d'autres horizons. Certaines rencontres ont donné naissance à des amitiés fidèles et, je le crois, durables. À tous, en tous les cas, je souhaite une bonne continuation, qu'ils choisissent d'embrasser l'enseignement, la recherche ou le jardinage.

Merci encore à Audrey, notamment pour les bons moments avec Bob! Bonne continuation à elle et longue vie à JACS!

Enfin, car l'équilibre personnel est primordial dans cette drôle d'aventure qu'est la thèse, je ne saurais oublier de remercier « celui par qui tout est arrivé », Didier. J'ai commencé à partager sa vie en écoutant ses douleurs et en partageant ses difficultés, et il n'a pas manqué de m'épauler admirablement dans les doutes et les moments de stress qui ont pu jalonner ma thèse. J'avoue sans honte avoir accepté cette thèse pour pouvoir pleinement partager sa vie, et n'en rien regretter aujourd'hui : je signerais de nouveau s'il le fallait ! Comment ne pas le remercier encore pour m'avoir donné la réponse à LA question que se pose tout thésard : « et après ? » ! Dans cette nouvelle vie d'après-thèse, son amour et son soutien sont encore indéfectibles et constituent mon moteur.

Merci à Quentin, Jeanne et Alix, trois merveilleux enfants qui m'ont apporté plus d'optimisme que je ne pouvais en avoir besoin, ainsi que cette gaieté à toute épreuve que seuls possèdent les enfants. Jusqu'à l'heure de la soutenance, où j'ai trouvé de touchants dessins savamment cachés dans mon ordinateur, leur confiance et leur joie de vivre m'ont donné courage et force.

Merci enfin à mes parents, qui m'ont menée si loin et ont enduré de nombreux moments de doute, tout au long de mon parcours universitaire en chimie, domaine pour lequel j'étais loin d'être prédestinée ! Je m'étais fixé ces études comme un défi, mais ce défi n'aurait pu être accompli sans eux.

À MAH,
À Quentin, Jeanne et Alix,
À mes parents

« *Le vrai mystère du monde est le visible, et non l'invisible.* »
(Oscar Wilde, *Le Portrait de Dorian Gray*)

Sommaire

Introduction générale	ix
Bibliographie	xiii
1 Position du problème	1
1.1 Principe et caractéristiques : le rôle majeur de l'électrolyte	2
1.2 Matériaux d'électrodes	4
1.2.1 Électrode positive	5
1.2.2 Électrode négative	7
1.3 Matériaux d'électrolyte	8
1.4 Microbatteries de type sodium-ion	10
1.5 Apports de la chimie théorique	11
1.5.1 Échelle quantique	12
1.5.2 Échelles mésoscopique et macroscopique	14
Bibliographie	17
2 Méthodes théoriques et spectroscopie XPS	21
2.1 Calcul de fonctions d'onde électroniques	22
2.1.1 Position du problème	22
2.1.2 Les fondements de la méthode Hartree-Fock	24
2.1.3 Le problème de la corrélation électronique	25
2.1.4 Les méthodes Density Functional Theory	27
2.1.5 Les bases de développement	29
2.1.6 Application aux systèmes périodiques	32

2.2	Modélisation des spectres XPS	37
2.2.1	Principes de la spectroscopie XPS	37
2.2.2	Modélisation des pics de coeur : calcul des énergies de liaison des niveaux de coeur	50
Bibliographie		65
3	Modèle de l'électrolyte $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	69
3.1	First-principle calculation of core level binding energies of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ solid electrolyte	73
3.1.1	Introduction	73
3.1.2	Computational methods	74
3.1.3	Results	79
3.1.4	Conclusions	86
3.2	Modelling of the electronic properties of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$: a new coordinence for nitrogen atoms	91
3.2.1	Introduction	91
3.2.2	Computational details	93
3.2.3	Results	95
3.2.4	General conclusions	111
3.3	Diffusion des ions lithium au sein de clusters modèles	118
3.4	Conclusion	124
Bibliographie		127
4	Interfaces électrode/électrolyte	131
4.1	Le matériau d'anode : une surface de silicium	132
4.1.1	Description de la surface Si(111)	133
4.1.2	Étude de la surface Si(111)	135
4.1.3	Diffusion au sein de la surface Si(111)	140
4.2	Modèles d'interface $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$	150
4.2.1	Étude préliminaire : adsorption d'un tétraèdre P(O,N) sur la surface nue Si(111)	150
4.2.2	Adsorption de dimères de tétraèdres sur la surface Si(111)	152
4.3	Extension de l'étude aux interfaces $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$	159
4.4	Conclusions	159

Bibliographie	163
Conclusion Générale	165
Annexe	169
Nitrile Ylides : Allenic and Propargylic Structures from Pyrazinylnitrenes. Experimental and theoretical Characterization	169
Table des figures	179
Liste des tableaux	183

Introduction générale

La croissance spectaculaire des demandes en termes de ressources énergétiques, à l'échelle mondiale, et les problèmes environnementaux posés par de nombreuses sources d'énergie ont vu l'essor, ces vingt dernières années, de la recherche vers de nouvelles formes de stockage de l'énergie. Parmi les moyens de stockage les plus courants et les plus efficaces figure le stockage électrochimique, sous la forme, notamment, des accumulateurs lithium-ion (Li-ion). À l'heure actuelle, des contraintes supplémentaires sont imposées par la multiplication des dispositifs dits nomades (téléphones mobiles, ordinateurs portables, *etc.*...), dont l'autonomie dépend de l'efficacité des procédés de stockage de l'énergie. Par ailleurs, ces technologies, d'autant plus portatives qu'elles sont légères et peu encombrantes, imposent la miniaturisation des dispositifs électroniques. C'est dans ce cadre qu'ont été développés des systèmes « tout solide », désignés par l'anglicisme *microbatteries* et qui correspondent à un empilement d'une dizaine de couches minces dont l'épaisseur n'excède pas 15 μm . Ces dispositifs voient leur intérêt majeur résider dans leur sécurité, du fait qu'ils emploient exclusivement des électrolytes de type solide qui ne présentent pas les risques d'explosion ou de fuite induits par les solvants organiques qui composent les électrolytes liquides. De fait, parmi les applications visées figurent l'intégration dans des dispositifs médicaux, tandis qu'une nouvelle génération de cartes à puce sécurisées ou des systèmes non-rechargeables de type micropiles pourraient également employer ce type de stockage.

Du fait de la miniaturisation de ces dispositifs, le cahier des charges associé aux matériaux, d'électrodes comme d'électrolyte, comprend des propriétés thermodynamiques et cinétiques comme des aspects imposés par la synthèse en couches minces de ces composés. En dépit de près de 25 ans de recherches, les microbatteries voient leurs performances invariablement affectées par les propriétés non-idéales des matériaux qui les constituent, notamment par la conductivité ionique médiocre des électrolytes solides. Par ailleurs, il est bien connu que des réactions électrochimiques se produisent à l'interface électrode/électrolyte liquide au sein des batteries Li-ion, ces processus conduisant à la formation de la SEI (« Solid Electrolyte Interface »). Cette couche de passivation, essentielle à la protection de l'électrode, est cependant limitante pour les propriétés de diffusion des ions lithium. De tels processus ont été peu étudiés dans le cas des dispositifs « tout-solide » et sont susceptibles d'affecter la capacité de la microbatterie, de sorte que l'amélioration de cette technologie passe par une nécessaire compréhension des phénomènes mis en jeu à l'échelle atomique. Dans ce cadre spécifique, comme dans une vision plus globale, les recherches à mettre en oeuvre pour le développement d'une nouvelle génération de batteries impliquent ainsi une réflexion fondamentale, pour laquelle le recours aux méthodes de la chimie calculatoire, dans ses dimensions explicative et prédictive, s'avère décisif.

Ce travail de thèse se propose de traiter, d'un point de vue fondamental, des problèmes de structuration de l'électrolyte - qui se trouvent à l'origine des propriétés de conductivité ionique - comme des phénomènes aux interfaces. Dans le cadre de cette étude, nous avons fait le choix de considérer l'électrolyte solide $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, couramment employé au sein des microbatteries au lithium [1–6]. Considérant par ailleurs l'intérêt croissant des recherches pour les dispositifs de type sodium-ion, du fait des problèmes de disponibilité et de coût du lithium en tant que matière première, le cas de l'électrolyte solide « parent » $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ sera également discuté, pour comparaison.

L'électrolyte $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ est un matériau amorphe, synthétisé par pulvérisation cathodique radio-fréquence sur le matériau cible Li_3PO_4 , dont la structure est constitué d'arrangements de tétraèdres phosphates. La caractérisation électronique et vibrationnelle de ce système a conduit à proposer un modèle de structuration susceptible d'expliquer les propriétés de diffusion des ions lithium observées expérimentalement.

Dans la vision structurale communément admise de ce composé, les atomes d'azote introduits au sein du matériau hôte Li_3PO_4 viennent substituer partiellement les atomes d'oxygène suivant deux mécanismes qui conduisent à la formation de deux types d'atomes d'azote, en coordinence divalente ou trivalente avec les atomes de phosphore. Ce modèle structural permet d'émettre des hypothèses visant à expliquer les propriétés de conductivité observées expérimentalement, reliées aux mécanismes de diffusion du lithium. La principale hypothèse réside dans les conséquences induites par la création d'atomes d'azote divalents. La présence de ces atomes implique la création d'interactions $-\text{O}^- \text{ } ^+\text{Li}$, de sorte que le taux d'ions lithium effectivement mobiles est abaissé. Les ions Li^+ mobiles restants sont susceptibles de mieux diffuser aux électrodes, les collisions inefficaces avec les autres ions de la structure étant réduites.

Considérant le caractère amorphe de l'électrolyte, le verrou majeur à lever dans le cadre d'une étude fondamentale réside dans la recherche d'un modèle de ce système. Une telle étude théorique n'a, à notre connaissance, jamais été réalisée concernant ce composé ; cependant, de nombreux résultats expérimentaux sont susceptibles de constituer des données cibles (XPS [7–11], Raman [12], HPLC [8], RMN [13], pour une liste d'exemples non exhaustive) pour guider la recherche d'un modèle structural de l'électrolyte, adapté pour être employé par la suite à l'étude d'interfaces électrode/électrolyte. Notamment, notre recherche s'est basée sur les spectres XPS et Raman obtenus expérimentalement par Fleutot *et al.* [10, 11], de sorte que notre modèle se veut apte à reproduire les propriétés électroniques et vibrationnelles de l'électrolyte réel. Ces travaux de thèse reposent, d'une part, sur l'expérience reconnue de l'Équipe de Chimie-Physique dans le domaine du calcul des propriétés vibrationnelles des systèmes moléculaires ; d'autre part, malgré de nombreux travaux couplant spectroscopie XPS et calculs quantiques, le calcul des propriétés de photo-émission visant des électrons de coeur n'a jamais été abordé au sein de l'équipe.

Basé sur ces deux objectifs, le présent manuscrit s'articule de la façon suivante :

- le chapitre 1 présente un état de l'art relatif aux avancées dans la recherche sur les matériaux constitutifs des microbatteries lithium-ion. Un aperçu des recherches actuelles sur les microbatteries de type sodium-ion sera également fourni, tandis que la troisième partie de ce chapitre se concentrera sur les intérêts et potentialités des méthodes de la chimie théorique appliquées aux problématiques des batteries et microbatteries.
- le chapitre 2 présentera, après des rappels sur les approches fondamentales utilisées et quelques généralités sur la spectroscopie XPS, la méthode de calcul utilisée pour l'estimation des énergies de liaison des niveaux de coeur. En effet, ce type de calcul s'avère délicat à mettre en oeuvre dans le cas de l'étude de systèmes périodiques, et les composés isolants, tels que ceux qui nous occupent, n'ont pas fait l'objet de simulation de pics de coeur XPS. De ce fait, la validité des méthodes utilisées fera l'objet d'une étude approfondie.
- le chapitre 3 se focalisera sur la recherche d'un modèle structural de l'électrolyte. Un modèle sera ainsi proposé sur la base de comparaisons entre pics de coeurs expérimentaux et calculés, qui fait intervenir des atomes d'azote monovalents, en coordinence $\text{P}=\text{N}^- \text{ } ^+\text{Li}$. Ce type d'atomes d'azote n'étant pas considéré dans les modèles structuraux communément employés pour l'électrolyte, des calculs complémentaires de spectres Raman et de données thermodynamiques et cinétiques permettront de compléter les informations théoriques ainsi obtenues.
- enfin, le chapitre 4 emploiera les résultats précédemment discutés à l'étude préliminaire d'interfaces $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$. Les propriétés d'adsorption et de diffusion des ions lithium seront considérées, tandis que la modélisation d'une interface employant le matériau « parent » $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ permettra une

comparaison des propriétés des électrolytes lithiés et sodiés.

Bibliographie

- [1] J. Bates, N. Dudney, « Method of making an electrolyte for an electrochemical cell - us5512147 fg, **1996**
- [2] J. Bates, N. Dudney, « Electrolyte for an electrochemical cell - us5597660 », **1997**
- [3] J. Bates, « Protective lithium ion conducting ceramic coating for lithium metal anodes and associate method – us5314765 », **1994**
- [4] J. Bates, N. Dudney, G. Gruzalski, L.C.F., « Thin film battery and method for making same - us5336825 », **1994**
- [5] J. Bates, « Rechargeable lithium battery for use in applications requiring a low to high power output - us5612152 », **1997**
- [6] J. Bates, N. Dudney, G. Gruzalski, C. Luck, « Electra-optical device including a nitrogen containing electrolyte », **1995**
- [7] B. Wang, B.S. Kwak, B.C. Sales, J.B. Bates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1995**, *183*, 297-306
- [8] B. Wang, B.C. Chakoumakos, B.C. Sales, B.S. Kwak, J.B. Bates, *Journal of Solid State Chemistry*, **1995**, *115*, 313-323
- [9] S. Jacke, J. Song, G. Cherkashinin, L. Dimesso, W. Jaegermann, *Ionics*, **2010**, *16*, 769-775
- [10] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **2011**, *186*, 29-36
- [11] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **2012**, *206*, 72-77
- [12] T. Pichonat, C. Lethien, N. Tiercelin, S. Godey, E. Pichonat, P. Roussel, M. Colmont, P.A. Rolland, *Materials Chemistry and Physics*, **2010**, *123*, 231-235,
- [13] F. Muñoz, A. Durán, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel, A. C. Martins Rodrigues, *Solid State Ionics*, **2008**, *179*, 574-579

Chapitre 1

Microbatteries de type lithium-ion et sodium-ion : généralités et position du problème

Sommaire

1.1	Principe et caractéristiques : le rôle majeur de l'électrolyte	2
1.2	Matériaux d'électrodes	4
1.2.1	Électrode positive	5
1.2.2	Électrode négative	7
1.3	Matériaux d'électrolyte	8
1.4	Microbatteries de type sodium-ion	10
1.5	Apports de la chimie théorique	11
1.5.1	Échelle quantique	12
1.5.2	Échelles mésoscopique et macroscopique	14

Le champ d'application des batteries lithium-ion est en constante augmentation, aidé par la miniaturisation des sources d'énergie (microbatteries), entraînant de fait des contraintes toujours plus grandes en termes d'autonomie, de durée de vie ou de sécurité. Pour répondre à ces besoins et développer de nouvelles générations de batteries, il convient de revenir sur les aspects fondamentaux à la base du fonctionnement de ces dispositifs.

Dans cette optique, les méthodes de la chimie quantique peuvent apporter une aide précieuse, notamment pour comprendre les phénomènes électroniques microscopiques à l'origine de la production et du stockage de l'énergie. Grâce aux nouveaux concepts qu'elles proposent pour élucider ces mécanismes, elles ont déjà permis de développer des matériaux capables d'emmagasiner trois à quatre fois plus d'énergie que les matériaux actuellement commercialisés. Arrivées plus tardivement dans le domaine de l'énergie, ces méthodes sont aujourd'hui incontournables dans le monde des batteries au lithium, comme en témoigne le nombre croissant d'études publiées dans la littérature depuis l'an 2000.

La réponse aux enjeux posés par le développement de nouveaux dispositifs électrochimiques de stockage de l'énergie passe par une connaissance approfondie des phénomènes chimiques qui les gouvernent et donc par un nécessaire couplage entre expérience et théorie. Dans cette optique, le présent chapitre présente les avancées expérimentales en termes de matériaux d'électrodes et d'électrolyte, et les écueils qui leurs sont encore associés. Dans une seconde partie, nous reviendrons sur les approches théoriques employées pour répondre aux problématiques et limitations expérimentales.

1.1 Principe et caractéristiques : le rôle majeur de l'électrolyte

Les microbatteries sont des systèmes électrochimiques capables de convertir réversiblement de l'énergie chimique en énergie électrique. Leur fonctionnement passe ainsi par une succession de phases de charge et de décharge. La partie active de la microbatterie est constituée par un ensemble de deux électrodes, séparées par un électrolyte (cf. Figure 1.1).

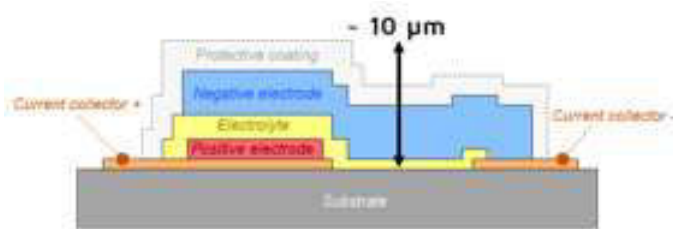
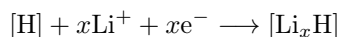


FIGURE 1.1 – Schéma représentatif d'une microbatterie

Afin d'expliquer les processus électrochimiques impliqués au cours des cycles de charge et de décharge de la microbatterie, nous prendrons pour exemple le cas d'une microbatterie au lithium dont les électrodes seraient constituées par des matériaux d'intercalation.

Durant les phases de décharge, une réaction d'oxydation se produit à l'électrode négative. Cette réaction libère des ions Li^+ et des électrons qui migrent de façon différenciée, respectivement au travers de l'électrolyte vers l'électrode positive et au sein du circuit externe. Les ions Li^+ s'insèrent ensuite au sein de l'électrode positive (notée [H]) suivant la réaction de réduction :



dans laquelle les électrons sont amenés par le circuit externe.

La phase de charge inverse de façon forcée ces phénomènes électrochimiques et permet le stockage d'une énergie « chimique » qui sera restituée à l'appareil sous forme d'énergie électrique au cours des cycles de décharge.

Le seul principe de fonctionnement de la microbatterie permet de mettre en lumière l'importance de l'électrolyte et la nécessité d'une optimisation de ses propriétés. En effet, la migration différenciée des électrons dans le circuit externe, d'une part, et des ions Li^+ au sein de l'électrolyte, d'autre part, impose que ce dernier possède des propriétés de conduction ionique en même temps que d'isolant électronique, afin d'éviter les phénomènes d'auto-décharge.

La majeure partie des dispositifs lithium-ion emploie à l'heure actuelle des électrolytes liquides, les plus courants étant à base de carbonate d'éthylène ou de propylène, la nature chimique de ces électrolytes n'étant pas sans causer des problèmes écologiques et de sécurité. Notamment, les risques de court-circuit, de feu ou d'explosion induits par l'emploi de solvants organiques rendent problématique l'usage d'électrolytes liquides et excluent, par exemple, l'utilisation de ces dispositifs dans le domaine biomédical. Afin de tenter de pallier ces défauts, les recherches se sont intensifiées, dans les années 1990, sur des électrolytes de type solide, qui empêcheraient les risques de court-circuit et réduiraient l'impact environnemental du à l'emploi de composés organiques toxiques.

Le présent travail s'intéresse à ce type d'électrolytes, en considérant, en particulier, le cas des composés $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ et $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z$.

Les électrolytes solides vitreux, parmi lesquels figurent les systèmes $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ et $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, présentent l'inconvénient majeur de posséder une conductivité ionique bien inférieure (de l'ordre de 2.10^{-6} S.cm^{-1} à 25°C pour $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) à leurs homologues liquides (de l'ordre de 10^{-2} S.cm^{-1} dans le cas de LiPF_6 en mélange avec des solvants carbonatés), conduisant à des chutes de tension, bien qu'il soit à noter que l'épaisseur de la couche active - dans ce cas de l'ordre d'une dizaine de μm - limite ces pertes de tension. Différentes solutions ont été envisagées afin d'augmenter les propriétés de conduction ionique de ces composés. En premier lieu, les matériaux d'électrode ont été considérés dans un état amorphe afin de limiter la création de chemins préférentiels de diffusion des ions Li^+ , qui constitue un écueil inévitable de l'état cristallin. Par ailleurs, le dopage des matériaux électrolytes a encore permis d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur (variables suivant le type de matériau) leur conductivité ionique.

De nombreux paramètres entrent en compte lors de l'évaluation des performances de la microbatterie, qui incluent notamment la cyclabilité (qui reflète la réversibilité des processus électrochimiques et caractérise la durée de vie de la batterie ; elle s'exprime en nombre de cycles de charge/décharge), le phénomène d'auto-décharge, la tenue en température, le potentiel de fonctionnement ou encore la capacité (volumétrique et gravimétrique) [1]. Ainsi et en contre-partie des désavantages évoqués, les matériaux d'électrolytes solides sont susceptibles de présenter de faibles conductivités électroniques ainsi qu'une bonne stabilité électrochimique, garantissant un stockage de l'énergie sur une longue durée ainsi qu'une durée de vie améliorée grâce à une réactivité plus faible vis-à-vis des matériaux d'électrode. En effet, la réactivité des électrolytes liquides vis-à-vis des électrodes est connue pour conduire à la formation

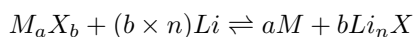
d'une interface solide appelée SEI (pour « Solid Electrolyte Interface ») qui se forme dès les premiers cycles de charge/décharge et qui, si elle joue le rôle de couche de passivation, réduit en contre-partie considérablement les capacités de la batterie en cela qu'elle constitue une barrière au passage des porteurs de charge mobiles. L'interface électrode/électrolyte régit par ailleurs d'autres paramètres comme la densité de courant maximal susceptible d'être appliquée aux bornes de la microbatterie. Cette densité de courant dépendant tout à la fois de la conductivité ionique de l'électrolyte et de la nature de l'interface électrode/électrolyte, il apparaît qu'elle se trouve limitée quel que soit le type d'électrolyte employé.

Les paragraphes suivants détaillent les matériaux, d'électrodes et d'électrolyte, typiquement employés à l'heure actuelle dans les microbatteries « tout solide ». Un dernier paragraphe sera consacré au cas particulier des batteries de type sodium-ion.

1.2 Matériaux d'électrodes

Les paragraphes qui suivent détaillent les avancées actuelles en matière de matériaux d'électrodes, positive et négative. Un des points clés pour le bon fonctionnement des accumulateurs réside dans les propriétés des interfaces électrodes/électrolyte, de sorte qu'il est indispensable de poursuivre les efforts de recherche en vue d'optimiser les matériaux de la couche active. De nombreuses contraintes viennent s'ajouter à la nécessité d'une compatibilité de l'électrode avec l'électrolyte et les collecteurs de courant. En effet, si la notion de coût des matériaux n'est plus, dans le cas des microbatteries, une préoccupation centrale (du fait des faibles quantités de matériaux employés pour leur production), le processus d'élaboration de la microbatterie fait intervenir des dépôts successifs de différents matériaux sous forme de couches minces. Il est donc primordial que les matériaux employés puissent être déposés rapidement et qu'ils conservent, une fois déposés, leurs propriétés mécaniques et électriques. Par ailleurs, la différence de potentiel obtenue dépend du couple d'électrodes choisi et doit s'adapter à l'application visée, de sorte qu'il n'existe pas de combinaison unique et idéale et que l'optimisation des propriétés de la microbatterie doit se faire en fonction de l'application envisagée.

Les matériaux d'électrode sont classiquement des matériaux d'*insertion*, capables d'insérer et de désinsérer réversiblement les ions Li^+ (cf. Figure 1.2). L'oxydation qui se produit à l'anode génère des ions lithium qui migrent à travers l'électrolyte pour s'insérer dans le matériau hôte constitué par la cathode. L'inversion de ces réactions se fait sous l'apport d'une énergie extérieure (générateur de courant), en même temps que le stockage d'une énergie chimique permettant de relancer le cycle de décharge. Toutefois, la diversification des champs d'application des accumulateurs Li-ion implique un effort de recherche vers de nouveaux matériaux d'électrode possédant d'importantes capacités surfaciques (cette capacité correspondant à la quantité d'énergie électrique que la batterie peut restituer par suite d'un cycle complet de charge, ramenée par unité de surface). C'est dans ce contexte qu'ont été conduites les premières études relatives aux matériaux *de conversion* [2, 3] (cf. Figure 1.2). Les mécanismes de conversion mis en jeu impliquent une réorganisation profonde du matériau, dont la formule générale sera ici notée M_aX_b où M est un métal de transition ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \dots$) et $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{F}, \text{S}, \text{P}$ ou H. En effet, l'équation correspondant au processus de conversion peut s'écrire comme :



où X correspond à l'anion, n étant le degré d'oxydation formel de l'anion.

De fait, les nanoparticules M formées se retrouvent dispersées dans une matrice lithiée Li_nX , peu cristallisée ou amorphe. Dans ces processus, le métal de transition M est réduit jusqu'à l'état métallique et le nombre d'ions Li^+ échangés par métal de transition est le plus souvent supérieur ou égal à deux (correspondant au degré d'oxydation formel du métal de transition), de sorte que les capacités massiques et volumiques soient nettement supérieures à celles obtenues avec les matériaux d'intercalation.

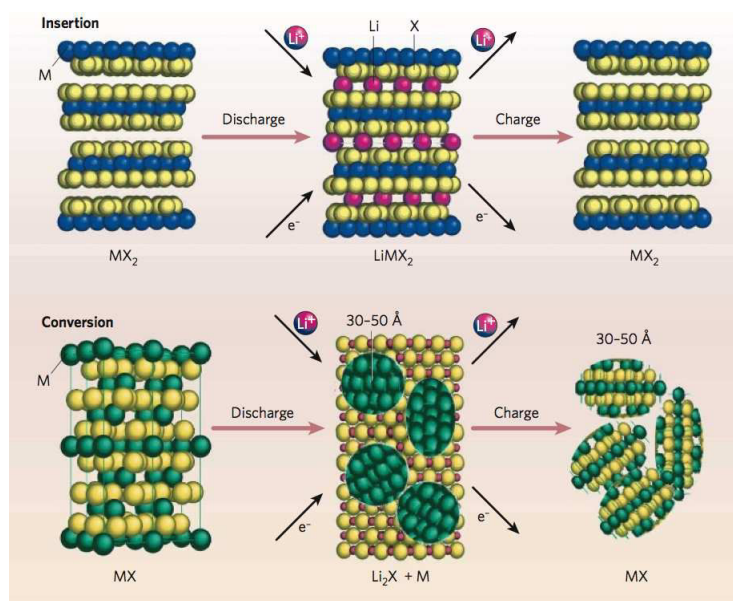


FIGURE 1.2 – Représentation schématique des phénomènes d'insertion et de conversion [4]

La mise en évidence de la réversibilité des mécanismes de conversion a été initialement réalisée sur des oxydes de cobalt, CoO et Co_3O_4 . À l'heure actuelle, la famille des matériaux de conversion s'est considérablement élargie du fait de la diversité des couples $M-X$ possibles. À titre d'exemple, on peut citer le matériau d'électrode positive CuO , dont la nano-structuration a été étudiée de manière approfondie à l'aide d'une approche couplée expérience/théorie des interfaces solide/solide se formant au cours du cycle électrochimique. Dans ce cas, les auteurs [5] ont mis en évidence une structure atomique de l'électrode à partir de particules Cu_2O dans une matrice LiO et de plus petites particules de cuivre intégrées à la matrice Li_2O .

1.2.1 Électrode positive

Le matériau d'électrode positive doit idéalement satisfaire les critères suivants :

- une bonne conductivité ionique, afin d'acheminer les ions Li^+ de la surface vers le coeur de l'électrode
- une bonne conductivité électronique

- une adéquation avec l'électrolyte, passant notamment par une bonne stabilité chimique
- un potentiel standard élevé comparativement au potentiel de l'électrode négative, afin d'obtenir une différence de potentiel satisfaisante par rapport à l'application visée
- une capacité volumique élevée
- une organisation structurale telle que l'insertion et la désinsertion des ions Li^+ soit facilitée et n'entraîne pas de modification trop importante de la structure de l'électrode, garantissant une bonne réversibilité des processus électrochimiques.

Historiquement, les premières microbatteries au lithium employaient des électrodes de TiO_xS_y , ou du TiS_2 déposé en couche mince dont la réactivité vis-à-vis de l'oxygène est délicate à contrôler. Cette électrode présente de très nombreux avantages, parmi lesquels sa compatibilité avec une large variété de substrats, ainsi que de bonnes performances [6] :

- une bonne capacité spécifique (une couche mince de stoechiométrie $\text{TiO}_{0.6}\text{S}_{1.8}$ peut insérer réversiblement plus d'un ion Li^+ par groupement formulaire entre 1,5 et 3,0 V/Li+/Li)
- de faibles variations de volume induites lors des processus d'intercalation.
- une bonne conductivité ionique et électronique

En contre-partie, ce matériau présente des problèmes de stabilité thermique susceptibles de dégrader considérablement ses performances lors de l'élaboration de la microbatterie. De plus, ce matériau présente une grande hygroscopicité, complexifiant un peu plus son emploi.

Depuis les années 1980 et l'emploi originel de TiO_xS_y comme électrode positive, de nombreux matériaux ont été développés, chacun présentant son lot d'avantages et de défauts, à considérer suivant l'application envisagée. Parmi ces matériaux, citons notamment des oxydes de lithium, tels que LiCoO_2 , LiNiO_2 ou encore LiMn_2O_4 . LiCoO_2 et LiNiO_2 sont généralement employés sous leur forme cristalline hexagonale, leur structuration sous forme de couches étant intéressante vis-à-vis du processus d'intercalation/désintercalation des ions lithium. Ces matériaux d'électrodes présentent ainsi de bonnes propriétés en termes d'intercalation des ions Li^+ (respectivement à des potentiels de 3,9 V, de 2,7 à 4,1 V et de 3,5 à 4,5 V par rapport à une électrode de référence Li^+/Li pour les composés LiCoO_2 [7], LiNiO_2 [8,9] et LiMn_2O_4 [10–12]) ainsi qu'en termes de capacité volumique (700 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ [7, 13] pour LiCoO_2 et 650 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour LiNiO_2 [14] et LiMn_2O_4 [15]). Toutefois, leur bon fonctionnement est conditionné par l'obtention de ces phases sous forme cristallisée, ce qui nécessite généralement un traitement thermique (400-700 °C) des films après dépôt. Dans la géométrie plane des microbatteries et suivant le chemin de diffusion du lithium dans la structure de ces matériaux, il est nécessaire d'éviter la croissance de ces phases suivant certaines orientations préférentielles (notamment 00 l pour les composés lamellaires), qui serait susceptible d'aboutir à une forte limitation du transport du lithium au travers de l'interface électrode/électrolyte [16–18]. Ces traitements thermiques indispensables viennent réduire la gamme de substrats envisageables, du fait de l'incompatibilité de ces derniers avec les conditions de température imposées.

Enfin, les oxydes de vanadium (V_2O_5 , VO_2 , V_3O_8 , V_4O_{10} et V_6O_{13}) ont été l'objet d'un certain engouement ces deux dernières décennies. Les plus courants, à savoir V_2O_5 et VO_2 présentent une structure en couches composée de pyramides VO_5 à base carrée [19]. Leurs capacités sont inférieures aux oxydes et phosphates de lithium précédemment évoqués, mais aucun traitement thermique n'est nécessaire pour atteindre leurs performances maximales.

1.2.2 Électrode négative

Le matériau d'électrode négative doit idéalement présenter les propriétés suivantes :

- une bonne conductivité ionique
- une bonne conductivité électronique
- une adéquation avec l'électrolyte, au travers d'une bonne stabilité chimique
- une capacité réversible élevée afin d'assurer une bonne cyclabilité
- une température de fusion supérieure à 300 ° C, lorsque l'assemblage de la microbatterie nécessite un procédé de type « solder-reflow ».

Contrairement aux batteries employant des électrolytes liquides, les microbatteries constituent des dispositifs « tout solide » permettant l'utilisation du lithium métallique comme matériau d'électrode négative. En effet, la formation de dendrites, observée dans le cas des électrolytes liquides [20, 21], est ici pratiquement inhibée. Il est ainsi possible de tirer profit du fort pouvoir réducteur du lithium métallique ($E_0 = -3,04$ V/ENH), qui élargit le choix des matériaux d'électrode positive. Les champs d'applications potentiels sont alors diversifiés, les couples d'électrodes possibles permettant de couvrir une large gamme de tensions de fonctionnement (de 1,5 à 5 V). Néanmoins, si le lithium métallique répond à nombre des critères évoqués ci-dessus, son point de fusion (de 181 ° C) est tel qu'il ne peut résister au traitement final de « solder-reflow » (passage à 260 ° C durant quelques secondes) appliqués pour connecter la microbatterie au circuit imprimé [1]. De fait, de nombreux autres matériaux ont été étudiés afin de pallier ce défaut majeur.

En premier lieu, l'engouement suscité par le graphite, par ailleurs couramment employé au sein d'accumulateurs conventionnels, a généré de nombreux essais, tous infructueux du fait de la difficulté à préparer des couches minces de graphite. De même, les électrodes à base de graphène ou de nanotubes de carbone possèdent de remarquables propriétés de stockage des ions Li^+ , du fait de leur structuration unique, en même temps que des propriétés de conduction qui en font *a priori* des candidats intéressants pour une utilisation en tant qu'électrode négative [22–26]. Cependant, de nombreux écueils ont considérablement réduit leur utilisation, principalement dus à la haute réactivité de ces dérivés du carbone vis-à-vis de l'oxygène. Ainsi, les électrolytes liquides s'avèrent pratiquement incompatibles avec ce type de matériaux d'électrode, les groupements fonctionnels contenant des atomes d'oxygène réagissant avec l'électrode pour former une pseudo-SEI qui vient se loger dans les pores de la structure, sensés accueillir les ions Li^+ [27–30].

Des alliages impliquant des éléments du groupe IV, comme le silicium, le germanium ou l'étain, possèdent également des caractéristiques *a priori* intéressantes, principalement du point de vue de leurs capacités d'insertion des ions Li^+ . L'organisation structurale de ces atomes est telle qu'ils peuvent théoriquement insérer quatre ions Li^+ par atome (Si, Ge ou Sn). Toutefois, les variations volumiques engendrées par de telles capacités de stockage, lors de phases de charge ou de décharge complètes, peuvent atteindre 400% et menacer l'intégrité du système, particulièrement dans le cas de l'emploi d'électrolytes liquides [31, 32]. Des solutions sont cependant possibles pour limiter les détériorations engendrées par ces augmentations de volume, qui passent par une réduction de l'épaisseur de l'électrode et/ou par l'ajout de carbone [33–38] ou la formation d'alliages [39–41], capables d'amortir les tensions créées par les modifications structurales au cours des cycles de charge/décharge. Ainsi, expérimentalement, des capacités gravimétriques de 3579 et 1385 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ont pu respectivement être atteintes dans le cas d'électrodes en silicium et en germanium [42]. Enfin, des essais de cyclage de couches minces de silicium associées à l'électrolyte solide

$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ ont révélé une tenue en cyclage sans perte de capacités sur plus de 1500 cycles [43].

Parallèlement aux électrodes en silicium, d'autres types de matériaux ont été envisagés, dont les performances en termes de capacité gravimétrique n'égalent cependant pas celles de leurs homologues siliciées :

- les oxydes de titane (LiTi_2O_4 ou encore $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), de cobalt (CoO , Co_3O_4), de manganèse (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO), de cuivre (CuO , Cu_2O), de molybdène (MoO_3 , MoO_2).
- des électrodes capables de former réversiblement des alliages avec les ions Li^+ , SnO_2 étant le matériau le plus répandu dans cette catégorie d'électrodes.
- des électrodes fonctionnant sur des procédés d'insertion, telles TiO_2 .
- des électrodes fonctionnant sur des mécanismes de conversion, de type MO_x (avec $\text{M}=\text{Fe}$, Co , Ni , Cu , Mo , Gr , Ru , ...).

1.3 Matériaux d'électrolyte

Le matériau d'électrolyte doit tout à la fois assurer le transport des ions Li^+ entre les électrodes et isoler électriquement ces dernières l'une de l'autre. De fait, ses propriétés doivent remplir un certain nombre de critères, à savoir :

- une conductivité ionique élevée (supérieure ou égale à 10^{-6} S.cm^{-1})
- une conductivité électronique faible (inférieure à 10^{-13} S.cm^{-1})
- une énergie d'activation du transport faible (de l'ordre de 0,5 eV) pour garantir le transport ionique même à basse température
- une bonne stabilité électrochimique (sur une gamme de potentiel d'environ 5 eV par référence à une électrode de type Li^+/Li) afin de minimiser les phénomènes électrochimiques limitant qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte
- une adéquation chimique avec les matériaux d'électrodes
- une bonne stabilité thermique, afin d'assurer la résistance du matériau lors des différentes phases de dépôt et de traitements, inhérentes à la fabrication de la microbatterie, et lors de l'utilisation de cette dernière sur une large gamme de températures.

Le point faible des électrolytes solides réside dans leur faible conductivité ionique. Il est alors indispensable d'utiliser des composés amorphes, l'état cristallin favorisant la création de chemins de diffusion préférentiels qui viendraient encore abaisser la conductivité ionique du matériau. Les électrolytes solides dérivent donc tous de verres massifs. Or la conductivité ionique d'un verre dépend de la concentration et de la mobilité des porteurs de charge. L'amélioration de ces deux propriétés passe respectivement par l'ajout d'un composé dopant et par la modification des interactions entre les porteurs de charge (les ions Li^+ et le réseau vitreux). Cette dernière fait intervenir la substitution partielle des atomes d'oxygène du réseau par des atomes de soufre ou d'azote. Les verres sulfures (ou contenant des entités sulfates) offrent théoriquement des propriétés bien supérieures aux verres nitrurés, la polarisabilité du soufre offrant la possibilité de multiplier par trois la conductivité ionique du matériau. Toutefois, l'hygroscopicité conférée à l'électrolyte par la présence du soufre rend complexe son développement à l'échelle industrielle [44]. Les travaux de Bates *et al.* [45] ont, par la suite, mis en lumière les potentialités de l'azote comme remplaçant du soufre. Le matériau synthétisé pour la première fois par l'équipe de Bates, à savoir $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, figure à l'heure actuelle parmi les électrolytes solides les plus employés, du fait de sa bonne stabilité électrochimique et de sa conductivité ionique de 3.10^{-6} S.cm^{-1} , 100 fois supérieure au matériau cible initial

γ -Li₃PO₄ (dont la conductivité ionique varie de 3.10⁻⁷ S.cm⁻¹ pour le matériau « bulk » à 7.10⁻⁸ S.cm⁻¹ pour le matériau en couche mince [45, 46]).

La synthèse de ce matériau peut faire intervenir un procédé de pulvérisation cathodique [1], une technique de dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PA-DVD) [47] ou encore une réaction en phase solide [48, 49]. Le matériau synthétisé présente alors des propriétés de conductivité ionique améliorée, tandis que l'énergie d'activation du transport est abaissée par comparaison avec le matériau Li_xPO_y non dopé. Les raisons avancées pour expliquer ces propriétés tiennent à la modification du réseau vitreux induite par la substitution des atomes d'oxygène par des atomes d'azote. En effet, des analyses XPS, à l'origine menée sur le composé amorphe P₃N₅H_x [50] et reprises par Marchand *et al.* [51] dans leur étude de systèmes Na_xPO_yN_z, laissent penser que la substitution conduit à la création de deux types d'atomes d'azote, à savoir des atomes divalents (=N-), liés à deux atomes de phosphore, et des atomes trivalents (-N<), liés à trois atomes de phosphore. Ces derniers, supposés majoritaires dans les premiers temps du processus de dopage, se voient limités par le fait qu'une telle coordinence implique un phénomène de réticulation du réseau vitreux, par la création de ponts inter-chaînes, cette réticulation entraînant la création de chemins préférentiels pour la diffusion des ions lithium, qui viennent abaisser la conductivité ionique globale du matériau. Ces deux coordinences supposées des atomes d'azote ont permis d'élaborer des modèles de diffusion des ions Li⁺, susceptibles d'expliquer l'amélioration des propriétés observée suite au dopage à l'azote. En premier lieu, les schémas de substitution communément admis peuvent être représentés comme indiqués par les schémas 1.3 et 1.4.

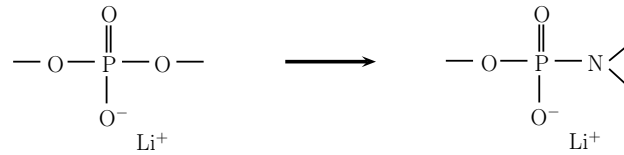


FIGURE 1.3 – Schéma de substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote trivalent (-N<)

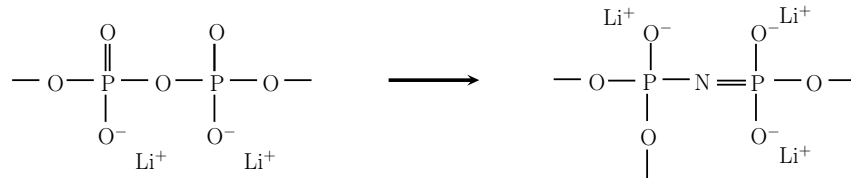


FIGURE 1.4 – Schéma de substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote divalent (=N-)

La Figure 1.4 suppose que la création d'atomes d'azote divalents donne lieu, de façon formelle, à la formation d'entités P-O⁻ +Li, de sorte que, lorsque le taux d'azote incorporé augmente, la quantité d'ions lithium mobiles diminue. Ce phénomène permettrait ainsi d'accroître la mobilité des porteurs de charge « non liés », augmentant la conductivité ionique globale du matériau.

L'électrolyte Li_xPO_yN_z est le composé choisi comme système d'intérêt dans le cadre du présent travail théorique. Ses propriétés électroniques seront calculées et présentées dans le chapitre 3, ouvrant une discussion sur le rôle de l'azote et les propriétés de diffusion qui en découlent.

La conductivité ionique du composé $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, bien que très inférieure à celle présentée par des électrolytes liquides (de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$), est partiellement compensée par la très faible épaisseur de la couche d'électrolyte au sein des microbatteries « tout solide ». D'autres types d'électrolytes solide ont été étudiés pour leurs propriétés potentielles ou avérées, à savoir :

- les composés LiNbO_3 et LiTaO_3 , dont les propriétés de conductivité ionique sont supérieures à celles présentées par les systèmes $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, cependant qu'elles s'accompagnent également d'une augmentation de la conductivité électronique [52, 53], augmentant le phénomène d'auto-décharge de la microbatterie
- les oxydes de titane, lanthane et lithium (notés LLTO pour « Lithium Lanthanum Titanium Oxides »), dont la conductivité ionique, théoriquement très élevée, est significativement affectée par la synthèse en couche mince.
- des polymères, qui peuvent se diviser en deux classes : les gels polymères d'une part (notés HPE pour « Hybrid Polymer Electrolytes ») et les polymères solides d'autre part (notés SPE pour « Solid Polymer Electrolyte »). Les gels polymères impliquent l'emploi de solvants organiques, écueil que l'on cherche à éviter au travers d'une solution alternative aux électrolytes liquides. Les polymères solides, quant à eux, constituent une voie de recherche prometteuse, leur modification chimique au travers de greffages ou de l'ajout de plastifiants permettant d'atteindre des conductivités ioniques sensiblement comparables aux électrolytes liquides [54].

1.4 Microbatteries de type sodium-ion

Les microbatteries de type sodium-ion sont apparues comme une solution potentielle complémentaire aux batteries au lithium. L'emploi massif du lithium métallique au sein des constituants des microbatteries, en tant que matériau d'électrolyte comme d'électrodes, a conduit à un accroissement des demandes en termes de ressources. De fait, le lithium métallique constitue une matière première de plus en plus onéreuse, en même temps qu'elle s'avère inégalement répartie à la surface de la Terre. Des recherches sont donc conduites afin de trouver des solutions de remplacement ou de complément aux microbatteries Li-ion. Le sodium métallique, dont les propriétés physico-chimiques sont relativement proches des propriétés du lithium, est ainsi rapidement apparu comme un remplaçant potentiel. Bien que ses capacités potentielles soient inférieures à celles du lithium (cf. Tableau 1.1), des technologies sodium-ion pourraient s'avérer capables de remplacer leurs homologues lithiées pour des applications définies. Le développement des microbatteries au sodium étant relativement récent, la littérature relative à la recherche de matériaux d'électrodes et d'électrolyte s'avère peu fournie en comparaison des microbatteries de type Li-ion. Le présent paragraphe vise cependant à un état des lieux actuel des matériaux et performances de cette nouvelle génération de batteries.

Du fait du rayon ionique et de la masse molaire de l'ion sodium, plus de 4 fois supérieurs à ceux de l'ion Li^+ , le processus d'intercalation/désintercalation est plus que jamais limitant. Les matériaux d'électrodes doivent ainsi posséder des sites interstitiels suffisamment larges pour accueillir les ions sodium, et l'augmentation du volume due à l'intercalation des porteurs de charge doit être contrôlée.

L'appartenance des atomes de lithium et de sodium à la famille des alcalins, qui leur confère des propriétés physico-chimiques semblables, a conduit les chercheurs, dans de nombreux cas, à tester prioritairement les analogues sodiés des constituants d'électrode et d'électrolyte présents dans les microbatteries au lithium, en tant que matériaux potentiels des dispositifs Na-ion. Ainsi, le graphite et les matériaux carbonés em-

TABLE 1.1 – Comparaison des caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques du lithium métallique et du sodium métallique [55]

Caractéristique	Lithium métal	Sodium métal
Rayon ionique (Å)	0,76	1,06
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	6,9	23,0
E ⁰ (réf. Li/Li ⁺) (V)	0	0,3
Capacité gravimétrique (mAh.g ⁻¹)	3829	1165
Coordinnance préférentielle	Octédrique ou tétraédrique	Octaédrique ou prismatique
Coût (€/tonne)	3600	110

ployés en tant qu'électrode négative au sein des dispositifs lithiés ont été envisagés, avec un succès mitigé dû à une certaine irréversibilité du phénomène d'intercalation des ions sodium. De même, l'emploi du sodium métallique (par analogie avec le lithium métallique, testé en tant qu'anode) conduit à des performances relativement faibles du fait de la très grande réactivité du sodium vis-à-vis des solvants organiques présents dans l'électrolyte (conduisant à un phénomène de corrosion continu de l'électrode, au-delà de la formation de la SEI telle qu'observée dans le cas du lithium) et des propriétés intrinsèques du sodium (capacité spécifique et potentiel de réduction standard), inférieures à celle du lithium. Par ailleurs, la température de fusion du sodium métallique (de 98 ° C) représente un risque dans l'emploi de ce métal en tant que matériau d'électrode. De fait, les matériaux d'anode restent à optimiser, les recherches devant s'orienter vers des composés présentant de grandes capacités d'intercalation. Les oxydes de métaux, tels Na₂Ti₃O₇ ou NiCo₂O₄, ou les alliages de composés intermétalliques (SnSb/C), sont à l'étude, avec des performances plus ou moins honorables, respectivement de 178, 200 et 544 mAh.g⁻¹.

Les recherches sur les matériaux d'électrolyte se sont principalement focalisées sur des électrolytes liquides, par analogie avec les composés présents au sein des électrolytes dans les dispositifs Li-ion. Des formulations incorporant les sels NaPF₆ ou NaClO₄ ont ainsi été testées, qui empêchent toutefois l'utilisation du sodium métallique en tant que matériau d'anode. Le développement des matériaux d'électrolyte doit donc être coordonné avec celui des constituants d'électrodes, et les recherches actuelles s'orientent vers l'ajout d'additifs capables de former une couche de passivation à la surface de l'électrode de sodium métallique, limitant la réaction de ce dernier avec les solvants organiques contenus dans l'électrolyte. L'analogue de l'électrolyte solide Li_xPO_yN_z, Na_xPO_yN_z, devrait permettre de contourner ce problème, mais les recherches en ce sens sont à l'heure actuelle pratiquement inexistantes.

1.5 Les approches théoriques dans les problématiques relatives aux batteries Li-ion (Na-ion)

Le développement de nouveaux modes de stockage de l'énergie est un enjeu majeur dans la recherche de nouvelles solutions permettant d'emmagasiner des quantités d'énergie de plus en plus importantes dans des dispositifs qui se veulent toujours plus portatifs et, de fait, toujours plus petits et légers. Or, le développement de procédés de stockage innovants passe par une nécessaire compréhension des mécanismes

mis en jeu à l'échelle atomique. Les méthodes quantiques, comme la modélisation en mécanique classique (dynamique moléculaire), permettent à l'heure actuelle d'élucider les phénomènes microscopiques au travers du calcul d'un grand nombre de propriétés thermodynamiques, en lien avec les caractéristiques électroniques et électrochimiques des matériaux utilisés. Par suite, le lien entre les grandeurs microscopiques calculées et les grandeurs macroscopiques mesurées expérimentalement doit permettre aux calculs théoriques, menés dans le cadre d'approximations maîtrisées, de revêtir un caractère prédictif pouvant guider les développements expérimentaux.

Menées dans le cadre de problématiques lithium-ion, les études théoriques visent à accompagner et orienter la recherche expérimentale vers la mise en place de dispositifs innovants, au travers notamment de couplages expérience/théorie. Les enjeux sont multiples, allant de la compréhension à la prédiction des phénomènes électrochimiques en jeu, pour ces systèmes complexes que constituent les batteries et microbatteries. Les simulations conduites doivent ainsi permettre de (i) décrire les propriétés du système au plus près des conditions expérimentales, (ii) mettre en lumière des corrélations structure/propriétés, (iii) comprendre les phénomènes rédox à différentes échelles, spatiales et temporelles, ou encore (iv) générer de nouveaux concepts susceptibles de conduire à de nouvelles formes de stockage électrochimique de l'énergie. Pour répondre à ces différents objectifs, les théoriciens emploient différents types de stratégies calculatoires, suivant la propriété et l'échelle sondées, pour un problème donné.

Le présent paragraphe présente, par échelle, les enjeux poursuivis ainsi que des exemples de résultats, parmi le nombre conséquent de travaux publiés à l'heure actuelle dans ce domaine de recherche.

1.5.1 Échelle quantique

Les méthodes quantiques, basées sur le calcul de fonctions d'onde électroniques, visent à la compréhension des propriétés électroniques qui conditionnent les phénomènes électrochimiques mis en jeu à l'échelle atomique. S'appuyant sur les développements méthodologiques en chimie théorique des systèmes périodiques et de l'essor considérable des moyens informatiques de ces vingt dernières années, elles permettent d'accéder à un grand nombre de propriétés thermodynamiques, reliées à la réactivité électrochimique du matériau, en même temps que d'approfondir la structuration des matériaux. Dans leur aspect prédictif, les méthodes quantiques impliquent dans un premier lieu la traduction du cahier des charges industriel dans un formalisme théorique, ce qui revient à relier les grandeurs expérimentales d'intérêt avec les propriétés thermodynamiques auxquelles il est possible d'accéder par le biais de calculs quantiques. Quelle que soit la nature du matériau considéré (moléculaire, ionique, organique, inorganique, hybride, *etc.*...), la simulation des interactions mises en jeu à l'échelle microscopique doit suffire, *a priori*, à reproduire de façon acceptable un grand nombre de propriétés macroscopiques du matériau. Ces simulations, qui constituent des approches locales, consistent le plus souvent en l'étude du comportement électronique au voisinage du niveau de Fermi, un parallèle pouvant être fait entre cette approche en chimie du solide et le concept d'orbitales frontières employé en chimie moléculaire pour expliquer les phénomènes de réactivité. Dans le cadre de structures cristallines, il est ainsi possible de remonter aux propriétés rédox du matériau. La nature des niveaux électroniques impliqués dans les processus de réduction (ajout d'électrons dans les premiers niveaux vacants du solide) et d'oxydation (suppression d'électrons dans les derniers niveaux occupés du solide) constitue un indicateur direct du caractère des liaisons chimiques mises en jeu dans le matériau, tandis qu'elle permet par suite la prédiction des modifications structurales locales engendrées par l'insertion ou la désinsertion d'ions lithium, à supposer que la nature des bandes d'énergies au voi-

sinnage du niveau de Fermi ne soit pas significativement affectée par la présence de ces ions.

L'analyse de l'organisation structurale des matériaux d'électrodes permet la mise en lumière de défauts, la compréhension des processus d'intercalation ou l'identification de structures d'intérêt, l'ensemble de ces paramètres étant relié aux performances mesurées (potentiel, capacité, *etc.*). À titre d'exemple, nous citerons le travail réalisé par Barpandat *et al.* [56] sur le matériau de structure triplite $\text{Li}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SO}_4\text{F}$. Le couplage expérience-théorie réalisé dans le cadre de cette étude a permis la mise en évidence d'une composition particulière, correspondant à un taux de substitution de 5% d'atomes de manganèse par des atomes de fer, conduisant à un potentiel de 3,9 eV/Li jamais atteint pour le couple rédox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Par ailleurs, ce nouveau matériau d'électrode permet d'intercaler 0,7 à 0,8 ions lithium, pour une variation de volume de 0,6%, extrêmement faible par comparaison aux matériaux couramment employés (dont LiFePO_4 , qui présente une variation de volume, par suite du processus d'intercalation, de 7%), tandis que sa capacité reste similaire aux capacités actuellement atteintes.

Les problématiques de structuration peuvent être également reliées à l'évaluation des propriétés de diffusion des ions Li^+ ainsi qu'à la simulation des morphologies de surfaces et d'interfaces. Sur le premier point, l'apport des simulations quantiques permet la mise en lumière des sites vacants (tétraédriques, octaédriques) de la structure hôte, susceptibles de servir au transport des ions, comme l'estimation des chemins de plus basse énergie et la dimensionnalité du phénomène de diffusion [57]- [70]. Ce dernier critère est capital pour l'évaluation des capacités de l'accumulateur. En effet, plus l'espèce diffusante possède de chemins possibles dans les trois directions du matériau, plus le taux de charge-décharge associé au matériau est élevé. Sur la problématique des morphologies de surface, les méthodes de la chimie quantique et de la dynamique moléculaire classique permettent de proposer des modèles d'interfaces préférentielles et de structurations de surface, là où l'interprétation par le seul biais d'analyses expérimentales s'avère complexe. Les travaux réalisés par M.-L. Doublet *et al.* sur le matériau de conversion CoO [71], récemment étendus au matériau CoP [72], et ceux de L. Martin *et al.* [5], constituent un exemple de développement méthodologique pour l'étude des problématiques d'interfaces. La stratégie calculatoire utilisée par tous ces auteurs combine une approche thermodynamique dans l'ensemble grand canonique à des calculs DFT+U. Dans le cas de la supercellule $\text{Li}_2\text{O}/\text{CoO}/\text{Co}^0/\text{CoO}/\text{Li}_2\text{O}$, présentant de multiples interfaces, l'étude de la réponse de ce modèle à l'application d'un potentiel rédox externe, évaluée sur la base de trois critères indépendants (chimique, mécanique et électrochimique), a permis d'isoler les interfaces les plus probables et de proposer des modèles quant à la morphologie de surface de l'électrode.

Dans le cas de CuO , les interfaces solide/solide étudiées, identifiées sur la base d'analyses XPS réalisées lors du cyclage d'une microbatterie, ont permis de mettre en évidence le comportement différencié de ce système en couche mince par rapport au bulk.

L'étude de la structuration des surfaces est également capitale pour la compréhension des phénomènes de réactivité, pour identifier, notamment, les sites actifs de la surface susceptibles de jouer un rôle prépondérant dans les réactions parasites avec l'électrolyte. Ces réactions, souvent invoquées pour justifier les phénomènes limitant les performances des batteries, demeurent encore mal connues. Au plan expérimental, l'adsorption contrôlée de sondes gazeuses comme SO_2 , couplée à la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS), permet d'identifier et de caractériser les sites actifs à la surface du matériau étudié. Au niveau théorique, les approches DFT-périodiques constituent une approche complémentaire permettant d'approfondir, à l'échelle atomique, la compréhension des propriétés structurales et électroniques des surfaces des matériaux étudiés et de caractériser leur réactivité, en distinguant, d'un point

de vue thermodynamique, les processus rédox et acide-base. Cette stratégie a montré son efficacité dans le cas d'un matériau LiCoO_2 avec enrobage d'alumine, pour lequel Andreu *et al.* [73] ont montré que le remplacement des atomes de cobalt par des atomes d'aluminium conduit à une diminution de réactivité liée à des processus d'adsorption différenciés de SO_2 , acide-base ou rédox.

Enfin, notons que l'intérêt de la chimie théorique dans son aspect prédictif a donné naissance à des approches calculatoires innovantes, parmi lesquelles figure le « Génome à la française » qui vise à transcrire en concepts le cahier des charges auxquels sont soumis les matériaux d'électrode, ces concepts clés étant ensuite introduits dans des procédures calculatoires de prédiction structurale.

Les exemples fournis au travers de ce paragraphe se veulent illustrer le caractère complémentaire des approches expérimentales et théoriques et la nécessité de couplages expérience/théorique. Les échanges entre ces deux domaines sont à la base du raffinement des modèles de calcul, tandis que l'apport théorique n'est plus à démontrer dans l'interprétation qualitative et quantitative de données extrêmement variées, d'ordre cinétique, thermodynamique ou spectroscopique. Les échanges à différents niveaux, notamment quantique et macroscopique (expérimental) sont également l'une des clés de voûte essentielle dans le développement d'approches calculatoires innovantes, parmi lesquelles figurent les méthodes multi-échelles, que le paragraphe suivant se propose d'aborder.

1.5.2 Échelles mésoscopique et macroscopique

L'étude du dispositif électrochimique dans son ensemble s'avère capitale, tant l'impact des propriétés relatives à chacun des matériaux constitutifs du système peut influencer sur les performances globales de la batterie. Notamment, il est connu qu'un grand nombre de limitations posées par les batteries est engendré par les phénomènes électrochimiques mis en jeu au niveau des interfaces électrodes/électrolyte, les batteries et microbatteries étant constituées de nombreuses interfaces qui induisent des problèmes thermodynamiques du fait de l'augmentation des surfaces spécifiques. De façon plus générale, l'enjeu est à la simulation des processus de dégradation de ces dispositifs électrochimiques, au travers de la simulation des phénomènes compétitifs, tant d'un point de vue électrochimique, mécanique que thermique, mis en jeu. Les seules approches calculatoires envisageables sont, dans ce cadre, des approches dites *multi-échelle*, s'appuyant sur des modèles phénoménologiques, capables de traduire, à une échelle macroscopique, l'ensemble des phénomènes microscopiques. Le principe de ces approches peut être résumé de la façon suivante : (i) après avoir identifié les paramètres pertinents influant directement sur les performances des batteries il s'agit (ii) d'extraire ces paramètres au moyen de procédures théoriques ou expérimentales de façon à (iii) les implémenter dans le modèle multi-échelle, afin de tester la sensibilité des grandeurs caractéristiques de la batterie à la modification de ces paramètres. Les paramètres implémentés interviennent à différentes échelles, atomistique, microscopique et mésoscopique, de façon à offrir une description électrochimique de la cellule complète. La difficulté majeure réside alors dans la transférabilité des grandeurs, notamment des données atomistiques et microscopiques calculées. Ainsi, les modèles multi-échelles font appel à la fois aux méthodes quantiques DFT, aux méthodes classiques (dynamique moléculaire), à des procédures de type Monte-Carlo (ces méthodes étant employées pour la reproduction des propriétés structurales des matériaux d'électrode, à l'échelle mésoscopique) ainsi qu'à

des modèles spécifiques décrivant les processus électrochimiques et/ou thermiques.

Le modèle électrochimique de la cellule Li-ion, par exemple, a été décrit pour la première fois au travers des travaux de Doyle, Fuller et Newman [74, 75], et permet la simulation des phénomènes de transfert de charge électrique au sein de l'accumulateur, sans considération du circuit extérieur, dans le formalisme des équations électro-cinétiques classiques de Butler-Volmer. La prise en compte de ce modèle permet d'appréhender les phénomènes de distribution de courant, de potentiel et de concentration. Toutefois, ce modèle présente un nombre élevé de paramètres ajustables, qui rendent complexe sa mise en oeuvre. Des améliorations visant à diminuer le nombre de ces paramètres, au travers de la connaissance de leur valeur, grâce aux données expérimentales correspondantes, ou de leur comportement vis-à-vis d'une variable du système, ont été réalisées [76]. Par ailleurs, le modèle électrochimique de Doyle, Fuller et Newman considère la cellule électrochimique dans sa globalité, cependant qu'il ne considère pas le cas spécifique du transport au sein de l'électrolyte, qui, du fait des propriétés de conductivité ionique limitées de ces matériaux, affecte sensiblement les performances du système. Pour pallier ce problème, Danilov *et al.* [77] ont proposé un modèle spécifique, permettant de rendre compte des processus de migration des ions Li^+ à travers l'électrolyte, tandis que l'intégration des équations de cinétique à la méthode permet de simuler des profils de concentration.

Finalement, les logiciels de calcul multi-échelle implémentent les propriétés atomistiques et microscopiques calculées dans un modèle multi-échelle du système électrochimique, lequel permet de remonter aux valeurs des observables, soit des paramètres de réponse de la cellule. Parmi les algorithmes disponibles, notons le modèle MEMEPhys[®] [78, 79], initialement développé pour l'étude de systèmes de type piles à combustibles, de même que le modèle plus récent MS-LIBER-T [80], dont l'emploi peut être étendu aux systèmes électrochimiques Li-ion et Li-air.

Enfin, parmi les grandes problématiques relatives aux dispositifs électrochimiques de stockage de l'énergie, la question de l'étude du vieillissement des cellules constitue un problème d'une grande complexité, du fait du grand nombre de causes à l'origine des processus de vieillissement et de leur interdépendance. Les phénomènes de vieillissement se produisent aussi bien en phases d'usage de la batterie (vieillissement en cyclage) qu'en phases de repos (vieillissement calendaire), de sorte que la simulation de l'ensemble des scénarios est impossible et que l'on se limite à l'étude de l'impact d'un mode de vieillissement sur des paramètres choisis (capacité, puissance, *etc.*...) [81, 82].

Bibliographie

- [1] B. Fleutot, Thèse de l'Université Bordeaux I, **2010**
- [2] M.S. Islam, R.A. Davies, J.D. Gale, *Chemistry of Materials*, **15**, 4280
- [3] D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2004**, 7, A30
- [4] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature*, **2008**, 451, 652
- [5] L. Martin, G. Vallverdu, H. Martinez, F. Le Cras, I. Baraille, *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22, 22063
- [6] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. Le Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont, D. Guy Bouyssou, *Journal of Power Sources*, **2011**, 196, 10289
- [7] J.N. Reimers, J.R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, **1992**, 139, 2091
- [8] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Sparh, P. Novak, *Advanced Materials*, **1998**, 10, 725
- [9] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **1997**, 95, 275
- [10] A. Mosbah, A. Verbaere, M. Tournoux, *Materials Research Bulletin*, **1983**, 18, 1375
- [11] J.C. Hunter, *Journal of Solid State Chemistry*, **1981**, 39, 142
- [12] M.M. Thackeray, *Progress in Solid State Chemistry*, **1997**, 25, 1
- [13] X. Wang, I. Loa, K. Kunc, K. Syassen, M. Amboage, *Physical Review B*, **2005**, 72
- [14] J.B. Goodenough, D.G. Wickham, W.J. Croft, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1958**, 5, 107
- [15] G. Pistoia, G. Wang, *Solid State Ionics*, **1993**, 66, 135
- [16] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Jun, S.A. Hackney, *Journal of the Electrochemical Society*, **2000**, 147, 59
- [17] P.J. Bouwman, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, H.J. Wondergem, P.H.L. Notten, *Journal of the Electrochemical Society*, **2001**, 148, A311
- [18] J. Xie, N. Imanishi, T. Matsumara, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **2008**, 179, 362
- [19] M.S. Whittingham, Y.N. Song, S. Lutta, P.Y. Zavalij, N.A. Chernova, *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15, 3362
- [20] J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto, P.H.L. Notten, *Advanced Energy Materials*, **2011**, 1, 10
- [21] F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Advanced Materials*, **2011**, 23, 1695

- [22] A.V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*, 14665
- [23] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, I. Honma, *Nano Letters*, **2008**, *8*, 2277
- [24] F. Ji, Y.L.Li, M. Feng, D. Su, Y.Y. Wen, Y. Feng, F. Hou, *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, *19*, 9063
- [25] M.H. Liang, L.J. Zhi, *Journal of Materials Chemistry*, **2009**, *19*, 5871
- [26] D. Chen, L.H. Tang, J.H. Li, *Chemical Society Reviews*, **2010**, *39*, 3157
- [27] T. Bhardwaj, A. Antic, B. Pavan, V. Barone, B.D. Fahlman, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 12556
- [28] D.Y. Pan, S. Wang, B. Zhao, M.H. Wu, H.J. Zhang, Y. Wang, Z. Jiao, *Chemistry of Materials*, **2009**, *21*, 3136
- [29] C.Y. Wang, D. Li, C.O. Too, G.G. Wallace, *Chemistry of Materials*, **2009**, *21*, 2604
- [30] G.X. Wang, X.P. Shen, J. Yao, J.Park, *Carbon*, **2009**, *47*, 2049
- [31] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2001**, *4*, A137
- [32] U. Kasavajjula, C.S. Wang, A.J. Appleby, *Journal of Power Sources*, **2007**, *163*, 1003
- [33] M.G. Kim, J.Cho, *Advanced Functional Materials*, **2009**, *19*, 1497
- [34] N.A. Kaskhedikar, J. Maier, *Advanced Materials*, **2009**, *21*, 2664
- [35] C. Liu, F. Li, L.P. Ma, H.M. Cheng, *Advanced Materials*, **2010**, *22*, E28
- [36] M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novak, F.M. Petrat, *Chemical Communications*, **2005**, 1566
- [37] C.M. Park, J.H. Kim, H. Kim, H.J. Sohn, *Chemical Society Reviews*, **2010**, *39*, 3115
- [38] W.J. Zhang, *Journal of Power Sources*, **2011**, *196*, 877
- [39] C.M. Park, H.J. Sohn, *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*, 3169
- [40] C.M. Park, H.J. Sohn, *Advanced Materials*, **2010**, *22*, 47
- [41] H.C. Shin, M.L. Liu, *Advanced Functional Materials*, **2005**, *15*, 582
- [42] G.R. Goward, N.J. Taylor, D.C.S. Souza, L.F. Nazar, *Journal of Alloys and Compounds*, **2001**, *329*, 82
- [43] V. P. Phan, B. Pecquenard, F. Le Cras, *Advanced Functional Materials*, **2012**, *22*, 2580
- [44] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudo, *Solid State Ionics*, **1983**, *9-10*, 1445
- [45] J.B.Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, *Solid State Ionics*, **1992**, *53-56*, 647
- [46] X.H. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, F.X. Hart, *Journal of the Electrochemical Society*, **1997**, *144*, 524
- [47] Y.G. Kim, H.N.G. Wadley, *Journal of Power Sources*, **2011**, *196*, 1371
- [48] B. Wang, B.C. Chakoumakos, B.C. Sales, B.S. Kwak, J.B. Bates, *Journal of Solid State Chemistry*, **1995**, *115*, 313
- [49] B. Wang, B.S. Kwak, B.C. Sales, J.B. Bates, *Journal Non-Crystalline Solids*, **1995**, *183*, 297
- [50] S. Vepřek, Z. Iqbal, J. Brunner, M. Schärli, *Philosophical Magazine B*, **1981**, *43*, 527

-
- [51] R. Marchand D. Agliz, L. Boukbir, A. Quemerais, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, *103*, 35
- [52] M.P.F. Glass, K. Nassau, T.J. Negran, *Journal of Applied Physics*, **1978**, *49*, 4808
- [53] Z.Y. Li, X.F. Chen, X.F. Hu, *Journal of Physics D*, **1996**, *29*, 2740
- [54] K. Murata, S. Izuchi, Y. Yoshihisa, *Electrochimica Acta*, **2000**, *45*, 1501
- [55] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee, C.S. Johnson, *Advanced Functional Materials*, **2013**, *23*, 947
- [56] P. Barpanda, M. Ati, B.C. Melot, G. Rousse, J.-N. Chotard, M.-L. Doublet, M.T. Sougrati, S.A. Corr, J.-C. Dumas, J.-M. Tarascon, *Nature Materials*, **2011**, *10*, 772
- [57] J. Reed, G. Ceder, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2002**, *5*, A145
- [58] M.E. Arroyo y de Dompablo, A. Van der Ven, G. Ceder, *Physicat Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, **2002**, *66*, 064112
- [59] Z. Liu, X. Huang, *Solid State Ionics*, **2010**, *181*, 1209
- [60] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, *Chemistry of Materials*, **2005**, *17*, 5085
- [61] C.A.J. Fisher, V.M. Hart Prieto, M.S. Islam, *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*, 5907
- [62] S. Nishimura, Y. Kobayashi, K. Ohayama, R. Kanno, M. Yashima, Y. Yamaguchi, Y. Yamada, *Nature Materials*, **2008**, *7*, 707
- [63] D.W. Su, H. Ahn, G.X. Wang, *Applied Physics Letters*, **2011**, *99*, 141909
- [64] A. Liivat, J.O. Thomas, *Solid State Ionics*, **2011**, *192*, 58
- [65] N. Kuganathan, M.S. Islam, *Chemistry of Materials*, **2009**, *21*, 5196
- [66] C.A.J. Fisher, N. Kuganathan, M.S. Islam, *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, *1*, 4207
- [67] M.V. Koudriachova, N.M. Harrison, S.W. de Leeuw, *Solid State Ionics*, **2004**, *175*, 829
- [68] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson, *Journal of Chemical Physics*, **2000**, *113*, 9901
- [69] K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, I. Tanaka, *Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, *114*, 2375
- [70] K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, F. Oba, I. Tanaka, *Physical Review B*, **2008**, *78*, 214303
- [71] A.-L. Dalverny, J.-S. Filhol, M.-L. Doublet, *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, *21*, 10134
- [72] R. Khatib, A.-L. Dalverny, M. Saubanère, M. Gaberscek, M.-L. Doublet, *Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, *117*, 837
- [73] N. Andreu, I. Baraille, H. Martinez, R. Dedryvère, M. Loudet, D. Gonbeau, *Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, *116*, 20332
- [74] M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society*, **1993**, *140*, 1536
- [75] T.F. Fuller, M. Doyle, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society*, **1994**, *141*, 1
- [76] M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.-M. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, **1996**, *143*, 1890
- [77] D. Danilov, P.H.L. Notten, *Electrochimica Acta*, **2008**, *53*, 5569
- [78] A.A. Franco, *Un modèle physique multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère*, Thèse de l'Université Lyon 1, **2005**
- [79] S.K. Cheah, O. Sicardy, M. Marinova, L. Guetaz, O. Lemaire, P. Gelin, A.A. Franco, *Journal of the Electrochemical Society*, **2011**, *158*, B1358

- [80] M.A. Quiroga, K.H. Xue, T.K. Nguyen, M. Tulodziechi, H. Huang, A.A. Franco, *Journal of the Electrochemical Society*, **2014**, *161*, E3302
- [81] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, C. Delacourt, *Journal of the Electrochemical Society*, **2010**, *157*, A713-A720
- [82] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, C. Delacourt, *Journal of the Electrochemical Society*, **2010**, *157*, A892-A898

Chapitre 2

Méthodes théoriques et spectroscopie XPS : pics de coeur et bandes de valence

Sommaire

2.1	Calcul de fonctions d'onde électroniques	22
2.1.1	Position du problème	22
2.1.2	Les fondements de la méthode Hartree-Fock	24
2.1.3	Le problème de la corrélation électronique	25
2.1.4	Les méthodes Density Functional Theory	27
2.1.5	Les bases de développement	29
2.1.6	Application aux systèmes périodiques	32
2.2	Modélisation des spectres XPS	37
2.2.1	Principes de la spectroscopie XPS	37
2.2.2	Modélisation des pics de coeur : calcul des énergies de liaison des niveaux de coeur	50

La spectroscopie XPS est une technique adaptée à l'étude de la structuration d'un matériau, de par sa sensibilité à l'environnement chimique des atomes qui le composent. L'interprétation des spectres XPS, au travers de l'attribution des déplacements chimiques, peut être complétée par les méthodes de la chimie quantique, lesquelles permettent aujourd'hui d'atteindre une précision suffisante pour intervenir en complément des techniques expérimentales dans les recherches visant à élucider les propriétés structurales et électroniques des matériaux. Les problèmes d'interprétation des données XPS constituent l'un des aspects de l'étude théorique menée au cours de cette thèse. Le présent chapitre, après un rappel du cadre théorique imposé par l'étude de structures périodiques, présente les principes de la technique XPS ainsi que les données pouvant être extraites des spectres mesurés, avant de détailler les méthodes calculatoires mises en oeuvre pour accéder aux énergies de liaison des niveaux de coeur, spécifiquement aux composés à l'étude.

2.1 Calcul de fonctions d'onde électroniques : généralités

Une grande partie du présent travail de thèse repose sur le calcul de fonctions d'onde électroniques décrivant les systèmes cristallins dans le cadre du modèle à particules indépendantes (ou approximation orbitale). Plusieurs stratégies peuvent être envisagées :

- l'approximation Hartree-Fock, qui conduit à la résolution de l'équation monoélectronique de Fock mais qui introduit une erreur systématique dans le calcul de l'énergie du système, la différence entre la valeur réelle et la limite de la valeur calculée étant appelée *énergie de corrélation*
- les méthodes dites de la *fonctionnelle de la densité*, développées depuis une vingtaine d'années, qui permettent le calcul des observables à partir de la densité électronique. L'avantage de ces méthodes, définitivement adoptées par la communauté des chimistes du solide, réside dans la prise en compte de la corrélation électronique dans le formalisme monodéterminantal.

2.1.1 Position du problème

La simulation des propriétés électroniques et structurales d'un système constitué de n électrons et N noyaux (molécules, agrégats ou systèmes organisés) peut être envisagée à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps.

Le Hamiltonien (non relativiste) exact qui traduit les forces coulombiennes existant au sein de cet ensemble de charges (noyaux de charges $+Z_Je$ et électrons de charge $-e$) s'écrit sous la forme d'une somme de deux contributions, cinétique et potentielle :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{N,N} \quad (2.1)$$

Dans cette expression, \hat{T}_N et \hat{T}_e désignent les opérateurs cinétiques associés respectivement aux noyaux et aux électrons. Ils s'expriment sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_N = - \sum_{J=1}^N \frac{1}{2M_J} \Delta_J \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i \quad (2.3)$$

où M_J représente la masse du noyau J , Δ_J et Δ_i désignant respectivement les opérateurs laplaciens relatifs aux coordonnées du noyau J (R_J) et aux coordonnées de l'électron i (r_i).

Les différentes contributions intervenant dans l'expression de l'opérateur énergie potentielle traduisent les interactions coulombiennes de type électron-noyau ($V_{e,N}$), noyau-noyau ($V_{N,N}$) et électron-électron ($V_{e,e}$) :

$$\hat{V}_{e,N} = - \sum_J^N \sum_i^n \frac{Z_J}{|r_i - R_J|} \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{N,N} = - \sum_J^N \sum_{I>J}^N \frac{Z_J Z_I}{|R_I - R_J|} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{e,e} = - \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_j - r_i|} \quad (2.6)$$

où r_i et R_J désignent respectivement les vecteurs position de l'électron i et du noyau J .

Le problème à $(n + N)$ corps qui découle de l'équation de Schrödinger aux états stationnaires ne peut pas être résolu. Pour en calculer des solutions approchées, il est nécessaire de mettre en oeuvre un certain nombre d'approximations.

L'*approximation de Born-Oppenheimer* (ou approximation adiabatique) conduit à la définition du Hamiltonien électronique. En effet, la différence de masse entre un noyau et un électron permet d'envisager les mouvements des électrons dans une configuration nucléaire fixe. Le Hamiltonien électronique non relativiste qui en résulte a pour expression :

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^n \hat{T}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{J=1}^N \left(\frac{-Z_J}{|r_i - R_J|} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \left(\frac{1}{|r_j - r_i|} \right) + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \left(\frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right) \quad (2.7)$$

Les fonctions d'onde ψ_L solutions de l'équation de Schrödinger électronique qui en découlent sont des fonctions des $3n$ coordonnées spatiales et des n électrons. La densité électronique associée à chaque fonction ψ_L , qui se définit comme :

$$\rho(r_1) = n \int_{\text{espace}} \psi_L \times (r_1, r_2, \dots, r_n) \psi_L(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad (2.8)$$

traduit la probabilité de trouver n'importe lequel des n électrons au point r_1 de l'espace.

Dans l'*approximation orbitale*, chaque électron i est représenté par une spin-orbitale $\phi_i(r_i, s_i)$, produit d'une fonction d'espace $\psi_i(r_i)$ (orbitale atomique, moléculaire ou cristalline) et d'une fonction de spin $\Omega_i(s_i)$,

$$\phi_i(\tau_i) = \psi_i(r_i)\Omega_i(s_i) \quad (2.9)$$

qui est fonction propre de l'opérateur « moment angulaire de spin » \hat{S}_Z , $\tau_i(r_i, s_i)$ désignant l'ensemble des coordonnées (position r_i et spin s_i) d'un électron i ,

$$\hat{S}_Z \phi_i = \lambda_i \phi_i(r_i, s_i) \quad (2.10)$$

avec $\lambda_i = \pm \frac{1}{2}$

Dans ce cadre, les fonctions d'onde pluriélectroniques sont écrites sous la forme d'un produit antisymétrisé de spin-orbitales ϕ_i (appelé déterminant de Slater [1]) :

$$\psi_L(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_n) = \hat{A} \prod_{i=1}^n \phi_i(\tau_i) \quad (2.11)$$

$$\psi_L(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\tau_1) & \dots & \phi_i(\tau_i) & \dots & \phi_n(\tau_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\tau_n) & \dots & \phi_i(\tau_i) & \dots & \phi_n(\tau_n) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

L'opérateur antisymétrisation \hat{A} traduit l'indiscernabilité des électrons du système : deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique d'après le principe de Pauli.

Cette expression monodéterminantale de la fonction d'onde pluriélectronique conduit à une expression simplifiée de la densité électronique :

$$\rho(r_1) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(r_1)|^2 \quad (2.13)$$

Comme les méthodes périodiques que nous allons utiliser concernent uniquement l'état fondamental, nous nous intéresserons uniquement au calcul de la fonction d'onde électronique de l'état fondamental, ψ_0 , d'un système à n électrons décrit par un simple déterminant de Slater construit sur des orbitales cristallines doublement occupées. Dans la suite, afin de simplifier les notations, on ne fera apparaître que les variables position r_i pour décrire les électrons du système.

2.1.2 Les fondements de la méthode Hartree-Fock

Le principe de la méthode Hartree-Fock (HF), basé sur le principe variationnel, repose sur la détermination des spin-orbitales optimales pour décrire l'état fondamental comme un seul déterminant de Slater :

$$\psi_O(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_n) = \Phi^{HF}(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_n) = \hat{A} \prod_{i=1}^n \phi_i^{HF}(r_i) \quad (2.14)$$

L'application du principe variationnel conduit au calcul de l'énergie électronique totale par minimisation de la valeur moyenne du Hamiltonien électronique :

$$E^{HF} = \langle \Phi^{HF} | \hat{H} | \Phi^{HF} \rangle = \min(E[\Phi^{HF}]) \quad (2.15)$$

ce qui conduit à la résolution de l'équation monoélectronique suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_1 + \sum_{J=1}^N \left(\frac{-Z_J}{|r_1 - R_J|} \right) + \sum_{j=1}^n \int_{\text{espace}} \frac{|\phi_j(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_2 \right] \phi_i(r_1) - \sum_{j=1}^n \left[\int_{\text{espace}} \frac{\phi_j^*(r_2) \phi_i(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \right] \phi_j(r_1) = \epsilon_i \phi_i(r_1) \quad (2.16)$$

Les fonctions d'onde monoélectronique (orbitales moléculaires ou cristallines) solutions de cette équation intégral-différentielle sont les fonctions propres de l'opérateur monoélectronique \hat{F}_1 , qui se définit comme la somme de quatre termes :

$$\hat{F}_1 = \hat{T}_1 + V_{\text{ext}}(r_1) + U(r_1) + V_x(r_1) \quad (2.17)$$

où :

- \hat{T}_1 est l'opérateur énergie cinétique de l'électron 1 ;
- le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r_1)$, défini comme

$$V_{\text{ext}}(r_1) = \sum_{J=1}^N \frac{-Z_J}{|r_1 - R_J|} \quad (2.18)$$

traduit l'interaction coulombienne de l'électron 1 avec les N noyaux du système. Ce terme, directement issu du Hamiltonien électronique global H_{el} , possède les propriétés de symétrie du système ;

- le terme biélectronique, qui traduit la partie classique de l'interaction coulombienne, peut s'exprimer en fonction de la densité électronique du système : $U(r_1) = \int_{\text{espace}} \frac{|\rho(r_2)|}{|r_1 - r_2|} dr_2$;
- le terme $V_x(r_1)$ est un terme purement quantique, découlant du principe d'indiscernabilité des électrons et correspondant à l'opérateur d'échange.

2.1.3 Le problème de la corrélation électronique

L'approche HF introduit une erreur systématique sur l'énergie totale due à l'approximation orbitale, qui ne tient pas compte du fait que les mouvements des électrons sont corrélés. De façon générale, deux événements sont corrélés si la probabilité de l'un est modifiée par la survenue de l'autre. Dans ce cadre, la corrélation électronique repose sur deux phénomènes :

- deux électrons se repoussent en tant que corpuscules chargés négativement
- deux électrons de même spin se repoussent en tant que fermions

Ainsi, la présence d'un électron en un point diminue la probabilité de présence d'un second électron à proximité, *a fortiori* s'il est de même spin. L'introduction de la fonction de distribution de paires $g(r_1, r_2)$, qui se définit comme la probabilité de trouver l'électron à la position $(r_1 + r_2)$ si un autre électron est en position r_2 , permet de mieux comprendre la représentation de ce phénomène : « trou de Coulomb » et « trou de Fermi ». Ils annihilent plus ou moins, respectivement, l'apparition dans le voisinage immédiat d'un électron donné, d'une particule négative et d'une particule de même spin. Par exemple, le tracé de la fonction de distribution de paires [2] dans le cas d'un gaz homogène d'électrons montre que la probabilité de présence des deux électrons en un même point ($g(r) = 0$) est égale à 1/2 au niveau Hartree-Fock, ce qui constitue une conséquence directe de l'application du principe de Pauli. L'ajout de la corrélation électronique permet de réduire cette valeur en améliorant la prise en compte de la répulsion électronique entre les deux électrons, qui devient importante lorsque les deux électrons se rapprochent.

Les méthodes post Hartree-Fock, mises en oeuvre pour pallier les déficiences de la méthode HF, reposent sur une expression multiconfigurationnelle de la fonction d'onde multiélectronique à partir d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater, Δ_I , correspondant à différentes configurations électroniques. Elles sont basées sur la détermination des coefficients C_I du développement de la fonction d'onde dans la base des déterminants de Slater Δ_I construits à partir de la base des fonctions d'onde monoélectroniques, déduites du calcul Hartree-Fock initial :

$$\psi_L = \sum_I C_{IL} \Delta_I \quad (2.19)$$

Les méthodes post Hartree-Fock peuvent être classées, de manière formelle, en trois grandes familles, selon la démarche adoptée pour résoudre l'équation électronique :

- les méthodes perturbatives nécessitent la définition d'une base de qualité et le choix d'une partition (de type Möller-Plesset MP_n [3] par exemple) de l'opérateur Hamiltonien, qui influera sur la convergence de la série perturbative dans une approche de type Rayleigh-Schrödinger
- les méthodes d'interaction de configuration (IC) visent à résoudre variationnellement l'équation de Schrödinger aux états propres en utilisant une base de configurations qui peut être construite *a priori* (SDQCI) ou itérativement sur un critère perturbatif (MRSDCI [4])
- les méthodes dites *de paires*, comme la méthode « coupled cluster » [5, 6], qui évaluent l'énergie de corrélation de paires d'électrons en interaction, présentent l'avantage, considéré actuellement comme essentiel, d'assurer la n-dépendance de l'énergie (problème de la « size-consistency »).

Le problème essentiel posé par ces approches réside dans la dimensionnalité de la base des déterminants et donc dans la manière dont on sélectionne les configurations intervenant dans la base de développement, en théorie de dimension infinie. En effet, même pour une base de fonctions monoélectroniques de dimension modeste, le nombre de configurations à considérer dépasse très vite les possibilités des algorithmes de diagonalisation les plus performants. En conséquence, dans l'état actuel des moyens de calcul informatiques, ces méthodes ne peuvent être appliquées qu'à des systèmes moléculaires possédant un faible nombre d'atomes. Elles se révèlent donc inadaptées pour les systèmes de grande dimensionnalité auxquels nous nous sommes intéressés. Pour ces derniers, la prise en compte de la corrélation électronique repose essentiellement sur la mise en oeuvre des méthodes monodéterminantales de type « Density Functional Theory » : elles permettent de réduire nettement les temps de calcul tout en donnant généralement, compte-tenu de la paramétrisation bien adaptée des potentiels d'échange et de corrélation disponibles, des résultats comparables à ceux des méthodes post Hartree-Fock les plus performantes dans

le cas des systèmes moléculaires. Néanmoins, notons que plusieurs équipes travaillent sur la mise en oeuvre de méthodes post Hartree-Fock adaptées au traitement des systèmes périodiques. Par exemple, le programme CRYSCOR [7], développé par l'équipe du Professeur Dovesi, repose sur une approche locale de la corrélation électronique au niveau MP2.

2.1.4 Les méthodes Density Functional Theory

Les méthodes de type DFT [8] (« Density Functional Theory ») présentent l'avantage d'introduire les effets de corrélation électronique dans une approche de type Hamiltonien monoélectronique. Le formalisme des méthodes DFT est basé sur les deux théorèmes fondateurs de Hohenberg et Kohn [9], selon lesquels la densité électronique $\rho(r)$ contient toutes les caractéristiques physiques du système dans l'état fondamental. En particulier, l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ qui a pour expression :

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{NCT}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (2.20)$$

dans laquelle :

- l'énergie cinétique $T[\rho]$ est une fonctionnelle inconnue, que l'on décompose comme :

$$T[\rho] = T_{HF}[\rho] + T_C[\rho] \quad (2.21)$$

à partir de l'énergie cinétique obtenue dans l'approche orbitalaire HF. La fonctionnelle $T_C[\rho]$ est toutefois toujours inconnue.

- l'énergie potentielle $U[\rho]$ traduit l'interaction coulombienne classique entre deux densités de charges :

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int_{\text{espace}} \int_{\text{espace}} \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.22)$$

- $E_{NCT}[\rho]$ contient tous les termes purement quantiques résultant de cette interaction (échange et corrélation électronique)
- $V_{\text{ext}}[\rho] = \int_{\text{espace}} V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr$ se réfère à l'interaction entre la densité de charge $\rho(r)$ et l'ensemble des noyaux atomiques, $V_{\text{ext}}(r)$ étant le potentiel défini par l'équation 2.18

En réalité, l'expression de la fonctionnelle énergie utilisée dans l'approche DFT regroupe tous les termes inconnus dans le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$:

$$E[\rho] = T_{HF}[\rho] + U[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.23)$$

Par analogie avec le principe variationnel, Hohenberg et Kohn ont montré que la densité électronique exacte de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie :

$$E_O = \min(E[r]) \quad (2.24)$$

À partir de cette propriété variationnelle, Kohn et Sham ont proposé d'exprimer la densité électronique à partir de fonctions monoélectroniques, ou *orbitales Kohn-Sham* [10,11],

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.25)$$

ce qui revient à considérer le système étudié comme un ensemble d'électrons sans interaction mais de même densité électronique que le système étudié. Cette densité électronique correspondrait à une fonction d'onde monodéterminante construite sur les spin-orbitales $\phi_i^{KS}(r)$. La réintroduction d'une telle fonction d'onde permet de calculer l'énergie cinétique du système de manière exacte. Dans ce cadre, la détermination de la densité électronique se ramène à la recherche de fonctions propres de l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham,

$$\hat{F}_i^{KS} = \frac{-\Delta_i}{2} + U(r_1) + V_{\text{ext}}(r_1) + V_{xc}(r_1) \quad (2.26)$$

dans lequel le potentiel d'échange-corrélation, $V_{xc}(r)$ s'écrit comme

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)}.$$

On se ramène alors à la résolution de l'équation intégral-différentielle suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{J=1}^N \left(\frac{-Z_J}{|r_1 - R_J|} \right) + \int_{\text{espace}} \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_2 + V_{xc}(r_1) \right] \phi_i(r_1) = \epsilon_i \phi_i(r_1) \quad (2.27)$$

À ce stade, le problème principal reste la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation, pour laquelle il n'existe pas d'expression analytique. Deux approximations sont couramment utilisées au niveau périodique pour calculer cette fonctionnelle universelle, à savoir :

- l'approximation locale : « Local Density Approximation » (LDA)
- l'approximation non-locale : « Generalized Gradient Approximation » (GGA)

Dans l'*approximation locale* (LDA), qui s'appuie sur les propriétés du gaz homogène d'électrons, la densité électronique est considérée comme étant localement constante, et la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\phi(\rho)]$ s'écrit comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int_{\text{espace}} V_{xc}[\rho(r)] dr \quad (2.28)$$

où V_{xc} représente la densité d'énergie d'échange-corrélation, abusivement appelée « énergie d'échange-corrélation électronique ». La partition de $V_{xc}[\rho]$ en deux termes, d'échange (V_x) et de corrélation (V_c), permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac pour le gaz homogène d'électrons :

$$V_x[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{3/4} \quad (2.29)$$

En revanche, l'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons n'est pas connue exactement, mais des expressions approchées permettent de décrire les faibles et les hautes densités électroniques. Dans la pratique, cette approximation, qui considère que, localement, la densité électronique se comporte comme dans le cas d'un système homogène, donne de bons résultats sur les systèmes possédant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Toutefois, certaines grandeurs, comme les énergies de

cohésion, sont fortement surestimées (de l'ordre de 15%), cependant que d'autres, telles que les longueurs de liaison ou les gaps (bande d'énergie interdite), sont sous-évaluées.

Au-delà des méthodes dites locales, la prise en compte de la non-uniformité de la densité électronique conduit à introduire le gradient de la densité électronique, $\nabla_r(\rho)$, dans les expressions de V_{xc} . Ces approches, dites GGA (« Generalized Gradient Approximation »), améliorent la description de certains systèmes (comme les systèmes ioniques) par rapport à la LDA, mais conservent toujours un mauvais comportement asymptotique de la fonction de distribution.

La prise en compte du terme d'échange au travers d'un potentiel dans les méthodes DFT conduit à une surévaluation de l'interaction coulombienne entre les électrons, due à la non compensation des termes de Coulomb et d'échange quand l'électron interagit avec lui-même. Cette surévaluation favorise la délocalisation des électrons, qui tendent alors à minimiser leur répulsion, d'où l'erreur systématique bien connue de la DFT qui tend à sous-estimer les gaps. Ce défaut peut s'avérer crucial dans le cas des systèmes fortement corrélés, en particulier pour les métaux de transition qui possèdent des électrons d ou f fortement localisés. Une manière d'améliorer le modèle consiste à séparer le traitement de la densité électronique délocalisée par le Hamiltonien de Kohn-Sham, et celui des électrons localisés par un terme correctif supplémentaire de type Hubbard, qui nécessite la détermination d'un paramètre U traduisant la répulsion moyenne entre les électrons concernés. L'alternative des fonctionnelles hybrides repose, quant à elle, sur l'introduction d'une partie de l'échange Hartree-Fock exact dans le potentiel d'échange, la paramétrisation intervenant au niveau du pourcentage de mélange adopté.

L'objectif des méthodes utilisant des fonctionnelles hybrides est de mélanger les énergies d'échange calculées de manière exacte dans la méthode HF avec celles obtenues par des méthodes de la DFT, afin d'obtenir le meilleur résultat dans la description du système. Parmi ces méthodes mixtes figure la méthode B3LYP [12], dans laquelle l'énergie d'échange est calculée par la méthode de Becke à trois paramètres [13] et la corrélation par la méthode Lee, Yang et Parr [14], très utilisée par les chimistes.

Par ailleurs, bien que calculatoirement très pratiques, les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité connaissent des limites évidentes lorsqu'il s'agit de traduire correctement les interactions à longue distance. Ces interactions se révèlent pourtant être à l'origine de nombreuses propriétés chimiques et physiques des matériaux. La compréhension et la bonne modélisation de ce type d'interactions est donc naturellement devenu un axe important dans le domaine de la physique et de la chimie quantique. Les DFT hybrides avec correction à longue portée basées sur la théorie Kohn-Sham ont naturellement rencontré un grand engouement puisque la précision apportée n'accroît pas le coût calculatoire par rapport aux DFT hybrides. Parmi les fonctionnelles longue portée les plus efficaces, nous citerons en particulier les travaux de Jeng-Da Chai et Martin Head-Gordon [15] qui ont conduit à la fonctionnelle ω B97X-D, où la totalité de l'échange exact HF est pris en compte à longue distance, en même temps qu'une petite partie – environ 22 % – de l'échange exact HF est introduite à courte distance pour compléter une fonctionnelle d'échange B97 modifiée ; une correction empirique de la dispersion est finalement appliquée.

2.1.5 Les bases de développement

Les deux types d'approches que nous venons de décrire, à savoir HF et DFT, s'inscrivent dans le cadre d'une description monodéterminante de la fonction d'onde pluriélectronique de l'état fondamental. Elles reposent sur la résolution d'une équation intégral-différentielle du type :

$$\left(\frac{-\Delta^2}{2} + U(r) + V_{\text{ext}}(r) + V_{xc}(r) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.30)$$

La différence entre les deux méthodes intervient au niveau du terme $V_{xc}(r)$, qui ne contient que le terme d'échange dans l'approximation Hartree-Fock.

En pratique, les orbitales moléculaires (ou cristallines) sont développées sur une base de fonctions $\chi_\mu(r)$ qui doit réaliser un pavage de l'espace moléculaire ou cristallin le plus complet possible. Le choix de la base de développement conditionne le champ d'investigation, aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. Pour une mise en oeuvre efficace, une base de développement doit répondre à certaines caractéristiques :

- le nombre de fonctions nécessaires pour un pavage efficace de l'espace ne doit pas être trop élevé
- le calcul des représentations des différents opérateurs dans la base considérée doit être rapide et aisé d'un point de vue algorithmique
- la description de l'espace moléculaire ou cristallin doit pouvoir être améliorée par l'ajout de fonctions de même nature
- elle doit garantir un pavage homogène de l'espace, aussi bien autour des noyaux que dans l'espace internucléaire.

Les fonctions de base utilisées peuvent être de natures très diverses, particulièrement pour le traitement des systèmes cristallins :

- l'approximation LCAO (« Linear Combination of Atomic Orbitals »), utilisée dans le cadre des calculs moléculaires, repose sur l'utilisation de *fonctions de base localisées* de type orbitales atomiques, produits d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire (généralement une harmonique sphérique), centrées sur les sites atomiques. Les différents types de bases localisées s'identifient par le choix des fonctions qui traduisent la partie radiale des orbitales atomiques. L'utilisation de combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes (GTO), de forme $g(\alpha, r) = C \exp(-\alpha r^2) x^{m_1} y^{m_2} z^{m_3}$, simplifie notablement le calcul des intégrales biélectroniques qui interviennent dans le calcul de la représentation de l'opérateur monoélectronique. Néanmoins, les orbitales de Slater (STO), $s(\xi, r) = C r^{n-1} \exp(-\xi r) x^{m_1} y^{m_2} z^{m_3}$, sont plus précises pour décrire la zone de l'espace autour des noyaux. Une autre possibilité est l'utilisation de fonctions purement numériques. Dans le cas des solides, malgré la nécessaire mise en oeuvre d'algorithmes de calcul d'intégrales plus sophistiqués, l'avantage de bases de fonctions atomiques, en plus de leur aptitude à traduire les densités électroniques fortement localisées, est de permettre de transposer, au niveau périodique, les analyses des propriétés électroniques en termes d'orbitales atomiques et d'environnements chimiques, très utilisés au niveau moléculaire par la communauté des chimistes théoriciens.
- les *ondes planes*, qui ne dépendent ni de la position ni de la nature des atomes présents dans la maille, apparaissent comme les fonctions idéales pour décrire les systèmes cristallins car elles sont adaptées pour traduire la symétrie de translation qui les caractérise. De plus, comme, par essence, elles possèdent un caractère fortement délocalisé dans l'espace, elles semblent plus aptes à décrire la délocalisation électronique qui caractérise les matériaux conducteurs. Cependant, elles s'avèrent inaptes à décrire précisément l'évolution des propriétés électroniques à proximité des noyaux, où l'évolution du potentiel se traduit par une fonction variant en $1/r$. L'utilisation de ces bases est alors, en général, couplée à la mise en oeuvre de pseudopotentiels visant à reproduire la variation du potentiel au voisinage des noyaux.

- une alternative, développée dans le cadre des approches APW (« Augmented Plane Wave »), ou LAPW (« Linear Augmented Plane Wave »), consiste, pour les systèmes cristallins, à utiliser des *bases mixtes* constituées de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes.

L'introduction des fonctions de base $\chi_\mu(r)$, quelle que soit leur nature, permet de se ramener, à partir de l'équation 2.30, à la résolution d'un système d'équations du type :

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_{\mu\nu}) C_{i\nu} = 0 \quad (2.31)$$

dans lesquelles :

- $F_{\mu\nu} = \int_{\text{espace}} \chi_\mu(r) \hat{F} \chi_\nu(r) dr$ est un des éléments de la représentation F de l'opérateur monoélectronique dans la base de développement
- $S_{\mu\nu} = \int_{\text{espace}} \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) dr$ est l'intégrale de recouvrement entre les deux fonctions χ_μ et χ_ν
- $C_{i\nu}$ est le coefficient de développement de la fonction monoélectronique ϕ_i sur la fonction χ_ν :

$$\phi_i = \sum_{\nu} C_{i\nu} \chi_\nu \quad (2.32)$$

En pratique, la résolution de ces équations nécessite la mise en oeuvre de l'algorithme itératif du champ autocohérent (« Self Consistent Field »).

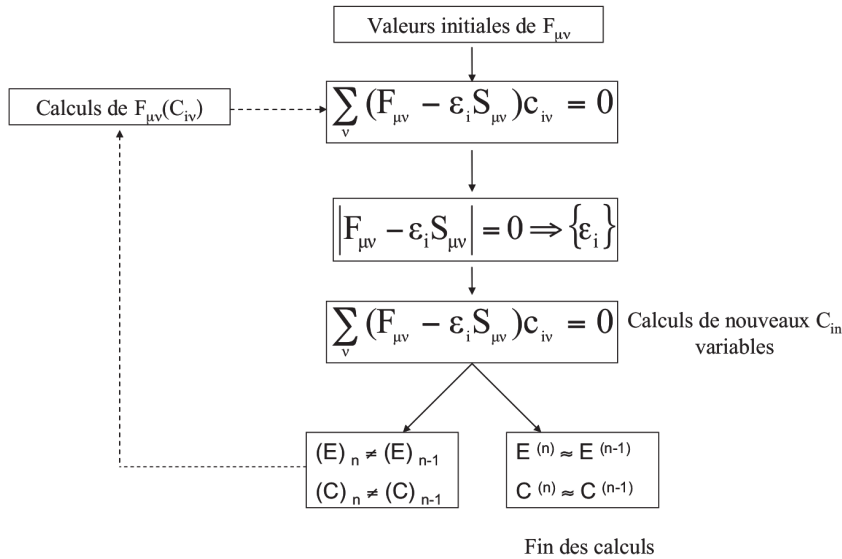


FIGURE 2.1 – Représentation de l'algorithme du champ autocohérent

Comme le montre la Figure 2.1, à chaque itération, on résout une équation matricielle du type [16] :

$$FC = SCE \quad (2.33)$$

dans laquelle C est la matrice des coefficients $C_{i\nu}$, E est la matrice diagonale des énergies orbitales ϵ_i et S est la matrice des recouvrements $S_{\mu\nu}$.

2.1.6 Application aux systèmes périodiques

Malgré des progrès techniques considérables réalisés, ces dernières années, au niveau des calculateurs informatiques, la limitation majeure des approches quantiques au niveau de leur mise en oeuvre est due à leur coût en taille mémoire et temps de calcul, qui augmente très vite avec la taille de la base de développement et donc avec le nombre d'atomes présents dans le système.

Dans ce cadre, le traitement quantique des systèmes cristallins (bulk ou surface), en théorie de taille infinie, ne peut être envisagé qu'en exploitant leur périodicité, ce qui permet de se ramener à un nombre fini de particules, soit celles qui appartiennent à la maille élémentaire. Plusieurs logiciels de calcul de structures électroniques des systèmes périodiques existent à l'heure actuelle, parmi lesquels on peut citer ABINIT [17], ADF-BAND [18, 19], CRYSTAL [20, 21], SIESTA [22], VASP [23–25], WIEN2k [26], ou encore Gaussian09 [27]. Leur point commun réside dans la résolution variationnelle d'un hamiltonien monoélectronique de type Fock ou Kohn-Sham en exploitant les propriétés de symétrie de translation des systèmes considérés au travers de l'application du théorème de Bloch. Notons que cela suppose que l'opérateur monoélectronique de Fock, défini dans le cadre de la méthode Hartree-Fock, ou celui de Kohn-Sham, dans la méthode de la fonctionnelle densité, possède la périodicité de l'édifice cristallin (ce qui n'est pas nécessairement acquis compte-tenu du comportement à longue distance de l'opérateur de Coulomb, par exemple). Ces programmes de calcul se différencient, comme le montre la Figure 2.2, essentiellement par le choix de la base de développement qu'ils utilisent (bases localisées pour ADF-BAND [18], CRYSTAL [21] et SIESTA [22], bases d'ondes planes pour ABINIT [17] et VASP [23], et bases mixtes pour WIEN2k [26]) et la forme du potentiel, qui peut être prise en compte par des pseudopotentiels (VASP [23], ABINIT [17], SIESTA [22]) ou des potentiels de type Muffin-tin (Wien2k [26]). Remarquons que, dans certains codes, certains effets relativistes peuvent être introduits au niveau du terme énergie cinétique.

Les calculs présentés dans ce mémoire ont essentiellement été réalisés avec le logiciel VASP [23–25]. La suite de ce chapitre est centrée sur les spécificités de cette approche périodique, à savoir sur les bases d'ondes planes et les pseudo-potentiels.

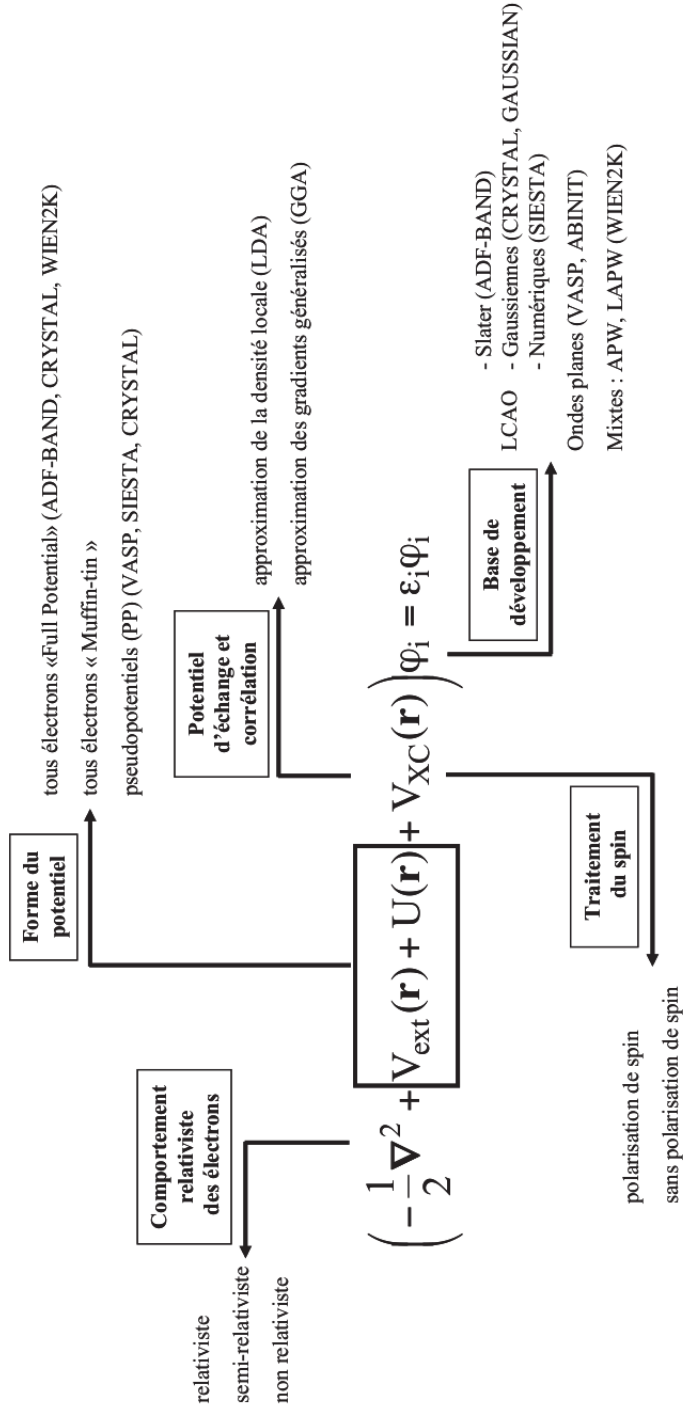


FIGURE 2.2 – Schéma des options proposées par les codes de calculs de fonctions d'onde électroniques périodiques

2.1.6.1 Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait à 0K, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique. Les potentiels externes ainsi engendrés par les électrons ont une périodicité égale à la longueur l de la maille unitaire. Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur r peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$V(r + l) = V(r) \quad (2.34)$$

Cette expression est la condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch. Ce dernier permet d'exprimer la fonction d'onde ψ_k d'une particule unique dans un cristal parfait en termes de fonctions de Bloch associées aux vecteurs k de la zone de Brillouin :

$$\psi_k(r + R_L) = \exp(ikR_L)\psi_k(r) \quad (2.35)$$

k étant un vecteur de la zone de Brillouin et R_L un vecteur de translation du réseau direct. Le terme $\exp(ikR_L\psi_k(r))$ représente la partie périodique de la fonction d'onde. Le deuxième terme peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'onde correspondent aux vecteurs de la maille réciproque du cristal. Le théorème de Bloch permet de décrire les conditions aux limites pour les fonctions d'onde monoélectroniques, selon la formulation suivante :

$$\psi_k = \exp(ikr) \sum_K C_K(k) \exp(iKr) = \exp(ikr)\omega(k, r) \quad (2.36)$$

où K représente les vecteurs du réseau réciproque. Le nombre de vecteurs réciproques k de la zone de Brillouin est donc égal au nombre de mailles considérées dans le système soumis aux conditions aux limites de Born-Von-Karman. Les fonctions d'onde des points k présents dans cette zone s'expriment en termes d'une base d'ondes planes discrètes appartenant à une série infinie de Fourier. Chacun des coefficients $C_{G(k)}$ est associé à une énergie cinétique $\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |k + G|^2$. Un rayon de coupure (« cut-off ») est introduit, permettant de réduire la taille de la base, ce qui induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système, qui est fonction du système étudié. À titre d'exemple, la Figure 2.3 présente les tests de cut-off effectués préalablement aux calculs que nous avons réalisés sur la structure P_3N_5 . Le cut-off est déterminé en augmentant progressivement l'énergie de coupure jusqu'à ce que les variations d'énergie n'excèdent pas 40 meV. Ce critère est atteint pour une valeur de l'énergie de coupure de 500.0 eV.

De même, l'influence du pavage de la zone de Brillouin (grille de points k) considéré sur la convergence de l'énergie doit être étudiée. La Figure 2.4 présente les énergies calculées sur le système P_3N_5 en considérant des grilles de points- k de (i) $4 \times 4 \times 4$, (ii) $5 \times 5 \times 5$ et (iii) $6 \times 6 \times 6$ et démontre que la variation de l'énergie, par l'utilisation de ces différentes grilles, n'excède pas 1 meV. Il est dès lors inutile d'augmenter le coût des procédures de calcul par un pavage fin de l'espace, une grille $4 \times 4 \times 4$ suffisant à atteindre les critères recherchés.

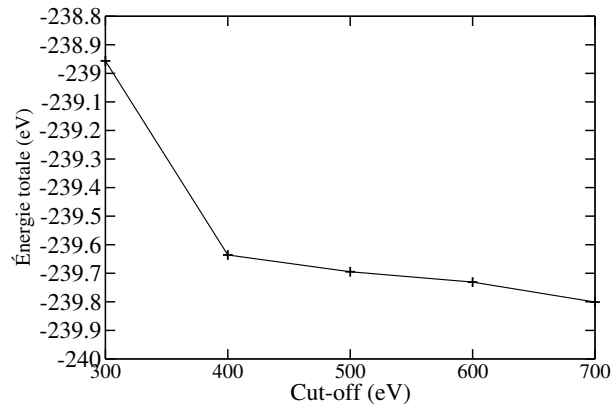


FIGURE 2.3 – Variation de l'énergie totale calculée en fonction du cut-off appliqué sur l'énergie, dans le cas du composé P_3N_5

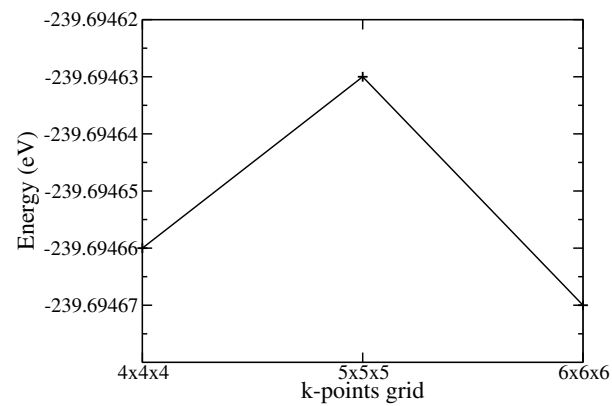


FIGURE 2.4 – Variation de l'énergie totale calculée en fonction de la grille de points- k considérée, dans le cas du composé P_3N_5

2.1.6.2 Les pseudo-potentiels

Une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux est conditionnée par le comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons périphériques contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons de coeur sont, eux, fortement liés au noyau et donc peu sensibles à l'environnement proche de l'atome. La distribution des électrons de coeur peut être considérée comme pratiquement inchangée lorsque l'atome est placé dans des environnements chimiques différents. C'est sur cette propriété que se fonde l'approximation dite du *coeur gelé* (« frozen core approximation ») qui consiste à calculer, pour l'atome isolé, la configuration électronique de l'ion. L'avantage de cette approximation est que seuls les électrons de valence apparaissent de manière explicite dans les calculs quantiques de sorte que le nombre d'opérations à réaliser pour calculer l'énergie totale du système s'en trouve fortement réduit. Par exemple, le temps de calcul avec la méthode *ab initio* Hartree-Fock (HF) est proportionnel à N^4 , où N est le nombre d'électrons. Le fait de modéliser les électrons de coeur par un potentiel permet un gain important au niveau des ressources informatiques (temps de calcul et taille mémoire).

Si l'approche du coeur gelé constitue une avancée importante, son application repose sur le traitement implicite des électrons de coeur. Comme en mécanique quantique, toutes les fonctions d'onde décrivant les états électroniques doivent être orthogonales entre elles, la fonction d'onde doit être orthogonale à toutes les fonctions d'onde décrivant les états de coeur. Cette contrainte impose à la fonction d'onde de valence une structure nodale peu favorable d'un point de vue numérique, particulièrement pour les calculs périodiques où, pour représenter les variations spatiales rapides, on a besoin de beaucoup de fonctions dans l'espace de Fourier.

Il est donc plus judicieux de remplacer le véritable ion de coeur par un potentiel ionique effectif auquel est associée une fonction d'onde de valence sans noeud. L'utilisation d'un potentiel effectif peut être vue comme l'application du théorème de Gauss. En effet, le potentiel répulsif généré par les électrons de coeur plus le potentiel attractif du noyau génèrent un potentiel ionique effectif qui agit sur les électrons de valence : le pseudo-potentiel.

La méthode du pseudo-potentiel repose sur une tentative de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de coeur, fortement liés, par un potentiel effectif agissant uniquement avec les électrons de valence. Ainsi, les électrons de valence ressentent le potentiel créé par le noyau, écranté par les électrons de coeur.

Les pseudo-potentiels trouvent leur origine dans l'étude de la diffusion d'ondes planes par des centres diffuseurs à symétrie sphérique. Le premier exemple de ce concept a été introduit par Fermi *et al.* lors de l'étude de la diffusion d'électrons de basse énergie par des atomes [28] et la diffusion de neutrons de basse énergie par des noyaux [29]. Ce concept intervient dans l'augmentation de la résistance électrique due aux impuretés (centre de diffusion des ondes lors de la résolution de l'équation de Schrödinger) dans les métaux et la description des états électroniques des cristaux.

Les pseudo-potentiels générés pour un atome isolé dans une configuration électronique adaptée à l'état électronique étudié sont ensuite utilisés pour le calcul des propriétés électroniques des systèmes moléculaires ou solides. Cette procédure repose sur l'hypothèse fondamentale de la transférabilité du pseudo-potentiel créé à partir de l'atome isolé et utilisé dans des systèmes plus complexes. Le schéma qui permet de générer un pseudo-potentiel n'est pas unique, ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo-

potentiels. On distingue ainsi trois grands types de pseudo-potentiels, à savoir *(i)* les pseudo-potentiels à conservation de norme, *(ii)* les pseudo-potentiels PAW (« Projected Augmented Wave »), et enfin *(iii)* les pseudo-potentiels USPP (« Ultra-Soft Pseudo-Potential »). Il est à noter que ces pseudo-potentiels sont générés à partir de méthodes *ab initio*, au contraire des pseudo-potentiels dits semi-empiriques, générés sur la base de grandeurs expérimentales.

L'approche PAW [25,30], utilisée au cours de ce travail, diffère légèrement de la description d'un pseudo-potentiel. Elle est basée, comme un pseudo-potentiel classique, sur une partition de l'espace entre une zone dite « d'augmentation », proche du noyau et fixée en-deçà d'un rayon de coupure noté r_c , et une zone interstitielle au-delà de r_c . Dans cette dernière, la fonction d'onde PAW est exactement égale à la fonction d'onde « tous électrons ». Dans la zone d'augmentation, la fonction d'onde PAW est issue d'une transformation linéaire appliquée à la fonction d'onde « tous électrons » (approximation du coeur gelé). Il est donc possible de reconstruire à tout moment la fonction d'onde « tous électrons » à partir de la fonction d'onde PAW. Cette construction confère à l'approche PAW une robustesse proche de celle des calculs « tous électrons » tout en assurant un gain en terme de coût calculatoire.

2.2 Modélisation des spectres XPS

Les données expérimentales que nous visons à expliquer et interpréter sont essentiellement constituées par des spectres XPS. Le présent paragraphe se veut, après une description de la technique expérimentale, présenter les méthodes de calculs de ces spectres, en détaillant notamment l'approche poursuivie pour l'étude des systèmes périodiques qui nous intéressent.

2.2.1 Principes de la spectroscopie XPS

La spectroscopie XPS [31] est apparue, depuis une vingtaine d'années, comme une technique de choix pour l'étude des propriétés structurales des matériaux, au travers d'une analyse de la composition de surface sur une profondeur allant jusqu'à 10 nm. Les propriétés déduites des bandes de valence et des pics de coeur expérimentaux étant fortement dépendantes de l'environnement dans lequel se trouve placé l'élément étudié, la richesse et les potentialités des informations recueillies permettent une analyse fine de la structure des matériaux.

2.2.1.1 Principe général de la photoémission

Du point de vue du principe général, ce type de spectroscopie utilise l'effet photoélectrique : le matériau étudié subit une irradiation par des photons dont l'énergie peut aller des ultra-violets aux rayons X durs. La probabilité, pour un électron du matériau, d'être arraché sous l'effet du rayonnement incident est dictée par la section efficace de photo-ionisation, tandis que l'électron éjecté forme un *photoélectron*, suivant le phénomène photoélectrique décrit par Einstein dès 1905.

La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X analyse les électrons émis par un échantillon soumis

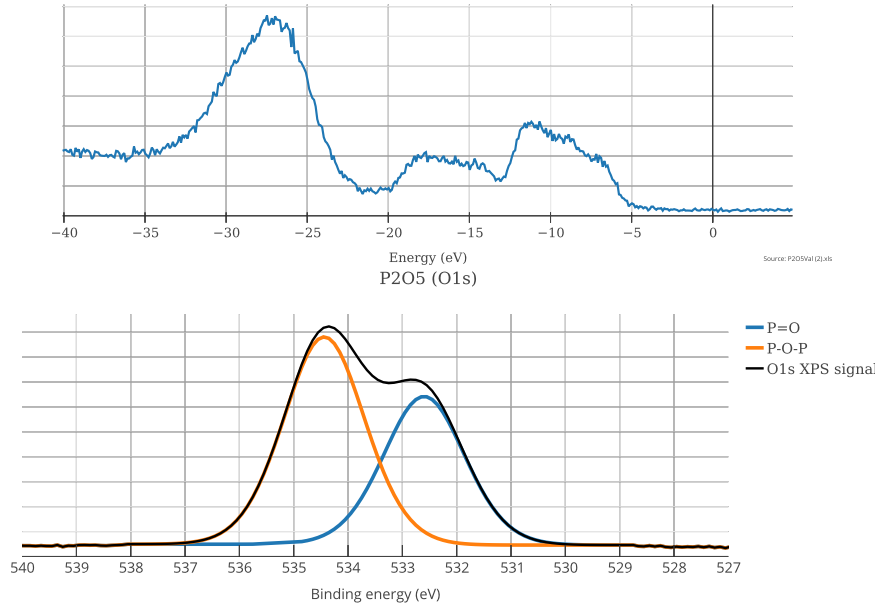


FIGURE 2.5 – Exemple de spectre XPS mesuré sur le composé P₂O₅ : (*haut*) Bande de valence ; (*bas*) Pic de coeur O1s, désommé en deux composantes

à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation d'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} à l'énergie de liaison E_l ou potentiel d'ionisation du photoélectron k :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k) \quad (2.37)$$

Soit,

$$E_{cin}(k) = h\nu - E_l \quad (2.38)$$

avec :

$$E_l = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) \quad (2.39)$$

où E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron. E_i et E_f sont les énergies totales du système dans les états initial (N électrons) et final ($N-1$ électrons) de la photoémission. $h\nu$ est l'énergie du photon ; il est important de noter qu'en XPS, des rayons X d'énergie assez faible sont utilisés (AlK α = 1486,6 eV ou MgK α = 1253,6 eV).

Les spectres fournissent la distribution énergétique des photoélectrons. L'observation d'un pic résulte de l'existence d'un état final ionisé séparé de l'état initial neutre par une quantité définie comme étant l'énergie de liaison E_l de l'électron. Le principe de la mesure consiste à déterminer l'énergie cinétique du photoélectron. Tous les éléments, à partir du lithium, peuvent être analysés.

Après la photoionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental selon deux processus :

- l’effet Auger : un électron d’une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l’énergie libérée à un autre électron plus externe, éjecté à son tour de l’ion
 - la fluorescence X : un électron d’une orbitale plus externe comble, là aussi, la vacance laissée par le photoélectron - cette désexcitation du système se traduit par l’émission de rayons X.
- L’effet Auger se rencontre le plus souvent pour les atomes légers ($Z < 35$), tandis que la fluorescence X est plus probable pour les atomes lourds.

2.2.1.2 Mesure expérimentale des énergies de liaison

Dans le cas d’un **conducteur**, en contact électrique avec le spectromètre, il y a égalisation des niveaux de Fermi, qui sont utilisés comme niveaux de référence (voir figure 2.6).

$$E_l = h\nu - E_{cin} - \Phi_{\text{spectromètre}} \quad (2.40)$$

Mentionnons que $\Phi_{\text{spectromètre}}$ est une constante ; on l’élimine facilement en observant la densité d’états au niveau de Fermi et en fixant le zéro de l’échelle d’énergie.

Le problème posé par les échantillons **isolants** est, en revanche, double [32–34] (voir figure 2.7) :

- la création d’une charge résiduelle et non homogène à la surface de l’échantillon suite à la photoionisation élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d’électrons de faible énergie, produit par un canon (flood gun), uniformise et diminue cette charge, mais le point de neutralisation est difficilement déterminé, et l’échantillon se charge généralement négativement ;
- les niveaux de Fermi de l’échantillon et du spectromètre ne sont pas en équilibre ; il s’en suit une différence entre la valeur d’énergie de liaison mesurée dans le spectromètre (E_l (mesurée)) et la valeur réelle dans l’échantillon (E_l (exacte)) :

- dans le spectromètre :

$$E_l(\text{mesurée}) = h\nu - E_{cin} - \Phi_{\text{spectromètre}} \quad (2.41)$$

- par rapport à l’échantillon :

$$E_l(\text{exacte}) = h\nu - E_{cin} - \Phi_{\text{spectromètre}} + \Phi^* \quad (2.42)$$

$$E_l(\text{exacte}) - E_l(\text{mesurée}) = \Phi^* - \Phi_{\text{échantillon}} + \Phi_{\text{spectromètre}} \quad (2.43)$$

$$= \Phi^* + \Phi_{\text{contact}} \quad (2.44)$$

où Φ^* est l’énergie nécessaire pour amener l’électron du niveau du vide de l’échantillon au niveau du vide du spectromètre

$$\Phi_{\text{contact}} = \Phi_{\text{spectromètre}} - \Phi_{\text{échantillon}} \quad (2.45)$$

L’énergie de liaison mesurée diffère de l’énergie de liaison dans l’échantillon par des grandeurs dépendant de l’échantillon et des conditions expérimentales. Il est donc nécessaire d’opérer par calibrage interne. Les expérimentateurs se réfèrent fréquemment à la raie 1s du carbone de contamination, posée à 285,0 eV, mais cette valeur peut fluctuer selon le spectromètre, le support utilisé, *etc.* ; d’autres calibrages sont utilisés, tels que le dépôt d’un film mince d’or ou l’addition d’un composé inerte (hexatriacontane).

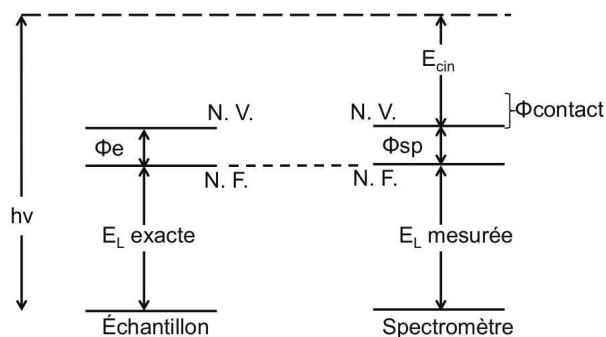


FIGURE 2.6 – Diagramme des niveaux d'énergie d'intérêt en XPS dans le cas d'un échantillon conducteur : NV représente le niveau du vide et NF le niveau de Fermi

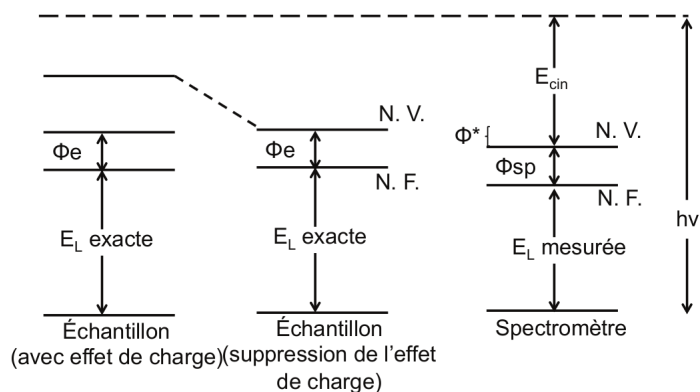


FIGURE 2.7 – Diagramme des niveaux d'énergie d'intérêt en XPS dans le cas d'un échantillon isolant : NV représente le niveau du vide et NF le niveau de Fermi

Le calibrage des échantillons isolants est donc un problème complexe dont on peut s'affranchir au mieux en effectuant des études comparatives avec des travaux réalisés selon la même systématique.

2.2.1.3 Pics de coeur

Le spectre de photoélectrons induits par rayons X se divise en deux régions : les pics de coeur et la bande de valence. Les pics de coeur correspondent à l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique ; ils émergent d'un fond continu résultant des collisions inélastiques subies par certains électrons au cours de leur trajet dans le solide. Le nombre de pics de coeur accessibles pour un élément donné est fonction de l'énergie excitatrice ; les sources généralement utilisées ($AlK\alpha$, $MgK\alpha$) permettent l'analyse d'au moins un pic de coeur pour tous les éléments à partir du lithium.

Dans la deuxième rangée du tableau périodique, qui renferme les atomes constitutifs des composés organiques (carbone, azote, oxygène, fluor), seul le niveau 1s se situe dans la région des pics de coeur. Les éléments de la rangée suivante, dont le soufre et le chlore, offrent quant à eux des possibilités plus étendues. Cependant, la raie 2p est de loin la plus étudiée ; elle apparaît en effet plus fine que son homologue

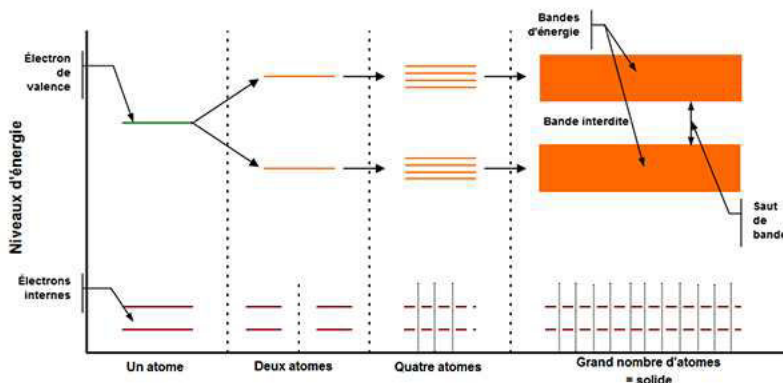


FIGURE 2.8 – Représentation des niveaux énergétiques dans l'atome et dans le solide

2s, et permet ainsi une analyse plus précise de l'énergie de liaison et une mise en évidence plus aisée de l'existence de différentes contributions.

À ce stade, il nous paraît intéressant de décrire brièvement les facteurs influençant la largeur de raie. On peut distinguer les facteurs liés à l'appareillage utilisé et ceux qui sont intrinsèques au processus de photoémission. Ainsi, la largeur finale du signal XPS peut dépendre de la largeur de la distribution en énergie des photons incidents. La raie excitatrice $K\alpha$ de l'aluminium présente des satellites $\alpha_{3,4}$ et β ; l'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner la raie $K\alpha_{1,2}$ et de diminuer sensiblement sa largeur naturelle. D'autre part, la largeur de raie résultant du processus de photoémission est reliée, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, au temps de vie de l'état ionisé :

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t} \quad (2.46)$$

Donc, plus la vacance électronique est instable (Δt petit), plus on observe un élargissement du signal. La photoionisation des couches électroniques de plus en plus profondes d'un atome conduit à des états ionisés dont le temps de vie devient de plus en plus court; il en résulte donc un élargissement graduel des raies. En conséquence, l'analyse XPS se révèle généralement la plus fructueuse pour le niveau de coeur le plus externe. Ainsi se justifie le choix de la raie 2p pour les éléments de la troisième rangée.

a) Déplacements chimiques

La principale information tirée de l'étude d'un pic de coeur est sa position sur l'échelle des énergies de liaison. La comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques. Ainsi, dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativités différentes, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome électroattracteur. Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie; l'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome électropositif est donc diminuée. Il apparaît sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement chimique vers les faibles énergies de liaison. Afin d'illustrer les déplacements chimiques, nous prendrons l'exemple des phosphates dont les spectres XPS ont été réalisés dans le cadre de ce travail de thèse :

- $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ et KH_2PO_4 , constitués de tétraèdres PO_4^{3-} isolés, qui diffèrent par la nature des contre-ions assurant la neutralité du système
- LiPO_3 et P_2O_5 , constitués de chaînes infinies de tétraèdres PO_4^- . LiPO_3 présente une structure de chaînes infinies parallèles, non connectées entre elles, et nécessite donc la présence d'un contre-ion afin d'assurer la neutralité du système, du fait de la présence d'espèces P-O^- . Au contraire, la structure P_2O_5 présente des chaînes infinies connectées entre elles, de sorte qu'il n'existe pas, dans l'état cristallin, de coordinence P-O^- .

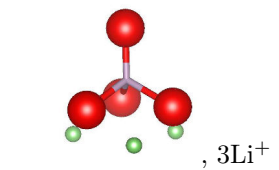
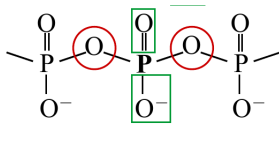
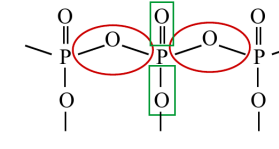
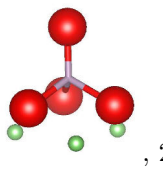
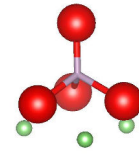
Influence de l'environnement dans la 1ère sphère de coordination		
Composé	E_L (P2p)	Type d'environnement
$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$	132,9–133,8	 , 3Li ⁺
LiPO_3	134,8–135,6	 , Li ⁺
P_2O_5	135,6–136,4	
Influence des contre-ions		
Composé	E_L (P2p)	Type d'environnement
KH_2PO_4	133,2–134,1	 , 2H ⁺ , K ⁺
$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$	132,9–133,8	 , 3Li ⁺

TABLE 2.1 – Données XPS expérimentales relatives à différents dérivés phosphates ; l'ensemble des données XPS a été mesuré dans le cadre de ce travail de thèse, à l'exception des données relatives à $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ [35]. Il est à noter que, du fait du couplage spin-orbite (cf. paragraphe 2.2.1.3), le pic associé à l'orbitale P2p est dédoublé en deux composantes, notées $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, de sorte que deux valeurs expérimentales sont reportées dans ce tableau.

L'observation des résultats XPS expérimentaux (cf. Tableau 2.1) permet de mettre en évidence l'influence de l'environnement, soit de la nature des atomes présents dans les premières sphères de coordination autour de l'atome de phosphore d'intérêt. En effet, si la confrontation des valeurs mesurées sur les composés $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, LiPO_3 et P_2O_5 renseigne sur l'influence de l'environnement chimique direct autour de l'atome de phosphore, la comparaison des valeurs associées aux structures KH_2PO_4 et $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ démontre l'influence de l'environnement au-delà de la première sphère de coordination. L'analyse de ces composés

permet de donner une juste idée de la sensibilité de la technique XPS, et justifie son emploi comme technique de choix dans le cadre d'analyses structurales.

On peut définir la différence d'énergie de liaison entre deux électrons, provenant d'un même type d'atome mais dans deux environnements chimiques non-équivalents notés (1) et (2), comme :

$$E_l = E_l(2) - E_l(1) \quad (2.47)$$

Cette différence d'énergie de liaison peut encore s'exprimer comme :

$$\Delta E_l = \Delta \epsilon_l + \Delta E_R + \Delta E_F \quad (2.48)$$

où :

- $\Delta \epsilon_l$ représente le déplacement chimique réel, qui correspond à la modification du potentiel ressenti par l'électron lors de la création d'une liaison chimique. L'électron considéré subit en premier lieu l'influence des électrons de valence. La charge uniforme ressentie par l'électron et due aux électrons de valence se trouve modifiée par la création de la liaison chimique. Par ailleurs, l'électron de coeur subit le potentiel créé par les atomes voisins.
- ΔE_R représente l'énergie liée à la relaxation des électrons voisins de l'électron éjecté, par suite du processus de photo-ionisation.
- ΔE_F représente la modification éventuelle du niveau de Fermi. Suivant le type de matériau analysé, la nature des atomes et leur concentration (à titre d'exemple, citons le principe du dopage des semi-conducteurs) sont susceptible d'influer sur la position du niveau de Fermi.

b) Couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite découle de l'interaction entre le champ magnétique créée par le mouvement orbital de l'électron (\vec{L}) et son aimantation intrinsèque, soit son spin (\vec{S}). Dans les systèmes multiélectroniques, ce couplage est à l'origine d'une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie. Ainsi, si l'on prend en compte le moment cinétique total \vec{J} , $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, le nombre quantique j associé est tel que :

$$|l - s| \geq j \geq l + s$$

avec l correspondant au nombre quantique secondaire et s représentant les deux valeurs possibles du spin de l'électron : $s = \pm \frac{1}{2}$. Ainsi et par exemple, dans le cas des orbitales $3p$ des atomes de phosphore, L étant égal à 1 :

$$j_1 = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \text{ et } j_2 = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

Ceci conduit, pour l'atome de phosphore, à une levée de dégénérescence, donc à un dédoublement de raie en deux composantes, notées $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$.

La dégénérescence des états j est donnée par l'expression $(2j + 1)$ et le rapport des dégénérescences ainsi

calculées donne l'intensité relative des raies dédoublées. Si l'on poursuit l'exemple de l'orbitale 2p du phosphore, pour laquelle les dégénérescences des états j_1 et j_2 valent respectivement 4 et 2, le ratio des intensités relatives des raies $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$ est alors de 2 : 1. La Figure 2.9 illustre le dédoublement de bandes engendré par le couplage spin-orbite, dans le cas du composé P_2O_5 .

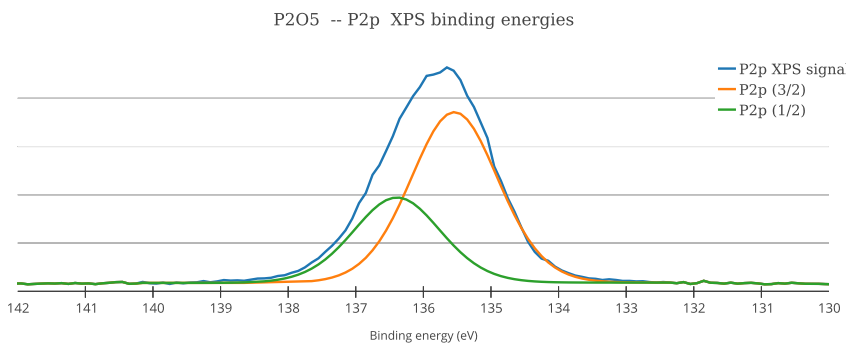


FIGURE 2.9 – Dédoublé du pic de coeur P2p induit par le couplage spin-orbite dans le cas du composé P_2O_5

c) Effets d'état final

Relaxation

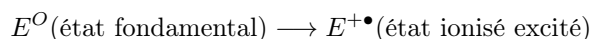
Si l'on suppose que le système ne réagit pas à la photoionisation, c'est-à-dire que l'énergie des niveaux électroniques n'est pas affectée par le départ d'un électron (concept des orbitales « gelées »), alors l'énergie de liaison du photoélectron correspond, au signe près, à l'énergie du niveau dont il provient, ϵ , calculée pour le composé neutre :

$$E_l = -\epsilon \quad (2.49)$$

Dans la réalité, l'état final « gelé » n'est pas le plus stable ; les niveaux électroniques se réarrangent vers un état final « relaxé ». Le phénomène est suffisamment rapide (10^{-16} secondes) pour que l'électron émis « récupère » l'énergie gagnée. La relaxation est donc prise en compte dans la mesure.

Raies additionnelles

Dans un processus de photoionisation, le pic primaire (généralement le plus intense) correspond au passage d'un état fondamental neutre à un état fondamental ionisé (qui bénéficie de l'intégralité de l'énergie de relaxation) :



Parmi les raies additionnelles les plus fréquemment rencontrées, on trouve les structures en multiplet et les raies « shake-up » ou « shake-off » liées aux phénomènes intrinsèques d'état final.

Structures en multiplet

Lorsque le système initial est à couche ouverte, plusieurs états finals existent, suite au couplage entre les électrons non appariés de valence et l'électron de coeur non apparié résultant de la photoémission.

Ainsi l'éjection d'un électron du niveau de coeur 3s de Co^{2+} possédant des électrons d non appariés, conduit à deux états finals d'énergies différentes, selon que le spin de l'électron célibataire de coeur est identique ou de signe opposé aux électrons de valence non appariés.

Satellites multiélectroniques

Lors du phénomène de photoionisation, des processus à deux électrons ont une certaine probabilité de se produire. Cela se traduit par l'apparition de pics satellites, à côté du pic principal, situés vers les faibles énergies cinétiques.

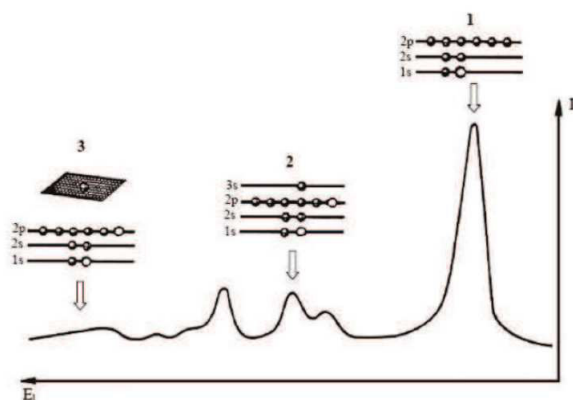


FIGURE 2.10 – Mécanisme d'apparition des raies satellites : 1) pic principal, 2, 3) raies satellites

d) Intensités

L'étude des intensités des pics de coeur ouvre la possibilité d'analyses quantitatives par spectroscopie de photoélectrons. Cette opération nécessite la prise en compte de nombreux facteurs, parmi lesquels figurent, de nouveau, des paramètres intrinsèques au composé étudié et d'autres dépendant du type d'appareillage utilisé.

Parmi les paramètres intrinsèques au matériau figure la section efficace σ , qui reflète la probabilité de photoémission. Cette grandeur, caractéristique d'un niveau donné dans un atome donné, a été déterminée théoriquement pour tous les éléments du tableau périodique [36]. Les valeurs de sections efficaces utilisées dans le cadre de ce travail sont reportées dans le tableau 2.2.

L'intensité du signal photoélectrique dépend également de l'épaisseur de la couche superficielle d'où peuvent s'échapper les électrons. Ce facteur est relié à la notion de *libre parcours moyen*, noté λ , qui définit la distance moyenne que peut parcourir le photoélectron dans la matière sans subir de choc inélastique. Généralement, on estime que plus de 95% des électrons contribuant aux pics du spectre - par opposition au fond continu - proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ . L'influence du libre parcours moyen sur l'intensité réside dans le fait qu'il dépend de l'énergie cinétique du photoélectron et en cela

Type d'atome	Orbitale	Section efficace
N	2s	0.0867
	2p(1/2)	0.0022
	2p(3/2)	0.0043
O	2s	0.1405
	2p(1/2)	0.0065
	2p(3/2)	0.0128
P	3s	0.1116
	3p(1/2)	0.0124
	3p(3/2)	0.0244

TABLE 2.2 – Sections efficaces de photoionisation [36] utilisées pour la modulation des DOS (correspondant à la raie d'émission de l'aluminium, Al $K\alpha$), par type d'orbitale, pour les atomes impliqués dans les structures étudiées

qu'il varie avec l'énergie cinétique [37]. Ceci implique que, pour un même composé, les niveaux de coeur les moins liés (E_{cin} élevée) sont mieux représentés sur le spectre que les niveaux plus profonds. De même, l'analyse des niveaux de coeur profonds (E_{cin} faible donc λ faible) est plus spécifique de l'extrême surface, alors que les spectres de valence sont relativement plus représentatifs de la masse du composé. Cependant, même dans les cas limites, la profondeur d'échappement maximale ne dépasse pas 100 Å, ce qui classe la spectroscopie de photoélectrons parmi les techniques de caractérisation de surface.

L'intervention d'un facteur β , qui rend compte du caractère anisotropique de la photoémission, et d'un facteur expérimental H dépendant du spectromètre utilisé, permet d'exprimer les rapports atomiques N_A/N_B de deux éléments en fonction des intensités de leurs raies I_A et I_B :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \times \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \times \left(\frac{E_{\text{cin}}(B)}{E_{\text{cin}}(A)} \right)^n \quad (2.50)$$

En pratique, cette formule repose sur la connaissance de la relation entre le libre parcours moyen et l'énergie cinétique, généralement approchée par une fonction ($\lambda = (E_{\text{cin}})^n$). La valeur de l'exposant n varie selon les auteurs entre 0,5 et 0,75 [38, 39].

Malgré ces approximations, l'utilisation de cette formule s'est révélée très fructueuse. Cependant, dans la mesure du possible, on préfère baser l'analyse quantitative sur les résultats obtenus pour des composés de stoechiométrie connue.

Il convient de noter que, dans le présent travail de thèse, aucune échelle en intensité n'a été conservée lors de la présentation des divers spectres, de coeur ou de valence.

2.2.1.4 Bandes de valence

Le déplacement chimique des niveaux électroniques de coeur n'est que la conséquence de modifications structurales affectant les électrons de valence, suivant l'environnement dans lequel se trouve l'atome. L'analyse des bandes de valence en XPS (énergies de liaison comprises entre 0 et 30 eV environ) permet d'approcher l'allure de la densité des états électroniques occupés du solide étudié.

Généralement, c'est la forme du spectre, plus que la position exacte des bandes, qui contient les informations les plus intéressantes. La procédure la plus courante consiste, lors de comparaisons (théorie-expérience par exemple), à ajuster les spectres par le premier maximum de la bande de valence.

Deux points méritent d'être signalés :

- les phénomènes de relaxation, de même que les effets multiélectroniques d'état final, sont moins importants que dans le cas des niveaux de coeur
- une véritable comparaison des spectres de valence expérimentaux avec les densités d'états théoriques nécessite une modulation par les sections efficaces de photoionisation, qui sont variables en fonction de la nature de l'atome et de l'orbitale considérée (cf. Tableau 2.2).

La prise en compte des sections efficaces de photoionisation est le plus souvent effectuée dans le cadre du modèle de Gelius [40]. Gelius a en effet montré qu'elles étaient proportionnelles au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde associées aux deux états, final (ionisé), et initial (neutre).

Moyennant certaines hypothèses, on peut exprimer la section efficace σ_j , associée à une orbitale moléculaire, comme une somme de termes purement atomiques σ_j^A :

$$\sigma_j = \sum_A \sigma_j^A \quad (2.51)$$

Sur la base du modèle LCAO, on peut exprimer :

$$\sigma_j = \sum_{A,s} P_{A,s}^j \sigma_{A,s} \quad (2.52)$$

où :

- $\sigma_{A,s}$ est la section efficace atomique de l'atome A de symétrie s ($s = 1s, 2s, 2p, \dots$)
- $P_{A,s}^j$ est la population exprimant la participation de l'orbitale de symétrie s concernant l'atome A dans l'orbitale moléculaire j

On peut étendre cette expression au cas d'un solide, pour une orbitale cristalline j définie en un point \vec{k} :

$$\sigma_j(\vec{k}) = \sum_{A,s} P_{A,s}^j(\vec{k}) \sigma_{A,s} \quad (2.53)$$

Finalement, le spectre de valence XPS peut être calculé comme la somme des DOS partiels exprimés par type d'atome A et d'orbitale o ($DOS_{A,o}$) modulés par les sections efficaces de photoionisation, variables selon l'atome A et l'orbitale o considérés ($\sigma_{A,o}$) :

$$DOS_{\text{total modulé}} = \sum_{A,o} \sigma_{A,o} \times DOS_{A,o}(E) \quad (2.54)$$

Un exemple intéressant d'analyse de DOS est l'étude de structures cristallines Li_xPO_y réalisée au cours de ce travail de thèse. Les systèmes à l'étude sont les suivants (cf. Figure 2.11) :

- γ - Li_3PO_4 , constitué de tétraèdres PO_4^{3-} isolés,
- $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, constitué de dimères phosphates $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, et

– LiPO_3 , constitué de chaînes de phosphate linéaires et infinies

L'organisation structurale de ces systèmes est telle que l'on peut distinguer deux types d'atomes d'oxygène, à savoir (i) des atomes dits *non-pontants*, de coordinence $\text{P}=\text{O}$ ou $\text{P}-\text{O}^-$ et (ii) des atomes dits *pontants*, assurant la liaison entre deux tétraèdres, dans une coordinence de type $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ (pour une analyse des atomes d'oxygène non-équivalents par type de structure, se reporter au tableau 2.3). Ainsi, la structure $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ est constituée exclusivement d'atomes d'oxygène non-pontants, tandis que les systèmes $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et LiPO_3 présentent les trois types de coordinence indiqués. De telles différences peuvent être repérées au travers de l'analyse des densités d'états, comme l'indique la comparaison des DOS présentés en Figure 2.12.

Structure	Atomes d'oxygène non-équivalents	Type	Charge de Bader
$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$	2	non-pontant	-1,60
$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	7	1 pontant 6 non-pontants	
LiPO_3	2	1 pontant 1 non-pontant	-1,55 -1,53

TABLE 2.3 – Nombre d'atomes d'oxygène non-équivalents et charge de Bader correspondante, pour chaque structure cristalline Li_xPO_y

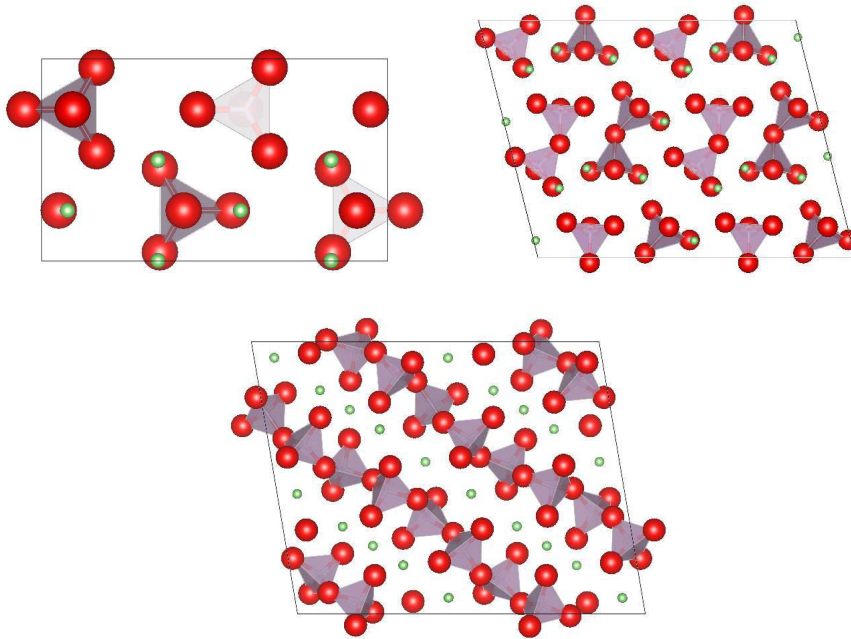


FIGURE 2.11 – Représentation des structures cristallines Li_xPO_y étudiées : (haut, gauche) $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ($Pmnb$), (haut, droit) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($P-1$), (bas) LiPO_3 ($P2/n$). Les atomes d'oxygène, de phosphore et de lithium sont respectivement représentés en rouge, mauve et vert.

Les densités d'états calculées peuvent être analysées de la façon suivante :

- une bande fine, localisée à -17eV , s'avère caractériser les orbitales de type $\text{O}2s$ associées aux atomes d'oxygène de type non-pontant. En réalité, il s'agit bien entendu des orbitales cristallines principalement développées sur les orbitales $2s$ des atomes d'oxygène. La comparaison des DOS projetés calculés

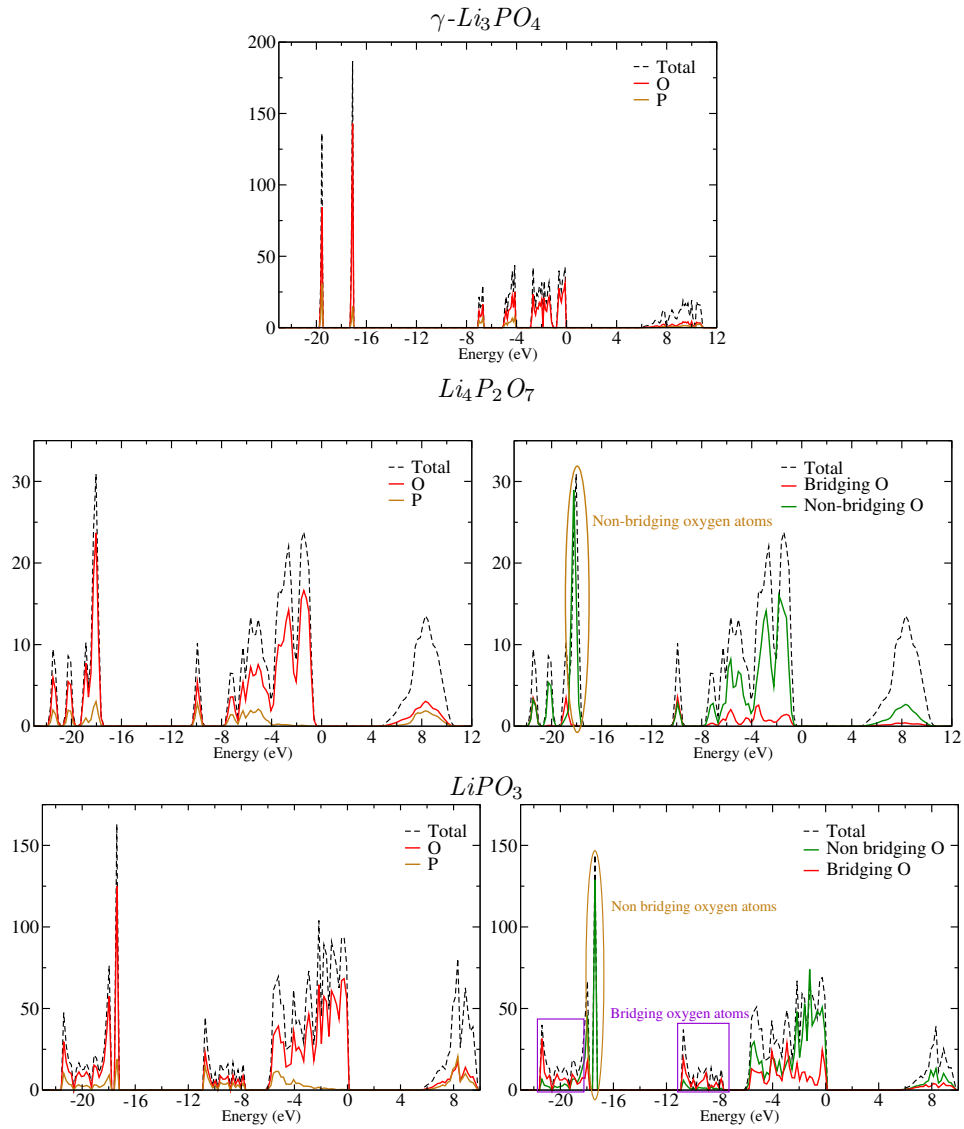


FIGURE 2.12 – DOS total (pointillés noirs) et DOS projeté pour les atomes d'oxygène (rouge) et de phosphore (orange) : (haut) $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, (centre) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, (bas) LiPO_3

pour les trois structures cristallines étudiées fait apparaître de façon systématique cette bande, tandis que ce type d'atomes est le seul commun aux trois systèmes, de sorte que cette bande apparaît comme la signature des atomes d'oxygène non-pontants.

- deux massifs, localisés entre -11 eV (-7 eV dans le cas du composé γ -Li₃PO₄) et -4 eV, correspondent à un mélange des orbitales O2p et P3p des atomes d'oxygène et de phosphore associé au caractère légèrement covalent des liaisons P–O.
- un dernier massif, qui s'étend entre -3 et 0 eV, caractérise exclusivement les orbitales O2p et correspond aux paires libres portées par les atomes d'oxygène.
- enfin, les DOS calculés font apparaître des gaps d'environ 5 à 6 eV, correspondant à des matériaux à caractère isolant.

2.2.2 Modélisation des pics de coeur : calcul des énergies de liaison des niveaux de coeur

En première approximation, le déplacement chimique des pics de coeur peut être corrélé à une analyse de population de Mülliken [41]. Cette analyse de la distribution de charges, caractéristique de l'état initial, permet d'aider à la dessomation et à l'interprétation des spectres XPS. En règle générale, l'augmentation de la charge négative portée par l'atome ionisé conduit à une diminution de son énergie de liaison. Bien qu'elle soit à considérer avec prudence - la corrélation entre la charge réelle calculée et le déplacement du pic de coeur étant essentiellement d'ordre empirique et de nombreux facteurs, notamment les effets d'état final, pouvant affecter cette corrélation - elle est une aide à l'interprétation qualitative des résultats XPS. Dans le formalisme théorique employé au cours de ce travail de thèse, nous n'avons eu accès qu'à l'analyse des charges de Bader, celle-ci s'avérant très peu sensible à l'environnement chimique de l'atome considéré (cf. Tableau 2.3), contrairement à une analyse de population de Mülliken. Dans ce cas, il n'est pas possible d'effectuer de corrélation entre la distribution des charges de Bader et le déplacement chimique, de sorte qu'il est nécessaire d'envisager le calcul des énergies de liaison des niveaux de coeur. Ce type de calcul, jusque là non réalisé au sein de l'équipe, implique le recours à des méthodes, dont les principes et approximations vont être à présent détaillés.

D'un point de vue expérimental, l'obtention des pics de coeur résulte de l'éjection d'un électron d'une orbitale de coeur, l'énergie cinétique acquise par cet électron renseignant alors sur l'énergie de liaison de l'orbitale dont il est issu. L'éjection de l'électron de coeur conduit à la création d'un ion, et il s'agit alors de procéder au calcul de la différence d'énergie $E_f(N-1) - E_i(N)$, entre l'état final f à $(N-1)$ électrons et l'état initial i à N électrons, correspondant à l'énergie de liaison E_L . Cette énergie peut être obtenue au travers de l'application de diverses méthodes, plus ou moins approchées, de la chimie quantique. Bien que ces méthodes ne puissent s'appliquer dans le cas de l'étude des systèmes périodiques qui nous intéressent, les paragraphes qui suivent décrivent sommairement les bases de ces approximations. Le cas de l'excitation d'un niveau électronique dans les systèmes périodiques sera ensuite présenté, au travers de la *méthode de l'état de transition de Slater-Janak*, employée dans ce travail de thèse.

2.2.2.1 Méthodes de calcul d'un ion

a) Théorème de Koopmans

L'approximation la plus simple à l'origine du théorème de Koopmans [42] suppose que les orbitales moléculaires calculées au niveau HF ne sont pas affectées par le phénomène d'ionisation. Ceci revient à négliger la relaxation électronique consécutive à l'éjection d'un électron. Cette approximation est dite *approximation des orbitales gelées* et constitue la méthode la plus rapide d'accès aux énergies d'ionisation d'une molécule ou d'un solide. Le théorème de Koopmans s'énonce de la façon suivante :

L'énergie d'une orbitale ϕ_i calculée dans le cadre de l'approximation monoélectronique est, en valeur absolue, égale à l'énergie d'ionisation de l'atome lorsqu'on expulse un électron de l'orbitale ϕ_i .

Soit :

$$E_l^i = PI_i = E^{HF}(M^+) - E^{HF}(M) = -\epsilon_i \quad (2.55)$$

où E_l^i est l'énergie de liaison de l'électron associé à l'orbitale ϕ_i , qui correspond encore à l'énergie d'ionisation de l'atome, notée PI_i , associée à l'éjection d'un électron de l'orbitale ϕ_i d'énergie ϵ_i . Par ailleurs, $E_F(M^+)$ représente l'énergie Hartree-Fock du matériau ionisé, $E_F(M)$ étant l'énergie Hartree-Fock du matériau dans son état fondamental. Enfin, ϵ_i représente l'énergie de l'orbitale ϕ_i calculée dans l'état fondamental.

Le théorème de Koopmans permet une estimation acceptable du potentiel d'ionisation associé à l'éjection d'un électron des couches de valence. La relaxation électronique, qui correspond à la variation de l'énergie de corrélation entre l'état initial et l'état final (ionisé), étant relativement faible, un calcul Hartree-Fock de l'état fondamental permet une bonne reproduction des bandes de valence XPS. À l'inverse, l'éjection d'un électron d'une orbitale de coeur implique une réorganisation non négligeable de la densité électronique, de sorte à minimiser l'énergie de l'état ainsi formé. De fait, négliger ce réarrangement revient à surestimer l'énergie de l'atome excité, $E_F(M^+)$. Rigoureusement, le théorème de Koopmans n'est donc valable que dans le cas de calculs théoriques menés à un niveau Hartree-Fock. Toutefois, par compensation d'erreurs, la surestimation de l'énergie de l'état ionisé peut être contrebalancée par la prise en compte de la corrélation électronique. La corrélation se trouve effectivement sous-estimée dans le cas de l'atome excité formé, ce qui vient compenser la surestimation de son énergie dans l'approximation de Koopmans. Ces affirmations sont aussi, en toute rigueur, exactes dans le formalisme de la DFT. Néanmoins l'utilisation de potentiels d'échange-corrélation plus ou moins exacts rend les énergies calculées approximatives et souvent les énergies orbitales sont très différentes des énergies d'ionisation correspondantes [43]. Dans le cas de l'utilisation de méthodes *ab initio*, l'écart aux valeurs expérimentales par application du théorème de Koopmans au calcul des énergies d'ionisation conduit à des erreurs pouvant aller jusqu'à 2.8 eV [44], dues à une sous-estimation (cas de la DFT) ou à une surestimation (cas des méthodes *ab initio*) de l'énergie de l'atome excité : le degré de réorganisation électronique n'étant pas identique entre ces deux niveaux calculatoires, à corrélation électronique suffisante, l'énergie d'ionisation estimée n'est plus exactement cohérente avec les valeurs expérimentales.

Une meilleure estimation des énergies d'ionisation peut être atteinte par l'emploi de processus Δ SCF, tels que succinctement décrits dans le paragraphe suivant.

b) Méthodes Δ SCF

Les méthodes Δ SCF sont des approches non-corrélées permettant la prise en compte des effets de relaxation du cortège électronique. L'énergie d'ionisation, de nouveau évaluée au travers de calculs menés à un niveau Hartree-Fock, est atteinte par une procédure itérative SCF. Contrairement à l'approximation de Koopmans, les procédures Δ SCF cherchent à atteindre une description cohérente de l'état excité de coeur, au travers d'une juste représentation de l'écrantage de la charge, portée par l'orbitale de coeur, par les électrons du cortège électronique.

Dans le cas d'un système à couches électroniques complètes, dit *closed-shell*, chaque électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires électroniques, en plus de l'électron de spin opposé occupant la même orbitale moléculaire. Les orbitales moléculaires des électrons de spins α et β sont donc, deux à deux, dans un environnement identique, de sorte que l'on peut *a priori* leur attribuer les mêmes coefficients. C'est le principe de la méthode dite « Restricted Hartree-Fock » (RHF). Les ions générés possèdent quant à eux des couches électroniques incomplètes, donc des couches ouvertes. Dans ce cas, les électrons de spins α et β ne sont plus soumis à des répulsions identiques, puisqu'ils ne ressentent pas les effets d'un même nombre d'électrons de chaque spin. Ainsi, le principe de la méthode UHF (« Unrestricted Hartree-Fock ») repose sur une optimisation indépendante des coefficients orbitales associés aux électrons de spins α et β . La fonction d'onde UHF n'est alors plus une fonction propre de l'opérateur de spin S^2 . L'emploi de la méthode ROHF (« Restricted Open-shell Hartree-Fock ») constitue une solution possible à cet écueil : les orbitales moléculaires étant développées sur une base d'orbitales atomiques, l'orbitale moléculaire correspondant à l'orbitale atomique de coeur concernée est identifiée et la population de la spin-orbitale correspondante est fixée à 0, à chacun des cycles SCF, pour le calcul de la matrice densité. De façon formelle, l'énergie d'ionisation est donnée par la relation :

$$E_L = E_f(N - 1) - E_i(N) \quad (2.56)$$

où l'énergie totale est fonction du nombre d'occupation n_i des spin-orbitales ϕ_i , tel que :

$$E = E(n_1, n_2, n_3, n_4, \dots, n_x) \quad (2.57)$$

L'énergie d'ionisation E_I peut donc encore s'exprimer comme :

$$E_L = E(0, 1, 1, 1, \dots, 1) - E(1, 1, 1, 1, \dots, 1) \quad (2.58)$$

où $n_i = 0$ symbolise la lacune dans la spin-orbitale de coeur considérée.

Une représentation schématique des configurations électroniques considérées dans chacune de ces méthodes est présentée en Figure 2.13.

Enfin, le développement de la DFT a vu implémenter des procédures de calculs permettant l'accès aux énergies d'ionisation des niveaux de coeur. Ces approches permettent d'inclure l'effet de la corrélation électronique, sur l'état fondamental comme sur l'état excité. De ce type de méthodes découle le modèle de calcul des énergies d'ionisation en couches internes employé dans ce travail. Le paragraphe qui suit présente la méthode de calcul employée sur les systèmes périodiques, qui fait appel au formalisme Δ KS.

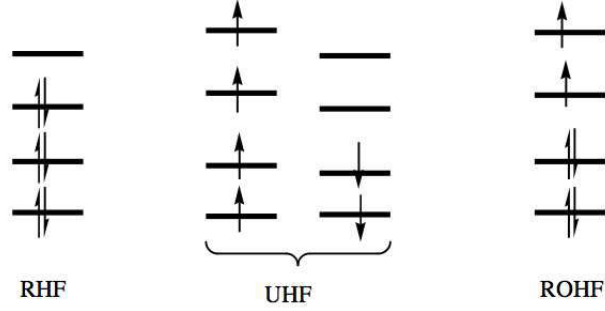


FIGURE 2.13 – Représentation des configurations électroniques considérées dans le cadre de l'application des méthodes RHF, UHF et ROHF

c) Formalisme Δ KS appliqué à l'étude de systèmes périodiques : modèle de l'état de transition de Slater-Janak

Le calcul des énergies de liaison est une option implémentée dans le code de calculs périodiques VASP (« Vienna Ab-initio Simulation Package »). Deux approches peuvent être envisagées, selon que l'on tient compte ou non de la relaxation électronique par suite du départ d'un électron de coeur. Lorsque la relaxation est autorisée, les électrons se réorganisent de façon à écranter la charge apparue après éjection de l'électron de coeur. Les effets associés à ces phénomènes de relaxation sont généralement désignés comme « final-state effects ». L'obtention, avec une bonne précision, des énergies de liaison théoriques, passe par la prise en compte d'un certain nombre de paramètres, les effets majeurs et primordiaux demeurant les effets « initial-state » et « final-state ». Les calculs d'énergies de liaison sont cependant coûteux en temps et nécessitent bien souvent le recours à des approximations, l'une des plus employées étant connue sous le nom de « méthode de l'état de transition de Slater-Janak », qui inclue les deux effets évoqués. Ce modèle de calcul des énergies de liaison est basé sur l'emploi du théorème de Janak [45], qui consiste en une extension de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i(n_i) \quad (2.59)$$

où n_i et E désignent respectivement l'occupation du niveau i ($0 \leq n_i \leq 1$) et l'énergie totale. L'intégration de cette équation permet de postuler que la valeur propre ϵ_i calculée dépend de l'occupation n_i du niveau de coeur i :

$$E_{N-1} - E_N = \int_1^0 \epsilon_i(n_i) dn_i = BE \quad (2.60)$$

la différence d'énergie entre l'état N et l'état $N - 1$ correspondant à l'énergie de liaison, notée BE pour « binding energy ». Or, en supposant que ϵ_i varie linéairement avec le nombre d'occupation n_i du niveau de coeur i , l'intégration numérique conduit approximativement à la valeur calculée au point milieu, $\epsilon_i(1/2)$, de sorte que :

$$BE = E_{N-1} - E_N \approx \epsilon_i(1/2) \approx \epsilon_i(1) + \frac{1}{2}(\epsilon_i(0) - \epsilon_i(1)) \quad (2.61)$$

L'application de cette approximation, qui réduit le calcul de l'intégrale à un unique calcul de valeur propre au point milieu, permet de réduire considérablement le temps de calcul. Par ailleurs, la dernière égalité de l'équation 2.61 permet de décomposer les contributions « initial-state » ($\epsilon_i(1)$) et « final-state » ($\epsilon_i(0)$) et démontre par la même la prise en compte de ces deux effets majeurs dans le calcul de l'énergie de liaison.

L'ensemble des études théoriques publiées à ce jour et faisant appel au théorème de Slater-Janak pour le calcul de l'énergie d'ionisation de systèmes périodiques traitent de problèmes de surface et d'interfaces [46–49] ou de systèmes métalliques et d'alliages [50–52]. Les systèmes étudiés dans ce travail sont des matériaux pris en phase « bulk » et dont le comportement électronique est isolant. De tels composés n'ont donc jamais, à notre connaissance, été étudiés théoriquement par le biais de calculs d'énergies de liaison en couches internes. Il est donc primordial de tester la validité du théorème de Slater-Janak, soit la linéarité de la courbe $\epsilon_i = f(n_i)$, avant toute application du modèle de l'état de transition. Pour ce faire, nous avons réalisé des séries de calculs sur certains de nos systèmes.

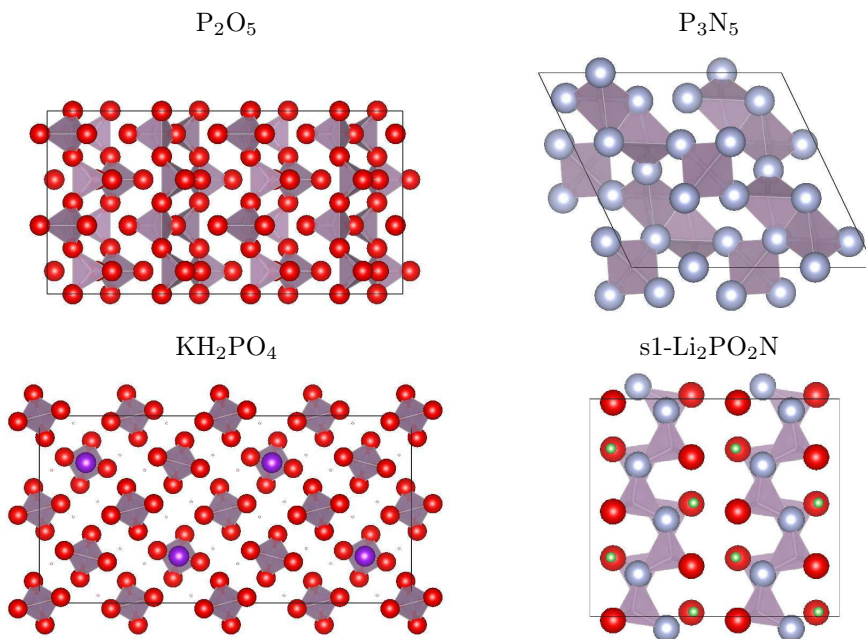


FIGURE 2.14 – Représentation des structures pour lesquelles la validité du théorème de Slater-Janak a été vérifiée

Précisément, nous avons calculé la valeur de ϵ_i en faisant varier le nombre d'occupation n_i pour l'ensemble des niveaux de coeur d'intérêt des composés suivants (cf. Figure 2.14) :

- les composés de référence pour le calcul des énergies de liaison, à savoir P_2O_5 , P_3N_5 et KH_2PO_4 ;
- un composé de type Li_xPO_y , *i.e.* $\gamma-Li_3PO_4$
- un composé de type $Li_xPO_yN_z$, *i.e.* $s1-Li_2PO_2N$

Pour chacun de ces systèmes, les pics de coeur P2p, N1s et O1s ont été calculés, en faisant varier l'occupation de l'orbitale (n_i) de 0 à 1 par pas de 0,1. Nous avons choisi, pour une question de compromis entre taille du système et coût calculatoire, les systèmes $s1-Li_2PO_2N$ et Li_3PO_4 pour représenter respectivement

les composés de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ et Li_xPO_y (cf. Tableau 2.7 pour les tailles des supermailles utilisées pour les calculs). Du fait des similarités structurales et électroniques entre les différents composés étudiés, il est raisonnable de considérer que les conclusions relatives à la validité du théorème de Slater-Janak pourront être transposées à l'ensemble des systèmes étudiés dans cette étude. Les figures 2.16 et 2.15 reportent les courbes $\epsilon_i = f(n_i)$ obtenues (i) pour P_2O_5 dans le cas des orbitales P2p et O1s, (ii) pour s1- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ dans le cas des orbitales N1s, O1s et P2p. Ces figures font également apparaître, sous la forme d'une ligne horizontale rouge, les valeurs obtenues par intégration numérique de l'équation 3.2 par la méthode de Simpson, pour comparaison avec la valeur propre calculée au point milieu. Ces valeurs sont également reportées, à titre indicatif, dans le Tableau 2.5.

L'observation des figures 2.16 et 2.15 met en évidence la linéarité des courbes $\epsilon_i = f(\eta_i)$ dans le cas des niveaux de coeur 1s des atomes d'oxygène et d'azote. Les niveaux 2p des atomes de phosphore présentent quant à eux un écart à la linéarité aux valeurs extrêmes de η_i , cependant qu'il existe toujours un domaine de valeurs de η_i sur lequel la courbe $\epsilon_i = f(\eta_i)$ possède un comportement linéaire. Les orbitales 1s, au contraire des orbitales 2p, ne peuvent conduire à des levées de dégénérescence accidentelles, qui pourraient partiellement expliquer les résultats obtenus aux valeurs limites.

Du fait des similarités électroniques existant entre les systèmes étudiés, les observations relevées sur les composés s1- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ et P_2O_5 s'avèrent représentatives des résultats observés sur les composés testés et l'on peut raisonnablement supposer que ces résultats sont généralisables à l'ensemble des structures $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ et Li_xPO_y étudiées. Par ailleurs, le tableau 3.1 reporte les valeurs de déviation à la linéarité, D , calculées suivant les équations proposées par Göransson *et al.* [52]. D s'exprime comme :

$$D = \frac{\Delta}{|\alpha|} \quad (2.62)$$

avec :

$$\Delta = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=0}^n [\epsilon(x_i)^{interpol} - \epsilon(x_i)^{calc}]^2} \quad (2.63)$$

la norme des résidus, $\epsilon(x_i)^{interpol}$ correspondant à la valeur propre interpolée et $\epsilon(x_i)^{calc}$ à la valeur propre donnée par le calcul quantique ; n correspond par ailleurs au nombre de points calculés, tandis que α représente la pente de la courbe $\epsilon_i = f(n_i)$, calculée comme suit :

$$\alpha = \frac{y(0) - y(1)}{x(0) - x(1)} \quad (2.64)$$

L'équation 2.62 permet une comparaison entre les valeurs de D obtenues sur les différents types d'orbitales de coeur considérés.

Il est à noter que, du fait de la non-linéarité des courbes associées aux pics de coeur P2p sur l'intégralité du domaine $\eta_i = 0$ à 1, le calcul du paramètre α n'a pas de sens, de sorte que le tableau 3.1 ne reporte que les calculs associées aux niveaux de coeur N1s et O1s.

L'analyse de ces courbes va dans le sens des observations relevées par Göransson *et al.* [52], à savoir que :
 – plus l'orbitale de coeur considérée est profonde en énergie, plus la fonction $\epsilon_i = f(n_i)$ possède un comportement linéaire. Pour les niveaux de coeur qui nous concernent, la linéarité est avérée pour le

Système	Orbitale	Pente		Δ	D
		Interpolated α	α		
P ₂ O ₅	O1s	-66,26	-65,59	0,211	0,003
P ₃ N ₅	N1s	-58,41	- 58,06	0,101	0,002
γ -Li ₃ PO ₄	O1s	-64,25	-63,52	0,382	0,006
Li ₂ PO ₂ N	O1s	-63,33	-63,51	0,317	0,005
	N1s	-57,95	-57,35	0,173	0,003

 TABLE 2.4 – Évaluation de la déviation à la linéarité (D) par application du théorème de Slater-Janak aux matériaux Li_xPO_y et Li_xPO_yN_z

Système	Orbitale	$\epsilon_i(1/2)$	Intégration numérique (équation 3.2)
s1-Li ₂ PO ₂ N	O1s	-536,06	-534,83
	N1s	-402,20	-401,39
	P2p	-131,64	-133,52
P ₂ O ₅	O1s	-536,76	-536,30
	P2p	-133,82	-145,7

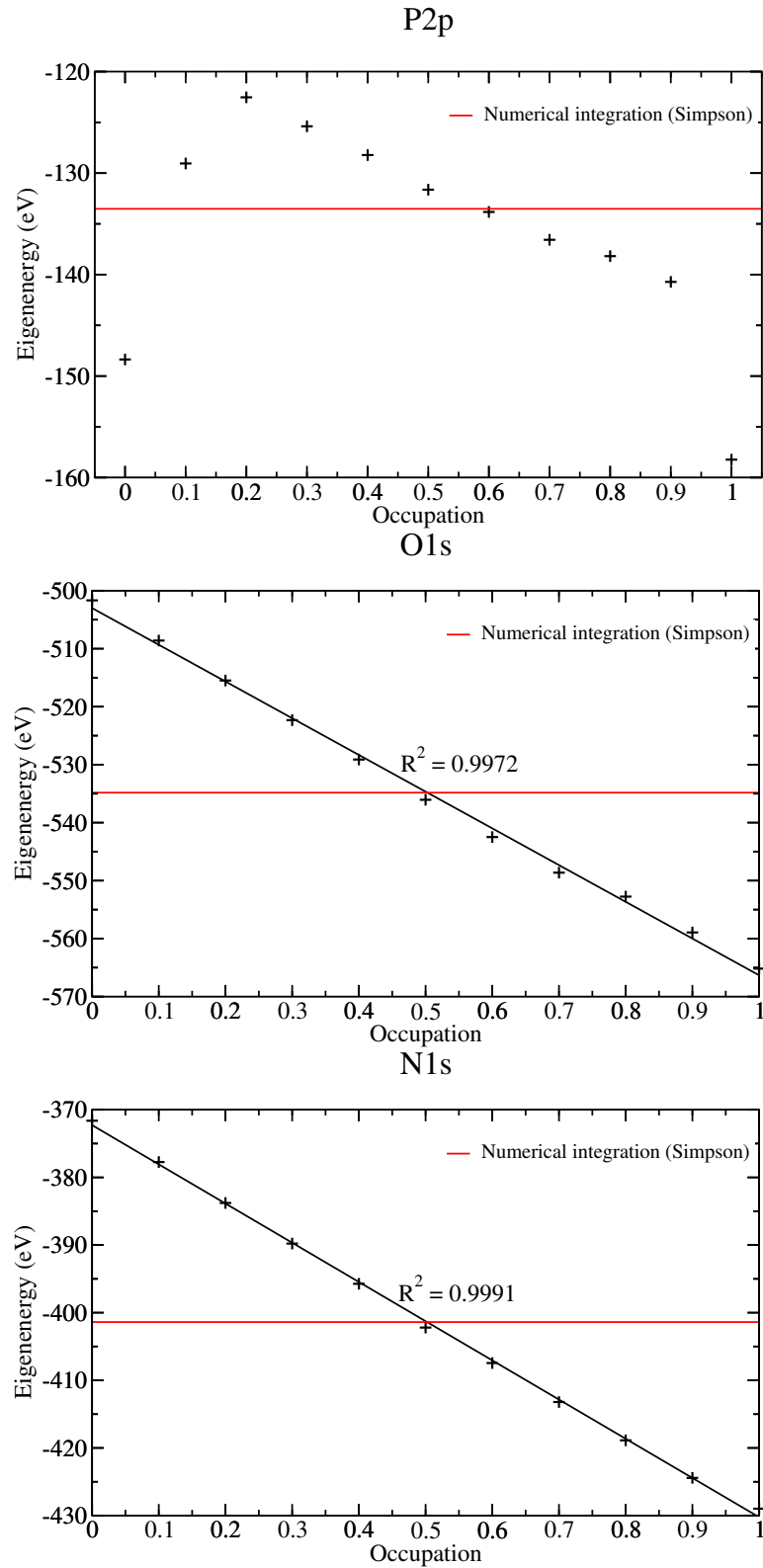
 TABLE 2.5 – Comparaison entre l'intégration numérique (équation 3.2) évaluée par la méthode de Simpson et le calcul de l'intégrale au point milieu ($\epsilon_i(1/2)$)

cas des énergies de liaison N1s et O1s, profondes en énergie, tandis que des écarts importants à la linéarité sont observés, aux points extrêmes, dans le cas des orbitales P2p. Dans ce dernier cas, le fait d'estimer l'énergie de liaison au travers du seul calcul de la valeur au point milieu de l'intégrale, $\epsilon_i(1/2)$, entraîne une erreur non-négligeable. Au vu de la taille des systèmes considérés et du coût calculatoire engendré par le calcul des pics de coeur, nous avons cependant choisi d'adopter le modèle de l'état de transition de Slater-Janak, en considérant les données des énergies de liaison P2p d'un point de vue exclusivement qualitatif, en considérant les énergies calculées d'un point de vue relatif et non absolu.

- le théorème de Slater-Janak, *a priori* plus adapté aux composés possédant un comportement métallique, s'avère ici d'autant plus valide que le gap est faible. La plus faible déviation à la linéarité, observée dans nos tests sur le composé s1-Li₂PO₂N, peut s'expliquer par l'ajout de niveaux électroniques dans le gap induit par le dopage à l'azote. Cette observation est *a priori* d'autant plus vraie que le composé en question, s1-Li₂PO₂N, est, de toutes les structures Li_xPO_yN_z étudiées au cours du présent travail, le composé dans lequel le taux d'azote est le plus élevé. Or, Göransson *et al.* ont montré sur leurs alliages l'influence de la concentration de l'élément considéré. Plus la concentration est élevée, plus la déviation à la linéarité de l'expression $\epsilon_i = f(n_i)$ est grande.

2.2.2.2 Évaluation des énergies de liaison et confrontation expérience/théorie

L'évaluation théorique de l'énergie de liaison BE passe par l'envoi d'un demi-électron de coeur occupant l'orbitale i dans la bande de conduction, de sorte à mimer l'éjection de ce demi-électron à l'infini. Or, les énergies de liaison obtenues expérimentalement sont données par référence au niveau de Fermi. L'énergie de liaison évaluée expérimentalement et l'énergie ϵ_i de l'orbitale i considérée calculée théoriquement n'emploient ainsi pas la même référence, la différence d'énergie entre ces deux quantités correspondant au travail d'extraction du matériau étudié. L'évaluation du travail d'extraction étant non-triviale dans le cas de composés en phase « bulk », une solution consiste à comparer le déplacement de l'énergie de liaison

FIGURE 2.15 – Variation de l'énergie orbitale ϵ_i en fonction de l'occupation n_i dans s1-Li₂PO₂N

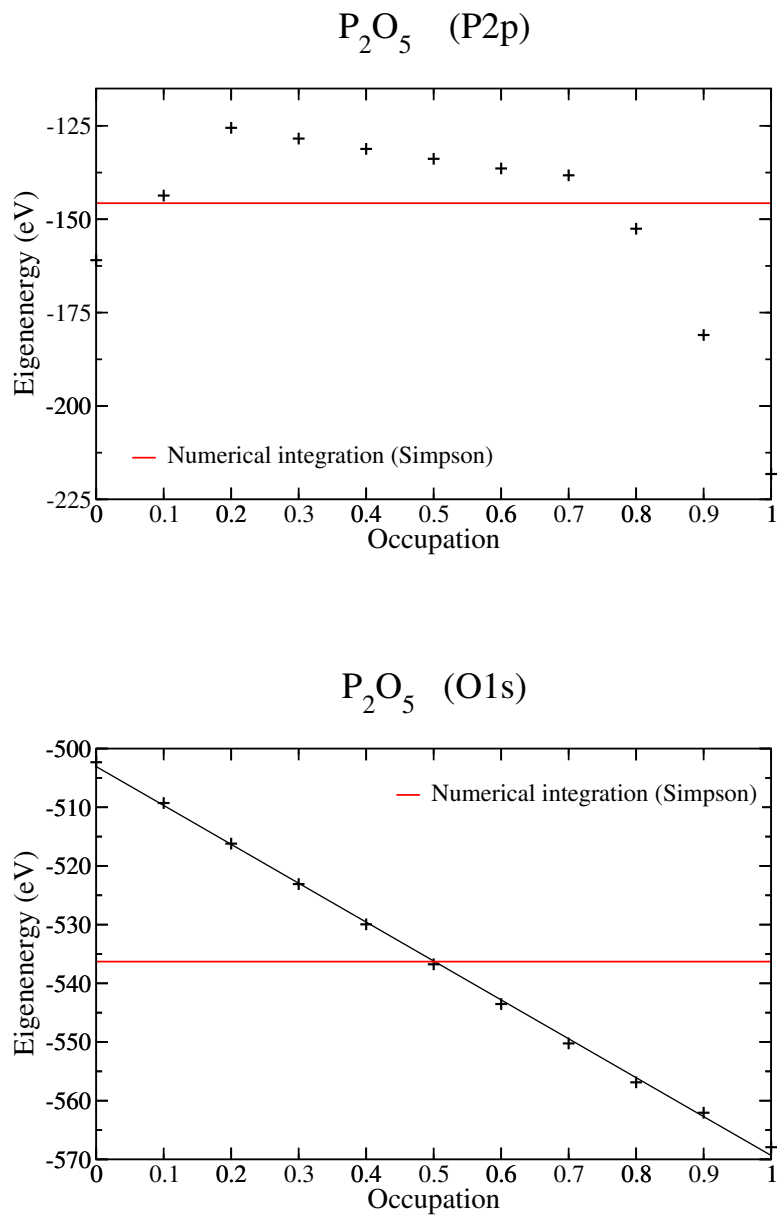


FIGURE 2.16 – Variation de l'énergie orbitale ϵ_i en fonction de l'occupation n_i dans P_2O_5

du niveau de coeur i dans le matériau d'intérêt par rapport à l'énergie de liaison du niveau de coeur i dans un matériau pris pour référence. La différence d'énergie ainsi obtenue est usuellement appelée « core level shift » (CLS) [50–52] et s'exprime comme :

$$CLS_i = \epsilon_i^{mat.} - \epsilon_i^{ref.} \quad (2.65)$$

Cette différence d'énergie permet alors de s'affranchir du problème de référence, le travail d'extraction, ou travail de sortie, du matériau étudié variant peu dans le cas de composés isolants. Notons par ailleurs que la considération d'une différence énergétique entre deux grandeurs calculées permet de réduire l'erreur calculatoire imputable aux méthodes théoriques dans lesquelles l'échange-corrélation est approximé.

Dans un but de comparaison directe expérience/théorie, nous avons fait le choix de recaler le déplacement énergétique calculé suivant l'équation 2.65 sur la valeur de l'énergie de liaison mesurée expérimentalement pour le matériau de référence (que l'on notera $BE_{i,exp}^{ref}$), ce qui revient à appliquer l'expression suivante :

$$E_{i,corr}^{mat} = BE_{i,exp}^{ref} + (\epsilon_{i,calc}^{mat} - \epsilon_{i,calc}^{ref}) \quad (2.66)$$

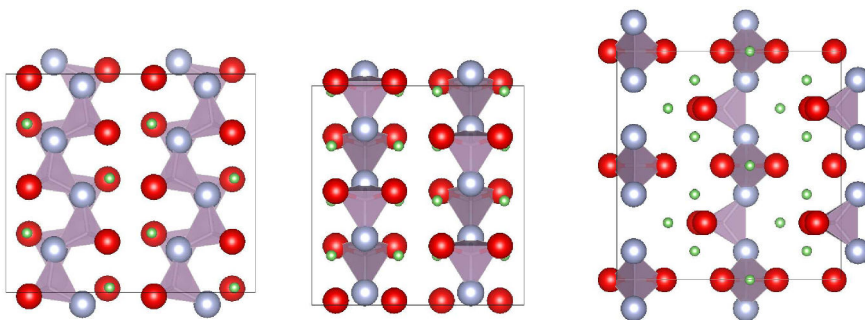
Le choix des matériaux pris pour références, en principe arbitraire dans le cadre de l'évaluation d'un shift (CLS), doit ici privilégier des composés structurellement et électroniquement proches des matériaux d'intérêt. En effet, la spectroscopie XPS étant une technique d'analyse structurale performante, elle est sensible aux variations de degré d'oxydation, d'électronégativité ou encore de charge partielle portés par les atomes d'un matériau. Au-delà même du problème de l'annulation du travail de sortie, le choix de matériaux de référence adéquats doit être ici d'autant plus judicieux que l'on cherche à recaler le shift calculé relativement à une valeur expérimentale. Il convient donc de choisir soigneusement des références adaptées à chacun des types d'atomes et d'arrangement observés. Sur la base des analyses XPS réalisées notamment par Benoît Fleutot [35] sur des composés de type $Li_xPO_yN_z$, nous avons fait le choix des composés de référence suivants (cf. Figure 2.14) :

- P_2O_5 : pour l'évaluation des énergies de liaison O1s et P2p des atomes d'oxygène et de phosphore en environnement P–O–P ;
- P_3N_5 : pour les énergies de liaison N1s et P2p respectivement associées aux atomes d'azote de type divalent (P–N=P) et aux atomes de phosphore en environnement P–N–P ;
- KH_2PO_4 : pour le cas particulier des énergies de liaison P2p et O1s des atomes de phosphore et d'oxygène en environnement PO_4^{3-}

Dans le cas des énergies de liaison P2p, le couplage spin-orbite induit un dédoublement de bandes en $2p(3/2)$ et $2p(1/2)$, comme rappelé précédemment. Nos calculs ne tenant pas compte de ce couplage, nous nous sommes comparés à la gamme énergétique comprise entre l'énergie associée à la composante $3/2$ et l'énergie de la composante $1/2$, ces deux bandes étant séparées d'environ 1 eV.

Dans le but de bien démontrer l'importance du choix de la référence, nous prendrons pour exemple le cas du calcul des pics de coeur P2p sur des composés de type Li_xPO_y et $Li_xPO_yN_z$. Les structures étudiées ont été choisies, dans cet exemple, pour l'analogie directe qu'il est possible de réaliser avec les analyses XPS expérimentales réalisées par Benoît Fleutot [35] sur des composés $Li_xPO_yN_z$ de différentes compositions chimiques. Les structures présentées sont les suivantes :

- γ -Li₃PO₄, constitué de tétraèdres PO₄³⁻ isolés, et LiPO₃, constitué de chaînes infinies de tétraèdres, dont les structures peuvent être assimilées au composé labellisé « LiPON-0 », qui n'est autre qu'un verre amorphe de composition Li_{4,43}PO_{4,35}. En effet, dans le cas de matériaux Li_xPO_yN_z, les pics de coeur P2p peuvent être dessommés en deux composantes, à savoir :
 - une composante associée aux atomes de phosphore dans un environnement de tétraèdre isolé, PO₄³⁻ (133,4–134,4 eV)
 - une composante associée aux atomes de phosphore dans un environnement de chaîne, P–O–P, située à plus hautes énergies de liaison (134,2–135,2 eV).
- s1, s2 et s3-Li₂PO₂N, trois structures présentant des chaînes infinies de tétraèdres PO₂N₂, proposées par Du *et al.* [53] comme systèmes Li_xPO_yN_z potentiels, de composition chimique originale (cf. Figure 3.4). Ces systèmes, qui diffèrent entre eux par l'orientation des chaînes à l'intérieur de la maille, peuvent être comparés au composé « LiPON-40 », de composition chimique Li_{3,25}PO_{3,00}N_{1,00}


 FIGURE 2.17 – Structures s1, s2 et s3-Li₂PO₂N (de gauche à droite) [53]

Le tableau 2.6 reporte les valeurs propres calculées, en valeur absolue, en regard des valeurs expérimentales correspondant, suivant le système, aux valeurs XPS obtenues sur les composés « LiPON-0 » ou « LiPON-40 ». Les valeurs expérimentales mettent en évidence le déplacement chimique qui se produit sous l'effet de la substitution des atomes d'oxygène par des atomes d'azote, en même temps qu'un déplacement chimique suivant l'organisation structurale initiale dans la structure Li_xPO_y (PO₄³⁻ ou P–O–P). L'observation des valeurs propres calculées démontre que le calcul reproduit la position relative des pics de coeur associés aux différents environnements dans la première sphère de coordination autour de l'atome de phosphore étudié. La méthode de calcul employée s'avère donc adaptée à reproduire la position relative des pics associés à ces trois types de structures, les uns par rapport aux autres.

	$-\epsilon_i$	Exp.
γ -Li ₃ PO ₄	132,5	132,9–133,8
LiPO ₃	134,1	134,8–135,6
s1-Li ₂ PO ₂ N	131,6	132,8–133,8
s2-Li ₂ PO ₂ N	131,6	132,8–133,8
s3-Li ₂ PO ₂ N	132,7	132,8–133,8

 TABLE 2.6 – Valeurs propres (ϵ_i) calculées, en valeur absolue, pour les pics de coeur P2p, comparées aux valeurs expérimentales

La méthode de calcul suivie pour la détermination des énergies de liaison fait intervenir un matériau de référence, lequel est d'importance, comme le démontre la Figure 2.18. Dans cette figure, les calculs

d'énergie de liaison ont été réalisés : 1) en prenant une référence commune pour les deux composés Li_xPO_y à l'étude ; deux références ont ainsi été envisagées, à savoir P_2O_5 et KH_2PO_4 , 2) en faisant varier la référence comme indiqué ci-avant, suivant l'environnement observé autour de l'atome à exciter.

Les résultats présentés en Figure 2.18 mettent en évidence la nécessité d'adapter le matériau de référence en fonction de l'environnement ciblé. En effet, seule l'utilisation de références multiples, dépendant de l'environnement, conduit à la conservation des positions relatives des pics de coeur, dont la prédiction, au travers des valeurs propres calculées, donnait un bon accord avec les mesures expérimentales.

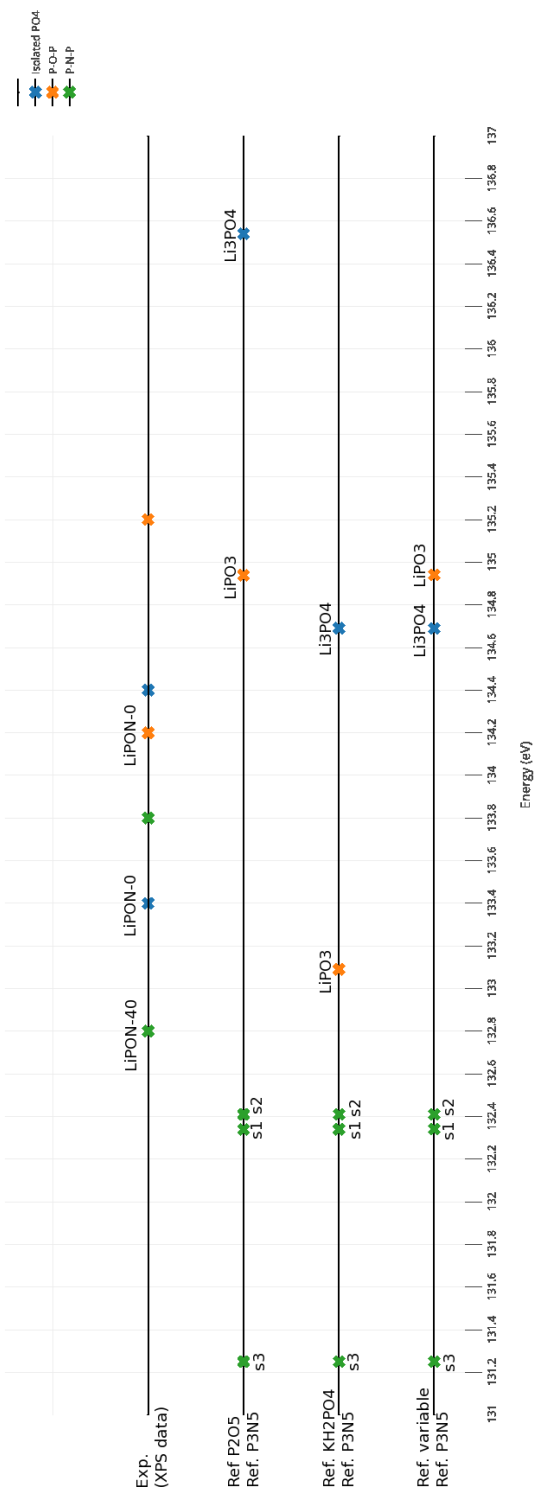


FIGURE 2.18 – Influence du choix du composé de référence pour le calcul des énergies de liaison P2p

Enfin, un dernier point important concerne la nécessité de réaliser les calculs d'énergies de liaison sur une supermaille du composé d'intérêt. En effet, la prise en compte de l'effet final à la suite de l'éjection de l'électron de coeur impose que l'on autorise la relaxation électronique dans une certaine sphère autour de l'atome considéré, le rayon de cette sphère restant à déterminer pour que soit assurée la convergence des valeurs propres calculées. Le rayon de cette sphère détermine par suite la taille de la supermaille à considérer pour le calcul des énergies de liaison des niveaux de coeur. La détermination du rayon minimal à prendre en compte pour assurer la convergence de l'énergie a été réalisé sur le système de référence P_2O_5 , les résultats des calculs se trouvant présentés en Figure 2.19. L'analyse de cette courbe, en gardant à l'esprit la précision des calculs d'énergies de liaison, estimée à 200-300 meV par Lizzit *et al.* [48] (NB : cette précision sera considérée, dans la présentation des résultats au chapitre 3 suivant, comme valable dans le cas des calculs de pics de coeur O1s et N1s, pour lesquels le théorème de Slater-Janak peut être appliqué.). Il apparaît ainsi que la convergence des valeurs propres calculées est assurée pour un rayon de coupure d'environ 4 Å autour de l'atome d'intérêt.

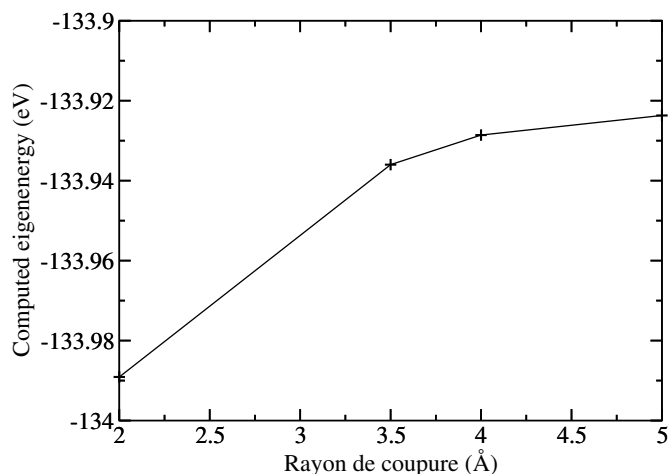


FIGURE 2.19 – Influence du rayon de coupure (Å) sur la convergence des valeurs propres calculées (exemple du système P_2O_5)

La taille des supermailles a été choisie, pour chacun des systèmes étudiés au cours de ce travail de thèse, de sorte à assurer la représentativité de l'environnement dans un rayon de 4 Å autour de l'atome considéré. Le tableau 2.7 reprend, pour une partie des systèmes étudiés, la taille de la maille élémentaire et de la supermaille considérée pour le calcul des énergies de liaison des niveaux de coeur.

Système	Paramètres de maille (Å)	Dimensions de la supermaille (Å)
γ -Li ₃ PO ₄	$a = 6.111$ $b = 10.461$ $c = 4.921$	2×1×2
Li ₄ P ₂ O ₇	$a = 8.561$ $b = 7.110$ $c = 5.185$	2×2×2
LiPO ₃	$a = 13.074$ $b = 5.407$ $c = 16.452$	1×2×1
s1-Li ₂ PO ₂ N	$a = 5.35$ $b = 4.68$ $c = 9.16$	2×2×1
s2-Li ₂ PO ₂ N	$a = 5.35$ $b = 9.08$ $c = 4.68$	2×1×2
s3-Li ₂ PO ₂ N	$a = 5.13$ $b = 5.14$ $c = 10.04$	2×2×1

TABLE 2.7 – Dimensions des supermailles considérées pour le calcul des énergies de liaison des niveaux de coeur, pour quelques-uns des systèmes à l'étude dans ce travail de thèse ; les paramètres de maille de la maille élémentaire sont également reportés, à titre indicatif. Des supermailles 2×2×2 ont été utilisées pour le calcul des énergies de liaison des niveaux de coeur associées aux matériaux de référence (*i.e.* P₂O₅, P₃N₅ et KH₂PO₄).

Bibliographie

- [1] *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. 1, Mc Graw-Hill, **1969**
- [2] P. Fulde, G. Stollhoff, *International Journal of Quantum Chemistry*, **1992**, *42*, 103
- [3] C. Möller, M.S. Plesset, *Physical Review*, **1934**, *46*, 618
- [4] B. Huron, P. Rancunel, J.P. Malrieu, *Journal of Chemical Physics*, **1973**, *58*, 5745
- [5] J.A. Pople, R. Krishnan, A.B. Schlegel, J.S. Brinkley, *International Journal of Quantum Chemistry*, **1978**, *15*, 545
- [6] R.J. Barlett, G.D. Purvis, *International Journal of Quantum Chemistry*, **1978**, *14*, 516
- [7] C. Pisani, M. Busso, G. Capecchi, S. Casassa, R. Dovesi, L. Maschio, C. Zicovich-Wilson, M. Schutz, *Journal of Chemical Physics*, **2005**, *122*, 094113
- [8] Density Functional Theory of atoms and molecules, **1989**
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review B*, **1964**, *135*, 864
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review A*, **1965**, *140*, 1133
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review A*, **1965**, *86*, 545
- [12] A.D. Becke, *Physical Review A*, **1988**, *38*, 3098
- [13] A.D. Becke, *Journal of Chemical Physics*, **1993**, *98*, 5648
- [14] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Physical Review B*, **1988**, *37*, 785
- [15] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2008**, *10*, 6615
- [16] C.C.J. Roothan, *Review of Modern Physics*, **1951**, *23*, 69
- [17] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allan, *Zeitschrift für Kristallographie*, **2005**, *220*, 558
- [18] G. te Velde, E.J. Baerends, *Physical Review B*, **1991**, *44*, 7888
- [19] G. te Velde, E.J. Baerends, *Journal of Computational Physics*, **1992**, *99*, 84
- [20] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovitch-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M.Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, *CRYSTAL09 User's manual*, University of Torino, **2009**
- [21] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovitch-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M.Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, *CRYSTAL14 User's manual*, University of Torino, **2014**

- [22] M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **2002**, *14*, 2745
- [23] G. Kresse, J. Furthemüller, *Computational Material Science*, **1996**, *6*, 15
- [24] G. Kresse, J. Furthemüller, *Physical Review B*, **1996**, *55*, 11196
- [25] G. Kresse, J. Joubert, *Physical Review B*, **1999**, *59*, 1758
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, *Computer Physics Communications*, **1990**, *59*, 399
- [27] Gaussian Inc. (2004)
- [28] E. Fermi, *Nuovo Cimento*, **1934**, *11*, 157-166
- [29] E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti, *Proceedings of the Royal Society A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **1934**, *146*(857), 483-500
- [30] P. Blochl, *Physical Review B*, **1994**, *50*, 17953
- [31] K. Siegbahn, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **1970**, 33-57
- [32] R.T. Lewis, M.A. Kelly, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1980**, *20*, 105
- [33] *Practical Surface Analysis*, chap. 8, Wiley, New-York **1983**
- [34] T.L. Barr, *Applied Surface Science*, **1983**, *15*, 1
- [35] Benoît Fleutot, *Amélioration des performances des microbatteries au lithium, corrélation entre la structure locale et la conduction ionique d'électrolytes solides amorphes*, Thèse de l'Université Bordeaux I, **2010**
- [36] J.H. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1976**, *8*, 129
- [37] T.N. Rhodin, C.F. Brucker, *Solid State Communications*, **1977**, *23*, 275
- [38] J.J. Quinn, *Physical Review* **1962**, *126*, 1453
- [39] C.J. Powell, *Surface Science*, **1974**, *44*, 29
- [40] *Electron Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam, **1972**, 311
- [41] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hanu'in, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Wenne, Y. Baer, *ESCA applied to free molecules*, North-Holland, Amsterdam, **1969**
- [42] T. Koopmans, *Physica*, **1934**, *1*, 104-113
- [43] U. Salzner, R. Baer *The Journal of Chemical Physics*, **2009**, *131*, 231101-4
- [44] D. Bégué, J.-M. Sotiropoulos, C. Pouchan, D. Y. Zhang, *Canadian Journal of Chemistry*, **2006**, *84*, 5-9
- [45] J.F. Janak, *Physical Review B*, **1978**, *18*, 7165-7168
- [46] A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catalysis Today*, **2008**, *130*, 149-159
- [47] L. Köhler, G. Kresse, *Physical Review B*, **2004**, *70*, 165405

-
- [48] S. Lizzit, A. Baraldi, A. Groso, K. Reuter, M.V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Stichler, C. Keller, W. Wurth, D. Menzel, *Physical Review B*, **2001**, *63*, 205419
- [49] M. Birgersson, C.-O. Almbladh, M. Borg, J.N. Andersen, *Physical Review B*, **2003**, *67*, 045402
- [50] W. Olovsson, G. Göransson, L.V. Pourovskii, B. Johansson, I.A. Abrikosov, *Physical Review B*, **2005**, *72*, 064203
- [51] W. Olovsson, T. Marten, E. Holmström, B. Johansson, I.A. Abrikosov, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2010**, *178-179*, 88-99
- [52] C. Göransson, W. Olovsson, I.A. Abrikosov, *Physical Review B*, **2005**, *72*, 134203
- [53] Y.A. Du, N.A.W. Holzwarth, *Physical Review B*, **2010**, *81*, 184106

Chapitre 3

Modèle de l'électrolyte $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$

Sommaire

3.1 First-principle calculation of core level binding energies of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ solid electrolyte	73
3.1.1 Introduction	73
3.1.2 Computational methods	74
3.1.3 Results	79
3.1.4 Conclusions	86
3.2 Modelling of the electronic properties of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$: a new coordinence for nitrogen atoms	91
3.2.1 Introduction	91
3.2.2 Computational details	93
3.2.3 Results	95
3.2.4 General conclusions	111
3.3 Diffusion des ions lithium au sein de clusters modèles	118
3.4 Conclusion	124

L'électrolyte solide $Li_xPO_yN_z$ appartient à la famille des verres ioniques conducteurs d'ions lithium. Au sein de cette famille de composés, qui suscite l'intérêt de par ses propriétés de transport des ions Li^+ , deux classes de verres peuvent être rencontrées, à savoir (i) les verres à base de sulfures, présentant de grandes conductivités ioniques (de l'ordre de 10^{-3} S.cm $^{-1}$) mais parallèlement très hygroscopiques et donc complexes à manipuler et industrialiser et (ii) les verres à base d'oxydes, stables cependant que moins bons conducteurs d'ions lithium (les conductivités ioniques pour ces verres variant entre 10^{-8} à 10^{-5} S.cm $^{-1}$). Le composé $Li_xPO_yN_z$ rentre dans cette dernière catégorie de verres. Sa synthèse implique la vitrification préalable du composé cristallin γ - Li_3PO_4 , dont la structure, initialement constituée de tétraèdres PO_4^{3-} isolés, voit la formation de chaînes de tétraèdres au cours du processus d'amorphisation. Il est à noter que Wang et coauteurs [1] ont évalué par HPLC la longueur moyenne, en termes de nombre d'unités tétraèdre, de ces chaînes à environ 3,7 unités. Le matériau vitreux Li_3PO_4 est par la suite soumis à un flux Ar- N_2 permettant aux atomes d'azote de s'introduire au sein du réseau par substitution des atomes d'oxygène en place. Les atomes d'azote ainsi introduits en tant qu'éléments dopants procèdent alors d'une stratégie visant à augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte, en même temps qu'ils permettent de diminuer l'énergie d'activation liée au transport des ions lithium. En effet, l'amélioration des propriétés de transport d'un verre passe par une augmentation du nombre de porteurs de charge et/ou par une amélioration de leur mobilité. L'introduction d'atomes d'azote correspond à une stratégie de modification de la mobilité des porteurs de charge, que constituent les ions lithium. Cette approche est basée sur une modification des interactions entre les ions Li^+ et le réseau vitreux. Les atomes d'azote introduits viennent en effet substituer partiellement les atomes d'oxygène du verre Li_3PO_4 ; deux schémas de substitution sont communément considérés, qui conduisent respectivement à des atomes d'azote de type N_2 (divalent) ou N_3 (trivalent) [2] :

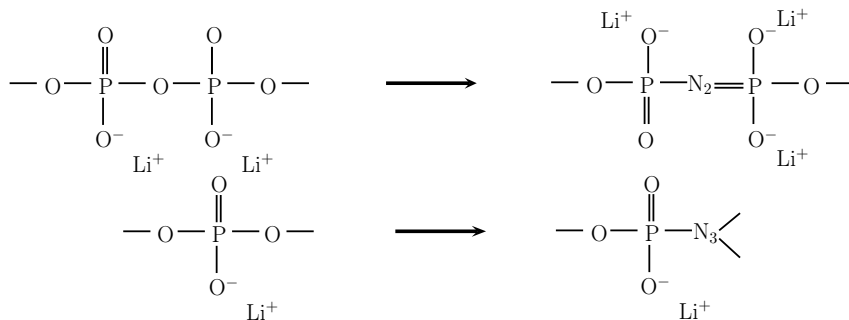


FIGURE 3.1 – Modèles de substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote dopants; (haut) atome d'azote de type N_2 , (bas) atome d'azote de type N_3

Deux modèles peuvent être ensuite considérés pour la description de la diffusion des ions lithium, suivant que l'on considère que (i) tous les ions lithium contribuent *a priori* à la conductivité ionique, ou (ii) qu'une partie seulement est mobile et participe au phénomène de conduction. Quel que soit le modèle envisagé, il a été démontré par Fleutot *et al.* [3] que le nombre de porteurs de charge diminuait au cours du processus de nitruration, ce qui tend à indiquer que les atomes d'azote introduits permettent une amélioration de la mobilité des porteurs de charge assurant la conduction. Cette observation peut être corrélée par le schéma de substitution conduisant aux atomes d'azote de type N_2 . En effet, l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène de type $P-O^- + Li$ implique la réduction du nombre de porteurs de charge mobiles, une partie des ions Li^+ se trouvant en interaction avec les atomes d'oxygène chargés négativement. L'hypothèse

communément admise consiste à supposer que la part restante d'ions mobiles diffuse plus efficacement au travers de l'électrolyte, la structure de ce dernier étant partiellement réorganisée par suite de l'insertion d'atomes d'azote tricoordinés (N_1). Effectivement, la coordinence de ces atomes engendre un phénomène de réticulation du réseau vitreux au travers de la création de liaisons entre chaînes de tétraèdres. D'après les interprétations des spectres XPS disponibles dans la littérature [1, 3–6], les atomes de type N_1 sont supposés majoritaires dans les premiers temps du processus de substitution, tandis que leur taux semble par la suite atteindre une valeur limite. L'encombrement stérique et la réticulation, à terme défavorable pour la diffusion des ions lithium puisqu'à l'origine de la création de chemins préférentiels, sont invoqués pour expliquer l'existence de ce taux limite.

L'amélioration de la mobilité des porteurs de charge, induite par l'organisation structurale de l'électrolyte, se traduit expérimentalement par une augmentation de la conductivité ionique, en même temps que par un abaissement de l'énergie d'activation du transport, cette dernière favorisant la stabilisation des ions lithium mobiles lors de leur saut de site en site. Les hypothèses relatives à la structuration de l'électrolyte, comme les modèles de diffusion proposés, sont essentiellement issus de l'interprétation de spectres XPS et EXAFS. La finalité de ce travail résidant dans l'étude de modèles d'interfaces $Li_xPO_yN_z/Si(111)$, la recherche d'un modèle de l'électrolyte constitue le premier verrou à lever et l'objet du présent chapitre. Cette recherche a été guidée par une confrontation expérience/théorie entre des données XPS cibles [3,4] et les données calculées correspondantes, obtenues suivant les méthodes détaillées au chapitre 2 précédent. Les résultats et conclusions tirées de la recherche d'un modèle du système amorphe $Li_xPO_yN_z$ sont présentés sous la forme de deux publications, soumises à des journaux à comité de lecture. Pour justifier ces deux articles, il convient de préciser que ce travail présente deux aspects majeurs. Le premier réside dans l'approche calculatoire utilisée pour le calcul des énergies de liaison des niveaux de coeur, la méthode utilisée ayant jusqu'alors été exclusivement appliquée à l'étude de composé possédant un comportement métallique. L'étude préliminaire menée pour vérifier la validité des hypothèses mises en oeuvre pour le calcul des pics de coeur dans le cas de composés Li_xPO_y et $Li_xPO_yN_z$, aux propriétés isolantes, constitue donc une originalité qu'il était intéressant de publier sous la forme d'une analyse détaillée. Celle-ci s'appuie sur l'étude (i) de composés Li_xPO_y , servant à valider les conditions de calcul, et (ii) des systèmes Li_2PO_2N proposés par Du et coauteurs [7] en tant que composés $Li_xPO_yN_z$ de composition chimique originale. Ces derniers, qui constituent à notre connaissance les seuls systèmes périodiques de type $Li_xPO_yN_z$ disponibles dans la littérature, ont été considérés comme des composés de référence pour la recherche d'un modèle de l'électrolyte. L'étude de leurs propriétés électroniques a révélé qu'ils s'avéraient inadaptés pour l'étude du comportement électronique de l'électrolyte, la confrontation expérience/théorie révélant des écarts majeurs aux données expérimentales cibles. Des modifications structurales appliquées à ces systèmes ont permis de mettre en évidence l'influence de paramètres structuraux sur la position des pics de coeur calculés, donnant une estimation de la sensibilité de l'approche calculatoire utilisée en bon accord avec la sensibilité propre à la technique XPS. Notamment, les calculs menés ont mis en lumière la possible influence de la présence d'atomes d'azote monovalents (en coordinence $P=N^{-+}Li$) au sein des modèles considérés. La poursuite du double but que constituent la recherche d'un modèle du système $Li_xPO_yN_z$ et d'une réalité physique, s'il en est, aux atomes d'azote monovalents, constitue l'objet du second article. Sur ce dernier point, des calculs complémentaires, de propriétés vibrationnelles (calcul de spectres Raman pour comparaison aux données expérimentales [3]), thermodynamique (enthalpies de réaction) et cinétique (barrières de diffusion des ions Li^+), seront présentés, qui permettent de confronter les résultats obtenus par suite de l'insertion d'atomes d'azote monovalents dans les modèles considérés et

d'établir si l'origine en est un artefact de calcul ou l'existence d'une réalité physique propre. Les données récoltées, qui tendent toutes à démontrer la possible existence d'une coordinence $P=N^{-+}Li$ pour les atomes d'azote, posent la question des modèles de diffusion des ions lithium au sein des électrolyte de type $Li_xPO_yN_z$. Ce point sera discuté à l'issue du second article.

3.1 First-principle calculation of core level binding energies of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ solid electrolyte

Émilie Guille, Germain Vallverdu, Isabelle Baraille

Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM) — Équipe de Chimie-Physique – 2 avenue du Président Angot 64000 Pau

Abstract

We present first-principle calculations of core-level binding energies (BE) for the study of insulating, bulk phase, compounds, based on the Slater-Janak transition state model. With the aim of finding a reliable model of the amorphous electrolyte $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, able to reproduce its electronic properties, we evidenced that $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ models proposed in the litterature cannot be used to simulate the behaviour of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, as their computed BE fail to reproduce the target experimental XPS data. Thanks to chemical and structural modifications applied to $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ structures, which allow to demonstrate the relevance of our computational approach, we raise an issue concerning the possibility of encountering non-bridging kind of nitrogen atoms ($=\text{N}^-$) in $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ compounds.

3.1.1 Introduction

The increasing diversity of electronic portable devices implies a necessary thought on energy storage, those technologies being demanding in terms of lightness, size and battery life. The use of solid electrolytes nowadays constitute a possible response to those growing requirements, while it appears also as an alternative solution to the safety problems induced by the common use of liquid electrolytes in Li-ion batteries. Besides, reactivity towards the electrodes is lowered in the case of solid electrolytes, this parameter still being one of the Achilles' heels of liquid electrolytes. Indeed, a solid-liquid interface (SEI) forms at the interface between the electrode and the electrolyte during the charge and discharge cycles, this passivation layer appearing both essential for the protection of the electrode and limiting for Li-ion diffusion. Both formation and properties of SEI have been largely investigated in the case of liquid electrolytes, while it is not the case for solid electrolytes, which motivates research on the interfaces with the electrodes and constitutes the background of the present study.

Among solid electrolytes of interest appears the $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (where $x = 2y + 3z - 5$, $z \leq 1$) compound, widely studied from an experimental point of view [8–12] and otherwise already employed in commercial devices [13–18]. Experimentally, the synthesis of thin films of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ is made by use of radio-frequency magnetron sputtering and starts from an amorphous form of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, this material being then submitted to an N_2/Ar flux [3, 4].

The present theoretical work aims at finding a structural model of this electrolyte, adapted to periodic DFT calculations and able to reproduce the experimental electronic characteristics (XPS spectra) reported in the literature [3]. Indeed, this study being part of a more extensive work which purpose lies in the modelling of electrode/ $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ interfaces, the first barrier to break consists in the search for a model of this amorphous electrolyte. Nevertheless, even though this electrolyte has been the subject of intensive research at the experimental level (XPS [1, 3–6], Raman [19], HPLC [1], RMN [20]), it is not the case of its theoretical investigation. Indeed, only Du *et al.* [7] studied the nitrogen doping of Li_xPO_y compounds from the point of view of both thermodynamics and vibrational properties. Thanks to the computation of heats of formation, they evidenced the possibility of synthesizing a $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ compound with a $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ chemical composition and predicted its vibrational properties. To our knowledge, $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ structures constitute the only periodic models proposed up to now, likely to represent the structure of real $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ electrolytes. Thus, they were used as a starting point for the present study.

Moreover, the theoretical study of the electronic properties of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, particularly the computation of XPS core level spectra, has not yet been, to our knowledge, the subject of in-depth research, those matters mainly focusing on lithium ion diffusion within the electrolyte [21–24]. The computation of core-level binding energies (BE) in the case of periodic structures can be reached by application of [25] (*i*) the complete screening picture, or (*ii*) the transition-state model. However, theoretical works available in the literature and referring to the calculation of BE involve metallic compounds, alloys or surfaces, while $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ belongs to insulating, bulk phase, class of materials. Thus, by means of the investigation of $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ compounds as potential models of the electrolyte, we propose a test on the validity of the commonly used Slater-Janak transition state model for the computation of BE on such insulating materials. The present paper is organized as follows : section 2 presents the computational methods and conditions used ; in section 3, we focus on crystalline Li_xPO_y compounds and made a comparison between experimental and computed BE, to check the validity of the computational approach. Section 4 then gives the results of BE computations on $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ models. Starting from those structures, we evaluate the sensitivity of the computational method to the modification of the chemical environment surrounding the atom of interest, which is one of the specificities of the XPS technique. Finally, we discuss the theoretical approach proposed as well as the use of $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ models for the simulation of the electronic behaviour of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ electrolyte.

3.1.2 Computational methods

All calculations were performed using the plane wave DFT code available in the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [26, 27] within the generalized gradient approximation, using the PBE [28] functional. The electronic wave-functions were described in the Projected Augmented Wave (PAW) formalism [29, 30] and a realspace projection was further used for the total wavefunction analysis.

We checked the quality of the basis set by increasing the plane wave energy cut-off from 300 to 700 eV. The plane wave energy cut-off was set to 500 eV, which appeared to be a converged value for all of the crystalline systems studied. The Brillouin zone integration was done on a k -point grid distributed uniformly around the origin using a mesh of $4 \times 4 \times 4$. Cell parameters and atomic positions were fully relaxed.

Convergence on the eigenenergies is reached as far as electronic relaxation is allowed in a radius of about

4.0 Å around the atom of interest, to account for the final state effects (see Supporting Informations). Supercells of the materials investigated were thus considered to ensure a good reproduction of the environment around the atom studied, as reported in the Supporting Informations.

From an experimental point of view, getting XPS core level binding energies goes through the ejection of a core electron to the infinite, under an X-ray irradiation. The energy difference between the incident photon and the kinetic energy of the ejected electron corresponds to the « *core-level binding energy* ». At the computational level, the ejection of a core level electron to the infinite leads to an ion, the treatment of which is not trivial in a periodic formalism. To circumvent this problem, Johansson *et al.* [31] proposed an approximation, best-known as the « *Z+1 approximation* », on the basis of their study on metallic elements. They considered that the site from which the core electron is ejected is totally screened by the surrounding conduction electrons, so that one can artificially put the ejected electron into the valence band without affecting the screening of the hole. Practically, based on this approximation, the calculations consist in the simulation of the hole formed by the addition of a charge on the core state and, simultaneously, of an electron in the valence band.

Getting an accurate core level binding energy computation goes through many factors, the main of which being the initial and final state approximations : the initial state contribution corresponds to the eigenenergy of a particular core electron before ionization while final state effects take into account the remaining contributions, especially the electronic relaxation. One of the most frequently used method for BE computations is the model referred to as the Slater-Janak transition state model [25, 32], which both includes the initial and final state effects, as the most predominant factors. This method is based on the theorem by Janak [33], which constitutes an extension of DFT by dealing with the partial occupation of electron levels :

$$\frac{\partial E}{\partial \eta_i} = \epsilon_i(\eta_i) \quad (3.1)$$

where η_i stands for the partial occupation number of the core orbital i of interest ($0 \leq \eta_i \leq 1$), E corresponding to the total electronic energy. By integration of equation (3.8) it becomes possible to connect the ground states of the N and $N - 1$ systems by removing $(1-\eta_i)$ electrons from the core orbital i [32, 33] :

$$E_{N-1} - E_N = \int_1^0 \epsilon_i(\eta_i) d\eta_i = BE_i \quad (3.2)$$

this integral corresponding to the binding energy (BE) of the electron i . The Slater-Janak theorem then postulates that when the eigenenergy ϵ_i depends linearly upon the occupation number η_i , equation (3.2) could be written as :

$$BE = E_{N-1} - E_N \approx \epsilon_i(1/2) \approx \epsilon_i(1) + \frac{1}{2}(\epsilon_i(0) - \epsilon_i(1)) \quad (3.3)$$

The latter part of this equation distinctly involves the initial ($\epsilon_i(1)$) and final state ($\epsilon_i(0)$) effects, while the middle part provides a convenient way to approximate the binding energy through the evaluation of

the integral at mid-point, which corresponds to an half-occupation of the core state of interest. However, the BE term in equation (3) can't be directly compared to the experimental binding energy. Indeed, XPS BE are usually measured with respect to the Fermi level, whereas computed BE use the vacuum level as reference, since the one-half electron is artificially placed into the conduction band and thus considered as being sent to the infinite. Experimentally, the energy difference between the Fermi level and the vacuum level corresponds to the work function of the material studied, but the evaluation of such a quantity is not achievable in the case of bulk-phase atoms. To overcome this problem, BE are usually estimated through the determination of a « *core-level shift* » with respect to a reference material, so that the work functions are supposed to cancel each other out. Besides, errors that arise from the use of an approximated exchange and correlation functional, inherent to the periodic DFT methods used, are minimized. In a goal of simplicity, to allow for a direct comparison between computed XPS and experimental core level spectra, we have chosen to sooner estimate the BE so that the experimental binding energy of the reference material is added to the shift, in order to facilitate further comparisons with experimental data :

$$BE_{i,corr}^{mat} = BE_{i,exp}^{ref} + (\epsilon_{i,calc}^{mat} - \epsilon_{i,calc}^{ref}) \quad (3.4)$$

in which : $BE_{i,exp}^{ref}$ stands for the experimental binding energy relatives to the core orbital i of interest, in the reference material ; $\epsilon_{i,calc}^{mat}$ stands for the computed eigenenergy of the core orbital i , in the material studied and, finally, $\epsilon_{i,calc}^{ref}$ represents the corresponding calculated eigenenergy of the core orbital i in the reference material. In this equation, the energy difference ($\epsilon_{i,calc}^{mat} - \epsilon_{i,calc}^{ref}$) corresponds to the core level shift most encountered in the litterature which allows to be free from the computation of the work function associated with the material of interest. Some judicious reference materials have been chosen for their structural and electronic similarities with the systems of interest. Indeed, while the reference material can be in principle chosen arbitrarily for the evaluation of a chemical shift ($(\epsilon_{i,calc}^{mat} - \epsilon_{i,calc}^{ref})$), the estimation of the BE, as done in this work, involves a shift with respect to the experimental XPS data of this reference material. As the XPS technique is very sensitive to the chemical environment surrounding each atom, reference materials have to be judiciously chosen. Thus, reference materials have been chosen for each kind of chemical environment observed thanks to XPS analysis on $Li_xPO_yN_z$ materials :

1. P_2O_5 for O1s and P2p core orbitals in a bridge type environment (P–O–P) ;
2. P_3N_5 for N1s and P2p core orbitals in a bridge type environment (P–N–P) ;
3. KH_2PO_4 for the particular case of a P2p and O1s core orbitals in a tetrahedral type environment (PO_4^{3-}).

Computed eigenenergies as well as structural data corresponding to the reference materials are given in the Supporting Informations and will be used for each of the BE calculations done all through this paper, due to the application of equation (3.11). It has to be noted that we did not take into account the spin-orbit coupling, so that computed P2p BE will be compared, in the following study, to the experimental range between the two peaks respectively associated with the 1/2 and 3/2 components.

Studies implying XPS core level calculations only relates, to our knowledge, to surface and interface issues [34–37] or metals and alloys [32, 38, 39]. In the present case, we only consider bulk phases of non-

metallic electronic behaviours, a kind of systems that have not been so far studied from the point of view of BE. Consequently, a study on the validity of the Slater-Janak theorem was essential, to evaluate the error committed by application of this model in the case of the non-metallic systems investigated in this work. We made the choice of considering two reference materials, *i.e.* P_2O_5 and P_3N_5 , as well as one Li_xPO_y compound (namely $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$) and one $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ system (namely $\text{s1-Li}_2\text{PO}_2\text{N}$). Because of the similar structural and electronic properties of Li_xPO_y and $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ compounds, we made the assumption that the conclusions of this preliminary study can be reasonably generalized to the whole structures investigated throughout this work. Figure 3.2 shows the $\epsilon_i = f(\eta_i)$ curves computed for each of those systems and each core orbital; on the whole considered core states, only P2p core level binding energies show a significant deviation with respect to the linearity. Despite a linearity domain, computed eigenenergies corresponding to extremum values of the occupation number fall out of this linear range. This trend appears even more pronounced in the case of Li_xPO_y systems (see Supporting Informations), while nitrated compounds tend to lead to lower deviations with respect to linearity. Contrarily, N1s and O1s core orbitals, which can not lead to a degeneracy lift, clearly show a linear behaviour. Based on those observations, deviation from linearity was evaluated, for N1s and O1s core orbitals, thanks to the equations proposed by Göransson *et al.* [39], so that the deviation D is expressed as :

$$D = \frac{\Delta}{|\alpha|} \quad (3.5)$$

where :

$$\Delta = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=0}^n [\epsilon(n_i)^{int.} - \epsilon(n_i)^{calc}]^2} \quad (3.6)$$

is the norm of residuals, with $\epsilon(n_i)^{int.}$ the linearly interpolated value of the eigenenergy and $\epsilon(n_i)^{calc}$ the eigenenergy from first-principle calculations; besides, N stands for the number of sampling points and α is the slope of the curve, evaluated by :

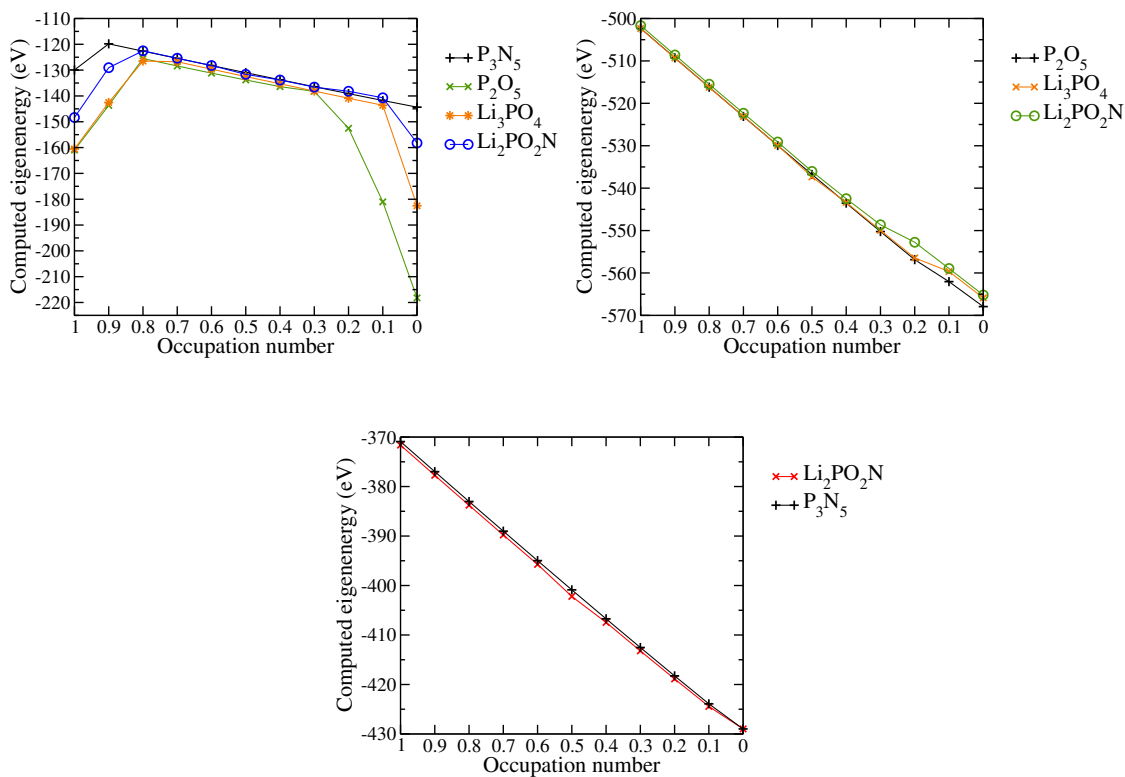
$$\alpha = \epsilon_i(0) - \epsilon_i(1) \quad (3.7)$$

This way of evaluating D allows a comparison between the core levels studied. Table 3.1 summarizes the slopes and deviations, for each compound. In the particular case of P2p core orbitals, one can refer to the Supporting Informations to find a detailed report of the computed eigenenergies, compared to the numerical integration of equation (3.2) obtained by application of the Simpson's method.

The main conclusions that arise from those preliminary computations agree with the trends noticed by Olovsson *et al.* [38] and Göransson *et al.* [39]. The deeper the energy of the core state considered, the more linear the curve $\epsilon_i = f(\eta_i)$ and so the more accurate the Slater-Janak approximation. Thus, all deviations observed for O1s and N1s core levels fall close to the deviation range observed on metallic systems [38, 39], and appeared even greater [39].

Besides, nitrated compounds present lesser deviations to linearity. We can guess that this is mostly due to the effects of nitrogen doping, which introduces electronic levels in the bandgap so as to reduce it.

System	Electron state	$\epsilon_i(1/2)$	Interpolated $\epsilon_i(1/2)$	Δ	D
P_2O_5	O1s	-536.76	-536.20	0.211	0.003
P_3N_5	N1s	-400.87	-400.56	0.101	0.002
γ - Li_3PO_4	O1s	-537.35	-535.78	0.382	0.006
Li_2PO_2N	O1s	-536.06	-534.66	0.317	0.005
	N1s	-402.20	-401.26	0.173	0.003

 TABLE 3.1 – Deviation from linearity (D) by application of the Slater-Janak theorem in the case of Li_xPO_y and $Li_xPO_yN_z$ materials

 FIGURE 3.2 – $\epsilon_i = f(\eta_i)$ for the following core orbitals : (top, left) P2p; (top, right) O1s; (bottom) N1s

Lizzit *et al.* [36] have evaluated the computational error, by use of the Slater-Janak transition state model, around 200 to 300 meV, which pretty corresponds to the calculated values of Δ (cf. Table 3.1) obtained on N1s and O1s core orbitals, so that we can reasonably use this values as margin of error on those core electron states. In the case of P2p core states, we will only discuss on the relative positions of computed BE, with no consideration of their absolute values. It has to be noted that, beyond the non-linearity of the curves associated with P2p core orbitals, computed eigenenergies are such as $\epsilon_i^{P_3N_5} > \epsilon_i^{Li_2PO_2N} > \epsilon_i^{Li_3PO_4} > \epsilon_i^{P_3O_5}$ for each occupation number considered, allowing to further consider the computed P2p BE from a qualitative point of view.

3.1.3 Results

3.1.3.1 Computational study of Li_xPO_y crystalline structures

In order to evaluate the suitability of our computational approach, we considered three crystalline Li_xPO_y structures and computed their P2p and O1s BE for a comparison with the corresponding available experimental data. We chose the following Li_xPO_y compounds (depicted in Figure 3.9) :

- $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, target material for the synthesis of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ and exclusively made of isolated phosphate tetrahedra.
- $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, constituted of phosphate dimers
- LiPO_3 , made of infinite phosphate chains

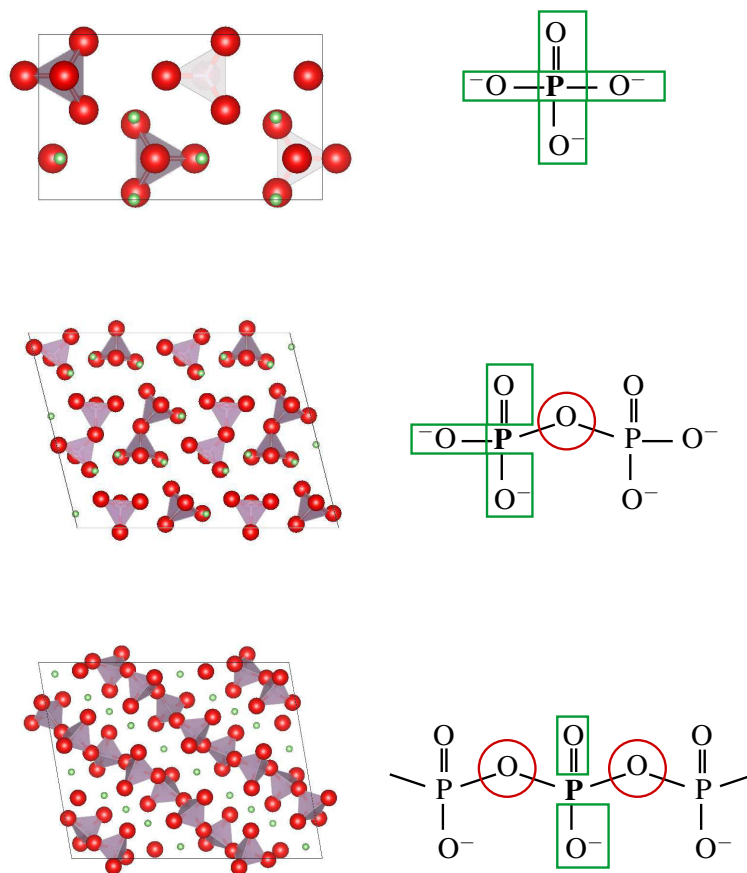
Note that the structural data associated with the crystalline structures studied throughout this work are available in the Supporting Informations.

The choice of those three Li_xPO_y structures also allows to evaluate the sensitivity of BE computations to the environment. Indeed, each of those compounds displays a particular tetrahedral organization, that is to say a distinctive pattern in the first coordination sphere surrounding phosphorus atoms, so that the analysis of P2p core peaks should give informations about the core peak shift when modifying the nature of the chemical bonds in the first coordination sphere (see Figure 3.9 and Table 3.2).

TABLE 3.2 – First neighbours surrounding the phosphorus atom chosen for the BE calculation, for each Li_xPO_y structure : (*nb*) stands for non-bridging oxygen atoms, whereas (*b*) refers to bridging oxygen atoms

	Coordination sphere	Number and type	Distance (Å)
$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$	1 st	4 O (<i>nb</i>)	1.53-1.55
	2 nd	5 Li	2.95-3.02
$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1 st	3 O (<i>nb</i>)	1.42-1.54
		O (<i>b</i>)	1.65
	2 nd	O	2.94
		Li	3.01
LiPO_3	1 st	2 O (<i>nb</i>)	1.50
		2 O (<i>b</i>)	1.61-1.62
	2 nd	Li	2.89
		P	2.94

Results of BE computations are reported in Table 3.3. Experimental binding energies for $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ have been taken from the results by Fleutot *et al.* [3] and precisely refer to their so-called « LiPON-0 » as it



1

FIGURE 3.3 – Crystalline Li_xPO_y structures (*top, left* : γ - Li_3PO_4 , *top, right* : $Li_4P_2O_7$ and *bottom* : $LiPO_3$) facing a Lewis representation of the respective environments around phosphorus atoms. Red, green and purple atoms respectively refer to oxygen, lithium and phosphorus atoms

corresponds to a vitreous form of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Experimental data for $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ refer to the work by Chowdari *et al.* [40], whereas values associated with LiPO_3 crystalline structure have been collected in our group.

Experimental data highlight the sensitivity of the XPS technique to the modification of the chemical bond in the first coordination sphere. Indeed, P2p core peaks appear shifted towards higher energies when bridging oxygen atoms enter in their first coordination sphere. Compared to $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, in which phosphorus atoms are exclusively bonded to non-bridging kinds of oxygen atoms, the P2p core peak associated with LiPO_3 structure is experimentally shifted by +1.9 eV.

All computed BE appear to fall within the experimental range when considering the uncertainties, both associated with the computational method used and the experiment. Particularly, O1s core peaks appear properly reproduced, both qualitatively and quantitatively when taking into account the uncertainties. We made the choice of treating P2p core peaks as N1s and O1s ones, by computing $\epsilon_i(1/2)$, even though this way of evaluation implies a larger error. Computations of P2p BE appear to lead to a good qualitative agreement, as the respective positions of the peaks calculated for those three structures generally reproduce the experimental trend. Despite an overestimation of the P2p binding energy in the case of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, we found a computed value for $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ that fall close to the 1/2 component associated with the $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ structure. Calculation then predict a shift of +1 eV between those two structures and LiPO_3 . Thus, even if the shift amplitude is, on the whole, underestimated compared to the experiment, the computed values are sufficiently different to reasonably validate our computational approach, as from a qualitative point of view the experimental behaviour is satisfactorily reproduced. The suitability of the computational method on such systems is reinforced by its sensitivity to the nature of the chemical bonds in the first coordination sphere, which constitutes a specific feature of the XPS technique.

Considering the close electronic behaviour on Li_xPO_y and $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ systems, we can make the reasonable assumption that this theoretical approach will also be well-adapted to the study of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ type of structures. On this basis, we will then present the investigations we made on $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ systems.

TABLE 3.3 – Computed facing experimental [3] core level binding energies (BE, in eV) of O1s and P2p core orbitals of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and LiPO_3 ; (*nb*) stands for non-bridging oxygen atoms whereas (*b*) refers to bridging ones. Reference materials for the calculations are labelled as follows : (*a*) KH_2PO_4 , (*b*) KH_2PO_4 ($\text{P-O}^- + \text{Li}$), (*c*) P_2O_5 , (*d*) P_2O_5 P2p, (*e*) P_2O_5 (P=O)

Compound	BE	P2p	O1s (<i>nb</i>)	O1s (<i>b</i>)
$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$	Exp.	132.9 – 133.8	532.5	
	Computed	134.5 ^(a)	533.1 ^(b)	
$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Exp.	133.7	531.4	533.1
	Computed	134.3 ^(c)	531.7 ^(e)	533.8 ^(d)
LiPO_3	Exp.	134.8 – 135.6	532.2	533.7
	Computed	135.3 ^(c)	532.8 ^(b)	533.9 ^(d)

3.1.3.2 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ models

$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ systems have been proposed by Du *et al.* [7] as original $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ potential systems (see Figure 3.4). Three models of the same chemical composition have been created, all based on the doping of a symmetrized LiPO_3 structure in which all bridging oxygen atoms were substituted by nitrogen ones. The three systems obtained, labelled s1, s2 and s3- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$, differ from one another by the orientation of the

phosphate chains within the cell. As the present paper is taken part in an extensive study on the search for a suitable model of the amorphous electrolyte $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, able to reproduce its electronic properties, $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ models were considered as a starting point for our investigations. As a basis, we computed their BE (cf. Table 3.4) in order to compare those gathered data with the corresponding experimental XPS spectra of a real $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ [3].

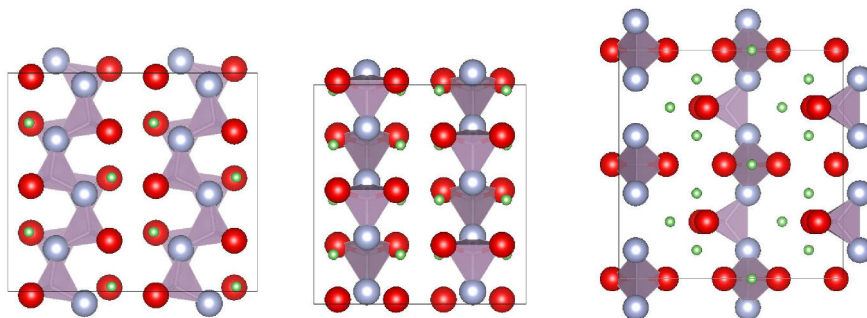


FIGURE 3.4 – Representations of the three $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ models [7] : (left) s1, (middle) s2, (right) s3

TABLE 3.4 – Computed O1s, N1s and P2p core orbital energies (BE, in eV) for all of the three $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ compounds; the experimental reference value obtained by Fleutot *et al.* [3] on $\text{Li}_{3.25}\text{PO}_{3.00}\text{N}_{1.00}$ is given in brackets; (nb) refers to non-bridging oxygen atoms. Reference materials for the calculations are labelled as : ^(a) KH_2PO_4 ($\text{P}-\text{O}^- + \text{Li}$), ^(b) P_3N_5 , ^(c) P_2O_5

Core orbital	O1s (nb)	N1s	P2p
s1- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	534.4 ^(a)	395.7 ^(b)	132.3 ^(c)
s2- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	534.4 ^(a)	395.7 ^(b)	132.4 ^(c)
s3- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	533.2 ^(a)	394.7 ^(b)	131.3 ^(c)
Experiment	532.3	397.9	132.8–133.8

All of the three $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ models fail to simultaneously reproduce the experimental O1s, N1s and P2p BE. Particularly, it is noticeable from the analysis of computed BE that they don't properly reproduce the environments around nitrogen atoms, as the calculated values for the N1s core orbital deviates from the experiment by much than 2 eV.

Thus, even when taking into account the uncertainties, none of the calculated BE appears in agreement with the experiment, so that $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ systems cannot be used as models for the simulation of the electronic properties of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ electrolyte.

Nevertheless, one can note that the structure labelled s3 behaves differently from s1 and s2, which suggests slight structural differences between those systems. In fact, while in s1 and s2 all tetrahedral units appear oriented in the same way, in s3 they are all twisted by 90° relative to each other [7]. An analysis of the first neighbours around each kind of atoms should then reveal this particular structuration. Table 3.5 reports the list of first neighbours that surrounds the phosphorus atom used for the BE computation, for each $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ system. This structural analysis reveals that, while s1 and s2 systems present exactly the same environments in their three first coordination spheres, s3 shows a distinctive structural pattern. Indeed, a lithium atom enters in its second coordination sphere, suggesting that this latter plays a

significant role in the core peak position.

Based on those results, which tend to demonstrate that $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ models cannot be used to simulate the electronic properties of the real $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ electrolyte, we tried to improve those systems by applying two kinds of modifications, namely :

- a modification of their chemical composition, by varying the nitrogen rate from $z = 1$ to $z = 0.5$
- a structural modification, by putting half of the nitrogen atoms into a non-bridging position, the bridging atoms moved being replaced by oxygen ones

Those modifications should also allow to evaluate the influence of those factors on the shift of the N1s core peak. In particular, as suggested by the structural analysis done on s1, s2 and s3 systems, we will be able to test the sensitivity of the core peak position to the chemical environment in the second and third coordinations spheres around the atom of interest.

TABLE 3.5 – Coordination sphere, number and distance (in Å) of the first neighbours surrounding the nitrogen atom used for BE calculations, in the case of $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$, $\text{Li}_{1.5}\text{PO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ and Structurally modified systems

	$\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$			$\text{Li}_{1.5}\text{PO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$			$(\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N})_{mod.}$		
s1	1 st	2 P	1.63	1 st	2 P	1.59-1.60	1 st	2 P	1.60-1.65
	2 nd	Li	2.01	2 nd	Li	1.96	2 nd	2 Li	2.01-2.15
	3 rd	2 O	2.59-2.63	3 rd	3 O	2.54-2.59	3 rd	2 O	2.59-2.61
	3 rd	N	2.63						
s2	1 st	2 P	1.63	1 st	2 P	1.60-1.66	1 st	2 P	1.61-1.66
	2 nd	Li	2.01	2 nd	Li	2.07	2 nd	2 Li	2.04-2.06
	3 rd	2 O	2.59-2.63	3 rd	2 O	2.59-2.62	3 rd	2 O	2.59-2.60
	3 rd	N	2.63	3 rd	N	2.63			
s3	1 st	2 P	1.62-1.63	1 st	2 P	1.61	1 st	2 P	1.62-1.65
	2 nd	2 Li	2.03	2 nd	Li	2.02	2 nd	2 Li	2.08-2.12
	3 rd	N	2.56	3 rd	3 O	2.59-2.61	3 rd	2 O	2.52-2.54
	3 rd	O	2.61						

Modification of the chemical composition : $\text{Li}_{1.5}\text{PO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ structures were modified by dividing the nitrogen rate z by a factor two. In order to keep the neutrality of the model, we removed the corresponding amount of lithium atoms, so as to lead to a $\text{Li}_{1.5}\text{PO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ stoichiometry. As depicted in Figure 3.5 and following the deductions that can be made from the comparison of the structural analysis of $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ and $\text{Li}_{1.5}\text{PO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ (cf. Table 3.5) systems, the modification of the nitrogen rate implies modifications on the nature of the chemical bond in the third coordination sphere around nitrogen atoms.



FIGURE 3.5 – Schematic representation of the effects, on the second coordination sphere around a nitrogen atom (in red), of a chemical modification : (left) $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ and (right) $\text{Li}_{1.5}\text{PO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$

Figure 3.6 shows the computed N1s core peaks, for both $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ and $\text{Li}_{1.5}\text{PO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ systems. Computed N1s core peaks obtained on $\text{Li}_{1.5}\text{PO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ structures all fall within the computational error associated

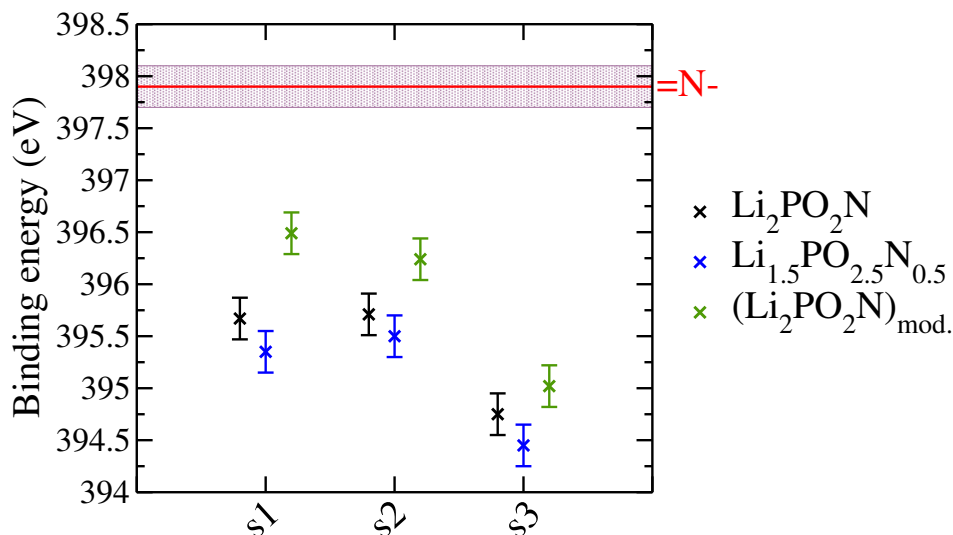


FIGURE 3.6 – Computed N1s core peaks of Li_2PO_2N (black), $Li_{1.5}PO_{2.5}N_{0.5}$ (blue) and structurally modified structures (green); red line stands for the experimental BE and its corresponding uncertainty

with the computed core peaks of Li_2PO_2N models. This evidences that the modification of the nature of the chemical bond inside the third coordination sphere around the atom of interest is of no significant influence on the N1s core peak position. This result appear in good agreement with the experiment [3], suggesting that the sensitivity of the experimental technique is satisfactorily reproduced.

Structural modification : comments on the $=N^- + Li$ coordinence We modified the Li_2PO_2N models by introducing non-bridging nitrogen atoms, so as to lead to structures made of both bridging and non-bridging nitrogen atoms. Those structural modifications, which do not modify the chemical composition of the models, simply consisted in the inversion of the positions of half of the nitrogen atoms with those of non-bridging oxygen ones, as represented in Figure 3.7.

BE computations have been done exclusively on divalent nitrogen atoms as calculation of N1s and P2p core peaks associated with non-bridging nitrogen atoms require an adapted reference material, with a well characterized $P=N^-$ environment. To our knowledge, such a coordinence has not yet been characterized experimentally in the case of nitrogen atoms involved in a $P-N$ bonding. Thus, we have no reference material available to be used for the calculation of the corresponding N1s core peak. However, the absolute values of the eigenenergies computed by VASP, referred to as $\epsilon_{i,calc.}^{mat}$ in equation (3.11), give the position of the N1s core peak of non-bridging nitrogen atoms with respect to divalent ones. Indeed, the formula applied to obtain core peaks (equation (3.11)) shall not change the relative positions observed on the computed eigenenergies. The corresponding absolute values for the eigenenergies are reported in Table 3.6. N1s core peaks associated with non-bridging nitrogen species are predicted to appear at lower energy compared to divalent ($P=N-P$) nitrogen atoms (cf. Table 3.6). In fact, as the environment around the nitrogen atom ($P=N^-$) is electron enriched, it implies that it will require lesser energy to extract a N1s core electron, so that the corresponding binding energy will be lowered compared to divalent ($=N^-$)

nitrogen atoms.

TABLE 3.6 – Absolute values of the computed eigenenergies ($\epsilon_{i,\text{calc.}}^{\text{mat}}$) of s1, s2 and s3- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ in the case of N1s core orbitals (eV) : N1s (=N-) refers to divalent nitrogen atoms whereas N1s (=N⁻) refers to non-bridging nitrogen atoms

$-\epsilon_{i,\text{calc.}}^{\text{mat}}$	N1s (=N-)	N1s (=N ⁻)
s1	401.39	399.83
s2	401.63	399.89
s3	402.86	401.27

Compared to the chemical modification considered hereinabove, we applied there a structural modification inside the second coordination sphere around nitrogen atoms, as can be seen from the comparison of neighbors lists with the original $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ systems given in Table 3.5.



FIGURE 3.7 – Schematic representation of the structural modifications applied to $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ systems

From the observation of Figure 3.6, it appears that the main point to be discussed is the shift of the N1s core peak of divalent nitrogen atoms further to the insertion of non-bridging nitrogen atoms. A detailed analysis of the first neighbours around the nitrogen atom of interest (cf. Table 3.5) reveals that, for each structure, the presence of non-bridging nitrogen atoms implies the insertion of a lithium atom in the second coordination sphere. This lithium atom, attracted by the charged nitrogen $\text{P}=\text{N}^-$ atom, enters in the close neighbourhood of divalent nitrogen atoms and modifies the nature of the chemical interactions. The shift of the position of the N1s core peak thus demonstrates again the influence of the chemical environment in the second coordination sphere surrounding the atom studied.

Nevertheless, the amplitude observed for the shift of the N1s core peak differ between s1, s2 and s3. The structural analysis highlights that s3 is the only structure on which the structural modification applied don't lead to modifications in the second coordination sphere, but in the third. In agreement with the conclusions previously drawn on $\text{Li}_{1.5}\text{PO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ systems, this does not conduct to a significant shift of the core peak position.

Starting from those observations, both the presence of non-bridging nitrogen atoms and its structural consequences conducts to a shift of the divalent N1s core peak. Even if the real influence of non-bridging nitrogen atoms will need further evidences, as the structural reorganization that follows its addition is also of great importance, this kind of nitrogen atoms in the direct environment of a divalent nitrogen atom appears likely to shift the core peak position in the right direction. Besides, although not considered so far, this nitrogen coordinence is chemically realistic. Indeed, ionic bonds likely to form with lithium ions ($=\text{N}^- + \text{Li}$) in the real $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ system are stable, although $-\text{O}^- + \text{Li}$ interactions are stronger and actually little more stable. Thus, there is no argument in disfavor of the existence of this coordinence in the amorphous state, from an energetical point of view, even in a small amount when compared to

other nitrogen coordinences. Furthermore, such a coordinence has been observed for nitrogen atoms on oxynitride glasses [41–43], although in Si–N[−]–Si kind of interactions.

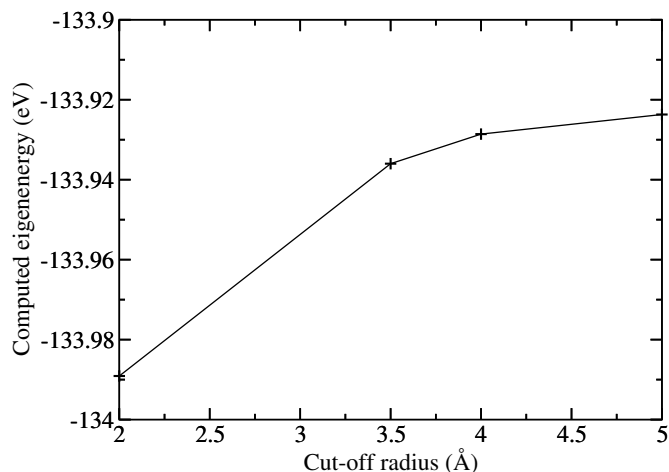
3.1.4 Conclusions

The present work highlights the validity of the Slater-Janak transition-state model for the computation of BE in the case of insulating, bulk phase materials such as the Li_xPO_y and $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ systems studied. The reliability of our computational approach has been tested on crystalline Li_xPO_y compounds, for which computed BE appear in good agreement with the experiment. Besides, structural modifications applied on $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ systems highlighted the ability of the computational method used to simulate the XPS sensitivity. Thanks to gathered data, we demonstrated that only the first and second coordination spheres around the atom of interest have a significant influence on its core peak position. Those results are in relatively good agreement with the experimental studies by Fleutot *et al.* [3,4].

From the computed BE obtained on $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ compounds, we evidenced that those models cannot constitute reliable models for the study of the electronic properties of the real $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ system, while we may have evidenced a way to improve them. Indeed, structural modifications, by means of the introduction of non-bridging (P=N[−]) nitrogen atoms, appeared to affect the N1s core peak position of bridging nitrogen atoms, so as to raise the issue of the possible existence of such a coordinence. This issue will be the subject of an extensive study involving the computation of BE, Raman spectra and thermodynamic data, in a confrontation between theory and experiment.

Supporting Informations

A) Supercells for BE calculations



Influence of the cut-off radius on the convergence of computed eigenenergies. Computational tests were done on P_2O_5 system ; convergence is considered as reached when the variation in the computed eigenenergy does not exceed 5 meV

System	Size of the supercell
P_2O_5	$2 \times 2 \times 2$
P_3N_5	$1 \times 2 \times 1$
KH_2PO_4	$2 \times 1 \times 2$
$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$	$2 \times 1 \times 2$
$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$2 \times 2 \times 2$
LiPO_3	$1 \times 2 \times 1$
s1- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	$2 \times 2 \times 1$
s2- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	$2 \times 1 \times 2$
s3- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	$2 \times 2 \times 1$

Size of the supercells used for BE computations

B) Reference systems

1- P_2O_5

Parameter (Å)	Exp.	Comp.
a	9.193	9.528
b	4.890	4.941
c	7.162	7.368
P=O	1.44	1.45-1.46
P-O	1.56-1.58	1.59-1.60

Confrontation between experimental and computed (VASP/PBE) data gathered on P_2O_5 structure ; experimental data and associated labels refer to the work by Stachel *et al.* [44]

2- P_3N_5

Parameter (Å)	Exp.	Comp.
a	8.121	8.185
b	5.834	5.895
c	9.160	9.243
(P-N) ₁	1.50-1.60	1.56-1.57
(P-N) ₂	1.64-1.74	1.68-1.72

Confrontation between experimental and computed (VASP/PBE) data gathered on P_3N_5 structure ; experimental data and associated labels refer to the work by Horstmann *et al.* [45]

3- KH_2PO_4

Parameter (Å)	Exp.	Comp.
a	10.53	10.69
b	10.44	10.78
c	6.90	7.07
P-O	1.52-1.56	1.53-1.59

Confrontation between experimental and computed (VASP/PBE) data gathered on KH_2PO_4 structure ; experimental data and associated labels refer to the work by Levy *et al.* [46]

C) Slater-Janak theorem

System	Electron state	$\epsilon_i(1/2)$	Numerical integration (équation 3.2)
P_2O_5	P2p	-133,82	-145,7
P_3N_5	P2p	-130,98	-131.32
γ - Li_3PO_4	P2p	-132.48	-138.06
s1- Li_2PO_2N	P2p	-131,64	-133,52

Confrontation between computed eigenvalues ($\epsilon_i(1/2)$) associated with P2p core states and the corresponding numerical integration (equation (3.2)) obtained by means of Simpson's method

D) Li_xPO_y systems

1- γ - Li_3PO_4

3.1. First-principle calculation of core level binding energies of $Li_xPO_yN_z$ solid electrolyte

Parameter (Å)	Exp.	Comp.
a	6.111	6.173
b	10.461	10.610
c	4.921	4.990
$P - O(1)$	1.539	1.560
$P - O(2)$	1.533	1.555
$P - O(3)$	1.547	1.560
$Li(1) - O(1)$	1.951	2.025
$Li(1) - O(2)$	1.936	1.971
$Li(1) - O(3)$	1.913	1.949
$Li(2) - O(1)$	1.995	2.018
$Li(2) - O(2)$	2.043	2.048
$Li(2) - O(3)$	1.926	1.953

Confrontation between experimental and computed (VASP/PBE) data gathered on γ - Li_3PO_4 structure; experimental data and associated labels refer to the work by Wang *et al.* [1]

2- $LiPO_3$

Parameter (Å)	Exp.	Comp.
a	13.074	13.314
b	5.407	5.491
c	16.452	16.739
β (°)	99.0	99.3
Li-O	1.91-2.04	1.92-2.04
P-O	1.57-1.62	1.62-1.64
P=O	1.47-1.49	1.50-1.51

Confrontation between experimental and computed (PBE/DFT) data gathered on $LiPO_3$; experimental data refer to the work by Murashova *et al.* [47]

3- $Li_4P_2O_7$

Parameter (Å)	Exp.	Comp.
a	8.561	8.624
b	7.110	7.212
c	5.185	5.228
α (°)	111.44	111.54
β (°)	89.99	90.06
γ (°)	103.07	102.52
$Li - O$	1.86-2.08	1.93-2.07
$P - O$	1.62-1.63	1.65
$P = O$	1.50-1.53	1.52-1.54

Confrontation between experimental and computed (PBE/DFT) data gathered on $Li_4P_2O_7$; experimental data refer to the work by Daidouh *et al.* [48]

E) Li_2PO_2N systems

System	P=O	P-O	P-N	P=N ⁻	Li-O
s1					
Unmodified	1.58		1.65-1.66		1.96-1.99
$Li_{1.5}PO_{2.5}N_{0.5}$	1.49-1.56	1.66-1.71	1.59-1.60		1.86-2.10
Struct. mod.	1.54-1.56	1.65-1.78	1.65	1.54	1.93-2.23
s2					
Unmodified	1.58		1.65-1.66		1.94-1.99
$Li_{1.5}PO_{2.5}N_{0.5}$	1.50-1.58	1.72	1.58-1.66		1.88-2.5
Struct. mod.	1.54-1.56	1.64-1.81	1.60-1.66	1.54	1.90-2.12
s3					
Unmodified	1.54-1.56		1.62-1.63		1.83-2.10
$Li_{1.5}PO_{2.5}N_{0.5}$	1.51-1.54	1.65-1.72	1.61-1.63		1.88-2.30
Struct. mod.	1.52-1.57	1.65-1.79	1.63-1.66	1.54-1.55	1.88-2.41

Structural data associated to Li_2PO_2N [7], $Li_{1.5}PO_{2.5}N_{0.5}$ and structurally modified Li_2PO_2N systems

F) Computed eigenenergies and experimental BE

	ϵ_i^{calc} (P2p)	ϵ_i^{calc} (O1s, nb)	ϵ_i^{calc} (O1s, b)	ϵ_i^{calc} (N1s)
P_2O_5	-133.82	-536.76	-538.34	
P_3N_5	-130.98			-400.87
KH_2PO_4	-133.76	-538.09		
γ - Li_3PO_4	-132.48	-537.35		
$LiPO_3$	-134.08	-537.66	-538.92	
$Li_4P_2O_7$	-133.38	-537.62	-538.62	
s1- Li_2PO_2N	-131.64	-536.06		-402.20
s2- Li_2PO_2N	-131.57	-536.02		-402.16
s3- Li_2PO_2N	-132.73	-537.27		-403.12

Computed eigenenergies associated with the crystalline structures investigated throughout this study (« nb » stands for non bridging oxygen atoms whereas « b » refers to bridging oxygen atoms)

	P2p	O1s, nb	O1s, b	N1s
P_2O_5	135.6	532.6	534.5	
P_3N_5 [59]	133.0			397.0
KH_2PO_4	133.2	532.4		

Experimental binding energies ($BE_{i,exp}^{ref}$) associated with reference materials (« nb » stands for non bridging oxygen atoms whereas « b » refers to bridging oxygen atoms))

3.2 Modelling of the electronic properties of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$: a new coordinence for nitrogen atoms

Émilie Guille, Germain Vallverdu, Yann Tison, Didier Bégué, Hervé Martinez, Isabelle Baraille

Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM) — Équipe de Chimie-Physique – 2 avenue du Président Angot 64000 Pau

Abstract

A preliminary work on Li_xPO_y and $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ systems allowed to check the validity of the computational approach used for the calculation of core-level binding energies, while it highlighted the possible existence of a new coordinence for nitrogen atoms ($\text{P}=\text{N}^-$), non considered experimentally up to now. Guided by the search for a suitable model of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, a solid electrolyte for applications in Li-ion batteries, we investigate the possibility of this new coordinence by means of a confrontation between theory and experiment which involves XPS, Raman and thermodynamic data. The present work confirms the possible existence of this coordinence in the amorphous state, this structural evidence implying the refinement of the commonly used diffusion models. On the basis of our results, we also propose a reliable theoretical model for the study of the electronic properties of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$.

3.2.1 Introduction

The increasing diversity of electronic portable devices implies a necessary thought on energy storage, those technologies being demanding in terms of lightness, size and battery life. The use of solid electrolytes nowadays constitutes a possible response to those growing requirements, while it also appears as an alternative solution to the safety problems induced by the common use of liquid electrolytes in Li-ion batteries. Besides, reactivity towards the electrodes is lowered in the case of solid electrolytes, this parameter still being one of the Achilles' heels of liquid electrolytes. Indeed, a solid-liquid interface (SEI) forms at the interface between the electrode and the electrolyte during the charge and discharge cycles, this passivation layer appearing both essential for the protection of the electrode and limiting for Li-ion diffusion. Both formation and properties of SEI have been largely investigated in the case of liquid electrolytes, while it is not the case for solid electrolytes, which motivates research on the interfaces with the electrodes and constitutes the background of the present study.

$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ class of compounds constitutes one of the most widely used solid electrolytes [13–18], as thin films synthesized through radio-frequency magnetron sputtering [3]. Using the synthetic route followed by Fleutot *et al.*, the first step consists in the amorphization of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, previous to the insertion of nitrogen atoms through the application of an N_2/Ar flux. This way of synthesis is not unique nor the most frequently used, as highlighted by the literature referring to the experimental study of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ [1,3,4,

6, 20, 49]. Nevertheless, despite abundant experimental works, this electrolyte has been little investigated by means of a theoretical approach. The most significant study in this sense was published by Du *et al.* [7], who described periodic models with the particular chemical composition $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$. In particular, none of the theoretical works [21–24] published up to now deals with the electronic behaviour of the electrolyte. Thus, with the aim of finding a suitable model for $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, able to simulate its electronic properties and adapted to be further used for the study of electrode/electrolyte interfaces, we made a first attempt starting from $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ systems [50]. Through the computation of their core-level binding energies (BE), we demonstrated that those models all fail to reproduce target experimental XPS data.

Our previous study allowed to validate the computational approach followed for the calculation of BE, thanks to a confrontation between theory and experiment, while we were also able to test the ability of the theoretical methods to reproduce the experimental XPS sensitivity. Thus, further to structural modifications we applied on $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ structures, we highlighted the possible existence of a $\text{P}=\text{N}^-$ coordinence, non-considered experimentally. Indeed, XPS analysis assume that the synthesis of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ involves the substitution of oxygen atoms by nitrogen ones so as to lead to both divalent and trivalent nitrogen coordinences, like schematically depicted in Figure 3.8.

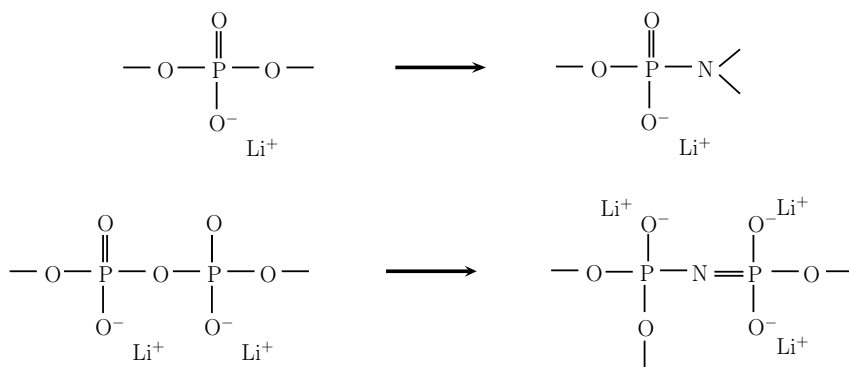


FIGURE 3.8 – Commonly accepted scheme for the substitution of oxygen atoms by nitrogen ones during the synthesis of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$: (top) leading to a trivalent nitrogen atom, (bottom) leading to a divalent nitrogen atom

The introduction of non-bridging nitrogen atoms leads to modifications on the nature of the chemical bonds around divalent nitrogen atoms, which appeared to shift the position of the corresponding N1s core peak towards higher energies, namely towards the experimental value got on $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ by Fleutot and coworkers [3]. In the light of the observations made on computed BE, and based on the fact that $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ models appeared to not properly reproduce the electronic properties of the electrolyte, we set up an intensive study with the dual goal of finding a suitable model of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ and testing the physical reality of a non-bridging (monovalent) coordinence for nitrogen atoms.

This paper presents the investigations we made following those two goals and is thus organized as follows : Section 2 summarizes the computational conditions used ; Section 3 focuses on the search for a suitable model of the electrolyte, through a confrontation between computed BE and experimental XPS data. This section end on the building of original models of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, based on successive periodic DFT and molecular dynamics treatments, while we demonstrated once again that the results gathered on those models could be improved through the addition of non-bridging nitrogen atoms. Thus, in order to check the physical reality of such a coordinence and thereby evidence whether or not those improvements can

be attributed to an artefact during the computational procedures, we present detailed vibrational and thermodynamic studies (section 4), once again as part of a coupling between experiment and theory. Finally, Section 5 draws general conclusions as for the original model proposed, while it deals with the consequences implied by the evidences on the possible existence of monovalent nitrogen atoms in $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ amorphous compounds.

3.2.2 Computational details

All calculations were performed using the plane wave DFT code available in the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [26, 27] within the generalized gradient approximation, using the PBE [28] functional. The electronic wave-functions were described in the Projected Augmented Wave (PAW) formalism [29, 30] and a realspace projection was further used for the total wavefunction analysis.

We checked the quality of the basis set by increasing the plane wave energy cut-off from 300 to 700 eV. The plane wave energy cut-off was set to 500 eV, which appeared to be a converged value for all of the crystalline systems studied. The Brillouin zone integration was done on a k -point grid distributed uniformly around the origin using a mesh of $4 \times 4 \times 4$. Cell parameters and atomic positions were fully relaxed, except for the study of clusters, as done for the evaluation of thermodynamic properties, for which only atomic positions were allowed to relax.

With the aim of evaluating enthalpies of reactions, we perform computations on clusters, using $15 \times 15 \times 15$ Å boxes, to ensure there is no interaction between the molecule and its image in the neighbouring boxes. The use of a plane waves type of approach there avoid basis set superposition errors.

For core-level binding energy (BE) computations, convergence on the eigenenergies is reached as far as electronic relaxation is allowed in a radius of about 4.0 Å around the atom of interest, to account for the final state effects [50]. Supercells of the materials investigated were thus considered to ensure a good reproduction of the environment around the atom studied, as reported in the Supporting Informations. The computational approach used for the calculation of core-level binding energies (BE) constitutes the subject of a previous paper, in which the methodology followed is explained in more details in reference [50]. We use the Slater-Janak transition-state model, based on the theorem by Janak [33] :

$$\frac{\partial E}{\partial \eta_i} = \epsilon_i(\eta_i) \quad (3.8)$$

where E corresponds to the total energy, η_i stands for the occupation number of the core level i and ϵ_i refers to the eigenenergy associated with the core level i . By integration of equation 3.8,

$$BE = \int_1^0 \epsilon_i(\eta_i) d\eta_i \quad (3.9)$$

Slater and Janak demonstrated that the previous integral can be rewritten as :

$$BE \approx \epsilon_i(1/2) \approx \epsilon_i(1) + \frac{1}{2}(\epsilon_i(0) - \epsilon_i(1)) \quad (3.10)$$

in which $\epsilon_i(\eta_i)$, with $\eta_i = 0, 1/2, 1$ refers to the eigenenergy associated with the core level i of interest, with occupation η_i . Equation 3.10 distinctly involves the initial ($\epsilon_i(1)$) and final state ($\epsilon_i(0)$) effects, as the most important factors for an accurate description of the core level electronic properties. The previous equation can be used as long as the eigenenergy of the core level of interest varies linearly upon its occupation number η_i , which was proved to be the case for N1s and O1s core orbitals, for the class of compounds studied here. Our previous paper [50] allowed an estimation of the error committed by use of the Slater-Janak theorem in the case of insulating, bulk-phase materials studied, in agreement with Lizzit *et al.* [36], so that 200-300 meV can be used as a reasonable margin of error on computed O1s and N1s BE. In the case of P2p core states, because of the deviation to linearity observed at the extrema, we will only discuss on the relative positions of computed BE, with no consideration of their absolute values, as done in reference [50].

In order to be free from the term associated with the workfunction of the material, that cannot be computed on bulk phase materials and prevents from a direct comparison between experiment and theory, BE are usually evaluated by means of a shift with respect to a reference material, allowing to get core-level shifts (CLS). This way of evaluation of BE also allows to minimize, by compensation, errors arising from the use of an approximated exchange and correlation functional.

In a goal of simplicity, to allow for a direct comparison between theory and experiment, we applied the following formula :

$$BE_{i,corr}^{mat} = BE_{i,exp}^{ref} + (\epsilon_{i,calc}^{mat} - \epsilon_{i,calc}^{ref}) \quad (3.11)$$

in which : $BE_{i,exp}^{ref}$ stands for the experimental binding energy related to the core orbital i of interest, in the reference material; $\epsilon_{i,calc}^{mat}$ stands for the computed eigenenergy of the core orbital i , in the material studied and, finally, $\epsilon_{i,calc}^{ref}$ represents the corresponding calculated eigenenergy of the core orbital i in the reference material. In this equation, the energy difference ($\epsilon_{i,calc}^{mat} - \epsilon_{i,calc}^{ref}$) corresponds to the CLS most encountered in the litterature [32,39,51] which allows to be free from the computation of the work function associated with the material of interest. The experimental binding energy of the reference material is then added to the shift, to get BE comparable to the experiment. Some judicious reference materials have been chosen for their chemical and electronic similarities with the systems of interest. Indeed, while the reference material can be in principle chosen arbitrarily for the evaluation of a chemical shift ($(\epsilon_{i,calc}^{mat} - \epsilon_{i,calc}^{ref})$), the estimation of the BE, as done in this paper, involves a shift with respect to the experimental XPS data of this reference material. As the XPS technique is very sensitive to the chemical environment surrounding each atom, reference materials have to be judiciously considered. Thus, reference materials have been chosen for each kind of chemical environment observed thanks to XPS analysis on $Li_xPO_yN_z$ materials :

1. P_2O_5 for O1s and P2p core orbitals in a bridge type environment (P-O-P) ;
2. P_3N_5 for N1s and P2p core orbitals in a bridge type environment (P-N-P) ;
3. KH_2PO_4 for the particular case of P2p and O1s core orbitals in a tetrahedral type environment (PO_4^{3-}).

All molecular dynamics simulations have been conducted with the DL_POLY code. We performed constant pressure (NPT) molecular dynamics simulations, starting from $LiPO_3$ and γ - Li_3PO_4 crystalline

structures. Simulation boxes contained 2400 atoms, for each structure, which corresponds to $2 \times 6 \times 2$ and $3 \times 5 \times 5$ unit cells for LiPO_3 and $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, respectively. As those simulations aim at reproduce the experimental way of getting amorphous Li_3PO_4 , the target material for the synthesis of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, both systems were heated from 300K to 900K (in the case of LiPO_3) or 1000K (in the case of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$) with temperature steps of 100K, in order to achieve vitreous structurations.

From 300K to 400K, a simulation of 1ns was applied, until convergence of the total energy. At higher temperatures, a simulation time of at least 2ns was necessary, because of the higher disorganization of the materials, implying hard convergence of the total energy. The two systems were then rapidly cooled, from 1000K (for $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$) or 900K (for LiPO_3) to 300K and then equilibrated for 2ns. Thus, the amorphous character obtained by this dynamical thermal treatment was preserved. We used a Born-Mayer [52, 53] type pair potential :

$$\phi_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp \frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}$$

where Z_i is the atomic number of atom i and r_{ij} the atomic distance between atoms i and j . Z respectively takes the values $2.00e$, $-0.80e$ and $0.40e$, for phosphorus, oxygen and lithium atoms. A_{ij} and ρ_{ij} are constants of simulation, which values are reported in the Supporting Informations. Those data were taken from the article by Prasada Rao *et al.* [54, 55] who optimized a force field for the study of ternary glasses $x\text{LiCl}-(1-x)(0.6\text{Li}_2\text{O}-0.4\text{P}_2\text{O}_5)$, which includes the study of LiPO_3 when x takes the value 0.

Calculations of structures, energies and vibrational Raman spectra were performed using the PBE exchange and correlation functional together with a 6-31G* basis set, as implemented in Gaussian09 C01 [56]. For the whole systems studied, several isomers were investigated to ensure an adequate sampling of the potential energy surface and allow the identification of the global minimum. Additionally, PBE/aug-cc-pVTZ method was also employed in agreement with the charged character of the systems and in order to control the accuracy of the PBE/6-31G* method. Results appear in very good agreement for all of the three systems tested (see the Supporting Informations). Raman intensities were obtained in the direct *ab initio* simulation at the same level of theory and will be expressed in terms of normalized units. The first and second derivatives of the polarizability were obtained by finite difference with the Placzek theory [57].

3.2.3 Results

3.2.3.1 Theoretical model for the electronic study of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ systems

Doping of Li_xPO_y crystalline structures This paragraph deals with the nitrogen doping of the three Li_xPO_y crystalline structures previously described [50], namely $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, LiPO_3 and $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (see Figure 3.9). Those structures have been chosen because of their specific tetrahedral organizations :

- $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, target material for the synthesis of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, is exclusively made of isolated phosphate tetrahedra.

- $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, constituted of phosphate dimers
- LiPO_3 , made of infinite phosphate (P-O-P) chains

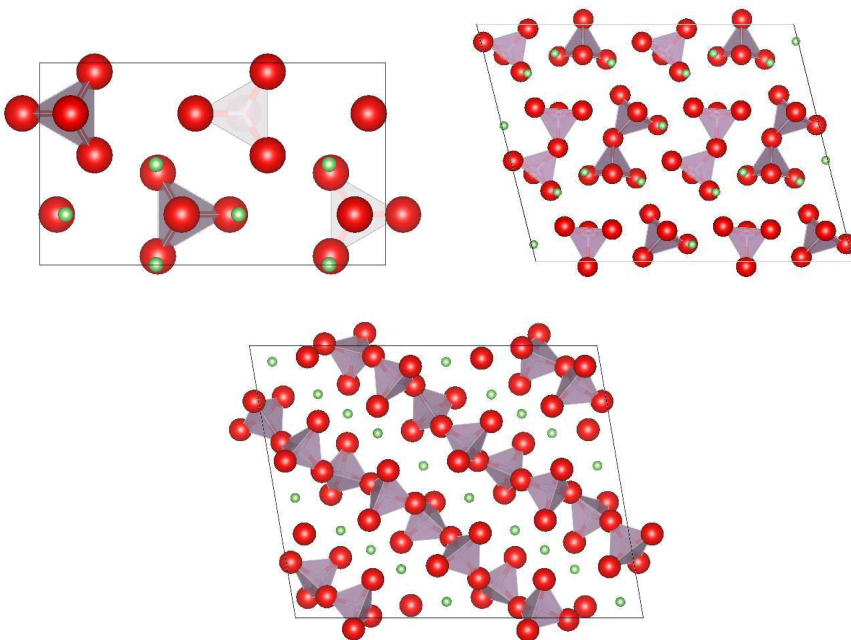


FIGURE 3.9 – Representations of the three crystalline Li_xPO_y structures : (top, left) $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, (top, right) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and (bottom) LiPO_3 . Red, green and purple atoms respectively refer to oxygen, lithium and phosphorus atoms.

In order to distinguish between those nitrogen doped structures, we will label them with respect to their tetrahedral structuration :

- Mono. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ in the case of doped $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, the doping leading to $\text{Li}_{3.0}\text{PO}_{3.75}\text{N}_{0.25}$
- Dim. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ in the case of doped $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, which has the chemical composition $\text{Li}_{2.5}\text{PO}_3\text{N}_{0.5}$
- Chain $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ in the case of doped LiPO_3 , with the stoichiometry $\text{Li}_{1.0}\text{PO}_{2.8}\text{N}_{0.2}$

The search for a suitable model of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, able to reproduce its electronic behaviour, goes through the computation of core level binding energies (BE), summarized in Table 3.7. Computed eigenenergies for all the systems studied throughout this work are also available in the Supporting Informations.

TABLE 3.7 – Computed O1s (*nb* refers to non-bridging kind of oxygen atoms, whereas *b* refers to bridging ones), N1s and P2p core orbital energies (BE, in eV) for doped crystalline Li_xPO_y compounds; experimental values refer to the work by Fleutot *et al.* [3] while we also report results gathered on $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ systems [50], for comparison. We used the following reference materials (cf. equation 3.11) : ^(a) P_2O_5 and ^(b) P_3N_5

	O1s (<i>nb</i>)	O1s (<i>b</i>)	N1s	P2p
Dim. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	532.6 ^(a)		395.6 ^(b)	131.6 ^(b)
Chain $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	532.0 ^(a)	533.2 ^(a)	394.8 ^(b)	130.6 ^(b)
s1- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	533.3 ^(a)		395.7 ^(b)	132.3 ^(b)
s2- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	533.3 ^(a)		395.7 ^(b)	132.4 ^(b)
s3- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	532.1 ^(a)		394.7 ^(b)	131.3 ^(b)
Experiment	532.3	533.5	397.9	132.8–133.8

3.2. Modelling of the electronic properties of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$: a new coordinence for nitrogen atoms

It should be noted that the doping of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ leads to the exclusive formation of non-bridging nitrogen atoms. However, there is no reference material available for the calculation of the corresponding N1s core peak, because the $\text{P}=\text{N}^-$ coordinence has not yet been experimentally characterized. The comparison of their computed eigenenergies ($\epsilon_{i,\text{calc.}}^{\text{mat}}$ term in equation 3.11) leads to the same conclusions as in our previous paper [50] and evidences that the peak associated with monovalent nitrogen atoms should appear at a lower binding energy than the corresponding peak associated with divalent nitrogen atoms. In fact, as the environment around the nitrogen atom ($\text{P}=\text{N}^-$) is electron enriched, it implies that it will require lesser energy to extract a N1s core electron, so that the corresponding binding energy will be lowered compared to divalent ($=\text{N}^-$) nitrogen atoms.

TABLE 3.8 – First neighbours surrounding the nitrogen atom chosen for the BE calculation for the three doped Li_xPO_y systems

	Coordination sphere	Number and type	Distance (Å)
Mono. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	1 st	P	1.62
	2 nd	3 Li	2.06-2.09
	3 rd	3 O	2.58-2.66
	4 th	Li	2.94
Dim. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	1 st	2 P	1.63-1.64
	2 nd	2 Li	2.19-2.20
	3 rd	2 O	2.47-2.51
s1- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	1 st	2 P	1.63
	2 nd	Li	2.01
	3 rd	2 O N	2.59-2.63 2.63
s2- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	1 st	2 P	1.63
	2 nd	Li	2.01
	3 rd	2 O N	2.59-2.60 2.63
s3- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$	1 st	2 P	1.62-1.63
	2 nd	2 Li	2.03
	3 rd	N O	2.56 2.61
Chain $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	1 st	2 P	1.63-1.64
	2 nd	4 O	2.52-2.56

The doping of crystalline Li_xPO_y structures does not provide any improvement, compared to the results obtained on $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ systems [50]. According to the structural analysis reported in Table 3.11, the nitrogen atom of interest in Dim. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ appears to have almost the same environment in its first coordination spheres as s1 and s2- $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ systems. The only significant difference lies in the two lithium atoms in its second coordination sphere, while they show longer interactions with the nitrogen atom than the observed Li–N distance in the case of s1 and s2. It thus seems that their effect on the N1s core peak position is minimized, so that the computed BE of s1, s2 and Dim. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ are rather equal. Because of the importance of lithium atoms on the N1s core peak position [50], we guess that the results obtained on the Chain $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ structure (*i.e.* the lower BE) can be attributed to the absence of lithium ion in the two first coordination spheres surrounding nitrogen atoms.

Nevertheless, various factors can be responsible for the position of N1s core peaks. One obvious parameter

is the chain length, which differentiates between the three doped crystalline structures. As the question of the chain length should be of a decisive importance on the reproduction of the amorphous structuration of the electrolyte, we decided to make molecular dynamics simulations in order to reproduce the amorphous form of Li_3PO_4 , the target material for the synthesis of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$. The conclusions thus drawn will be used as a basis for the building of new original structural models for the electrolyte.

Molecular dynamics study Molecular dynamics simulations were carried out in order to evaluate some recurring patterns in the organization of the phosphate chains. More precisely, it aimed at evaluate the average chain length in $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ materials. In a matter of simplicity from the point of view of simulations, and based on the HPLC measurement reported by Wang and coworkers on Li_xPO_y and $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ systems which suggest that the addition of nitrogen atoms in a Li_xPO_y structure don't affect the chain length, we decided to simulate the amorphization of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, the target material for the experimental synthesis of the electrolyte. Indeed, the experimental synthesis of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ starts from an amorphous form of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, obtained further to successive thermal treatments and previous to the addition of nitrogen atoms. Thin films of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ are then prepared, from this target material, by radio-frequency magnetron sputtering in a chamber submitted to an N_2/Ar flux. Actually, the theoretical study of the amorphization of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ should highlight the environments encountered by nitrogen atoms in the first times of the synthesis and thus allow to elucidate the different kinds of bonds they are likely to form further to the substitution of oxygen atoms. The recurring patterns isolated at the end of the simulation will finally be used to build original $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ models.

Molecular dynamics simulations have been done on $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ and on LiPO_3 in a goal of comparison. The main informations gathered could be summarized as follows :

- About ten stable configurations of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (obtained at the end of a 3 ns simulation at 300K) were heated from 300K to 1000K by step of 100K, beyond its glass transition ($T_g=875$ K). Phosphate dimers appeared starting from a heating temperature of about 500K. The number of dimers and, more rarely, of trimers, then increases with temperature. A cooling step to 200K was applied to all tested configurations to preserve the short chains formed.

Finally, the amorphization process of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ leads to the formation of short chains, of two to three tetrahedra, in a mixing with isolated tetrahedra.

- The same thermal treatments have been applied to ten stable configurations of LiPO_3 . The heating phase was carried on to 900K, as the compound breaks up beyond this temperature. This heating process is characterized by a chain reorganization, with a first phase - from 500 to 700K - in which the chain length decreases. Beyond 700K, the number of chains increases from 24 to about 30, with a length varying from 15 to 25 tetrahedra. Some phosphate dimers as well as few isolated PO_4^{3-} tetrahedra could also be noticed. From a point of view of chain organization, while they are all linear and parallel in the crystalline state, the vitreous state obviously comprises linear as well as ring chains, in agreement with the recurring patterns observed on phosphate clusters by Guimbretière *et al.* [58].

Once again, the amorphization of LiPO_3 lead to shorter chains, in a mixing with isolated tetrahedra.

Based on the observations gathered at the end of the simulations, on $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ and LiPO_3 , it appears that short chains, and mostly phosphate dimers, constitute a recurring pattern which should be representative of the structuration of those kind of Li_xPO_y amorphous materials; those results are in good

agreement with HPLC measurements done by Wang and coworkers [1], which showed that Li_xPO_y and $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ structures are mainly made of short phosphate chains (about 3 to 4 tetrahedra). It can be assumed that phosphate dimers, or at least short chains, could simulate the environments mostly encountered by nitrogen atoms at the beginning of the synthesis.

On the basis of those simulations and given the observations previously made on inter-chain distances and the possible existence of non-bridging nitrogen atoms, we built original models and computed their core level binding energies. The following paragraph will describe these models and discuss the computed results obtained on those new systems.

Building of original models Based on the results gathered at the end of molecular dynamics treatments, we built original periodic models including short chains. Original structures were built starting from a supercell of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ in which central atoms have been judiciously removed to insert the following clusters (see Figure 3.10) :

- a $\text{P}_2\text{O}_6\text{N}$ dimer (labelled as M1)
- a chain of three $\text{P}(\text{O},\text{N})$ tetrahedra, of stoichiometry $\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ (labelled as M2)
- a modified $\text{P}_2\text{O}_6\text{N}$ dimer, including a non-bridging nitrogen atom in order to evaluate its influence on the shift of the core peak of divalent nitrogen (labelled as M3)
- a cluster made of three PO_4^{3-} tetrahedra, connected through a trivalent nitrogen atom, as this nitrogen coordinence (cf. Figure 3.8) has not yet been investigated in this study (labelled as M4)

Computed core peaks for all of the potential models studied are reported in Table 3.9. BE computations have been done exclusively on divalent nitrogen atoms as calculation of N1s and P2p core peaks associated with non-bridging nitrogen atoms require an adapted reference material, with a well characterized $\text{P}=\text{N}^-$ environment. To our knowledge, such a coordinence has not yet been characterized experimentally in the case of nitrogen atoms involved in a $\text{P}-\text{N}$ bonding. Thus, we have no reference material available to be used for the calculation of the corresponding core peaks. However, the absolute values of the eigenenergies computed by VASP, referred to as $\epsilon_{i,\text{calc}}^{\text{mat}}$ in equation (3.11), give the position of the N1s core peak of non-bridging nitrogen atoms with respect to divalent and trivalent ones. Results (cf. Table 3.10) are in agreement with both experiment and previous computations. Table 3.9 shows that the computed N1s BE obtained on M1 get closer to the experimental XPS data than none of the other compound studied, while this result appears improved through the insertion of a non-bridging nitrogen atom to the dimer (model M3). M2, which should lead to better results [1], appears penalized by the presence, in the first coordination sphere around the nitrogen atom of interest, of a lithium atom (cf. Table 3.11) that lies closer to the nitrogen atom than the generally observed $\text{Li}-\text{N}$ interactions. The nitrogen atom is, in this case, electron enriched, so that its core level binding energy is lowered. Contrarily, in M3, lithium atoms lying in the vicinity of the considered nitrogen atom appear at slightly longer distances compared to the M1 system, as they tend to move towards the neighbouring monovalent nitrogen atom. This can account for the small shift observed on the N1s core peak position between those two systems.

Conclusions about the search for a theoretical model of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ The M1 model, modified through the addition of a non-bridging nitrogen atom (leading to M3), appears to lead to improved results, as its computed BE represent the closest values we obtained with respect to the experiment. We can thus made the reasonable assumption that this model can be used as a reliable model for the

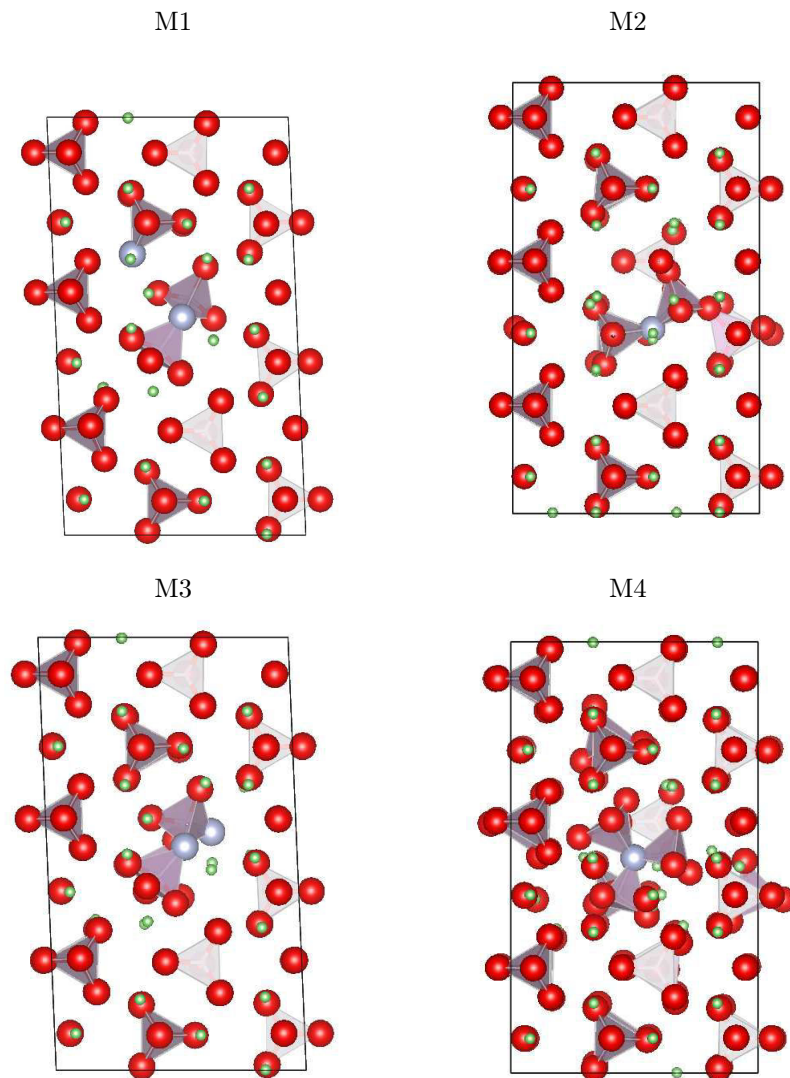


FIGURE 3.10 – Original models : (top, left) M1, (top, right) M2, (bottom, left) M3 and (bottom, right) M4; red, green, purple and blue atoms respectively refer to oxygen, lithium, phosphorus and nitrogen atoms.

TABLE 3.9 – Computed O1s, N1s and P2p core orbital energies (eV) for M1, M2, M3 and M4 model clusters; (b) and (nb) respectively refer to bridging and non-bridging oxygen atoms; we used the following reference materials (cf. equation 3.11) : ^(a) P_2O_5 and ^(b) P_3N_5

Core orbital	O1s (b)	O1s (nb)	N1s (=N-)	N1s (-N<)	P2p
M1		532.9 ^(a)	396.5 ^(b)		132.3 ^(b)
M2	536.2 ^(a)	532.1 ^(a)	395.3 ^(b)		136.4 ^(b)
M3		533.5 ^(a)	396.9 ^(b)		133.0 ^(b)
M4		533.2 ^(a)		398.0 ^(b)	132.4 ^(b)
Experiment [3]	533.4	532.3	397.9	399.3	132.8

TABLE 3.10 – Absolute values of the computed eigenenergies ($\epsilon_{i,calc.}^{mat}$) for our four original $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ models (eV)

$-\epsilon_{i,calc.}^{mat}$	N1s (=N-)	N1s (=N-)	N1s (-N<)
M1	401.41		
M2	402.57		
M3	400.96	399.19	
M4			402.56
Experiment	397.9		399.3

TABLE 3.11 – First neighbours surrounding the nitrogen atom (=N-) chosen for the BE calculation on original models

	Coordination sphere	Type of neighbour	Distance (Å)
M1	1 st	2 P	1.63-1.65
	2 nd	2 Li	2.00-2.01
	3 rd	2 O	2.54-2.56
M2	1 st	2 P Li	1.47-1.57 1.59
	2 nd	2 Li O	1.89-2.04 1.92
M3	1 st	2 P	1.64-1.65
	2 nd	2 Li	1.97-2.11
	3 rd	2 O	2.55-2.57
M4	1 st	3 P	1.71-1.75
	2 nd	Li	2.04
	3 rd	2 O	2.44-2.46

study of the electronic properties of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ systems. Nevertheless, the shift observed on the N1s core peak position of divalent nitrogen atoms further to the insertion of a monovalent nitrogen raises the issue about the reality of such a coordinence. As this nitrogen coordinence has not yet been experimentally considered in such systems, we can wonder as for the physical meaning of considering such a new kind of nitrogen atoms. In particular, as the N1s core peak position is sensitive to the presence of lithium atoms around the nitrogen atom of interest, physical evidences of the possibility of encountering non-bridging nitrogen atoms in $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ systems are necessary, otherwise this computed shift is no more than an artefact.

The following paragraph deals with a coupling between experiment and theory to solve the question of the reality of such a coordinence in $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ systems.

3.2.3.2 On the possible existence of a $\text{P}=\text{N}^-$ coordinence in $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ systems

Vibrational study The extended study conducted on $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ models highlights the possibility of encountering non-bridging nitrogen atoms in the amorphous state, as the presence of such nitrogen atoms shift the position of the N1s core peak associated with divalent nitrogen atoms towards the experimental value. Following the work by Fleutot and coworkers [3], we computed the vibrational properties of various models of phosphate dimers, doped by nitrogen atoms, in order to interpret the experimental Raman spectra obtained on various $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ compositions in the light of computed data. Some of the cluster models studied will thus involve non-bridging nitrogen atoms, so as to test the validity of the structural assumptions made on the basis of computed BE. Experimental Raman spectra [3] are shown in Figure 3.12.

Concerning the study of the phosphate network by vibrational spectroscopy, it is generally assumed that vibrational optic modes are rather localized and that the symmetry of the basic building structural element is expected to govern the optical spectroscopic activity [58]. Following those assumptions, we first considered a $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}, 4 \text{Li}^+]$ cluster, as a phosphate dimer should be representative of the amorphous form of Li_3PO_4 , according to both HPLC measurements [1] and molecular dynamics study (this work). This target material, labelled as « LiPON-0 » on Figure 3.12, should allow to further characterize the influence of nitrogen atoms as well as to evaluate the relevance of the computational models used compared to the vibrational properties we attempt to calculate. Table 3.12 summarizes the computed wavenumbers and their corresponding assignments and intensities.

TABLE 3.12 – Computed wavenumbers (cm^{-1}) and their corresponding assignments and intensities for a $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}, 4 \text{Li}^+]$ cluster; (s) strong, (m) medium, (w) weak, (vw) very weak

Computed wavenumber	Intensity	Assignment
1166–1138	(w)	ν_{as} (P=O)
1012	(m)	ν_{as} (P=O)
944 (comb. mode)	(s)	ν_s (P=O)+ ν_{as} (P–O–P)
876	(vw)	ν_s (P=O)
824	(w)	ν_{as} (P–O–P)
655 (comb. mode)	(vw)	ν_s (P–O–P)+ δ (PO_3)
635–626 (comb. mode)	(vw), (w)	δ (P–O–P)+ α (PO_3)

This phosphate dimer presents a characteristic signature at 944 cm^{-1} , corresponding to a combination mode of the stretching vibrations of P=O and P-O-P bonds. Another distinctive feature is the peak located at 1012 cm^{-1} , which corresponds to the asymmetrical stretching vibrations of P=O bonds. Those two computed peaks fit well with the experimental spectra, respectively reproducing the bands observed at 950 and 1025 cm^{-1} . The rest of the computed wavenumbers appear far too weak to be properly characterized, even in the area ranging from 1200 to 1170 cm^{-1} , corresponding to other stretching vibrations of P=O bonds. Our computational conditions appear to properly reproduce the experimental Raman spectra, so as to guess that this method will be suitable for the vibrational study of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ clusters.

Experimentally (cf. Figure 3.12), we can note some significant modifications on the vibrational spectra further to the addition of nitrogen atoms :

- at first, the extinction of the signal between 640 and 600 cm^{-1}
- secondly, the peak ranging from 850 to 700 cm^{-1} appears exalted and widened
- thirdly, the intensity of the distinctive mode located at 950 cm^{-1} decreases
- finally, the peak beyond 1050 cm^{-1} widened

On the basis of our previous results, we considered six clusters (see Figure 3.11) likely to be representative of the amorphous structuration of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$.

Precisely, cluster C1 only contains a bridging nitrogen atom, bonded to two phosphorus atoms, in a P=N-P coordinence. Cluster C2 only contains a non-bridging nitrogen atom, corresponding to a P=N⁻ coordinence. Cluster C3 contains both bridging and non-bridging nitrogen atoms, allowing to evaluate the combination modes. In addition, two isolated tetrahedra were investigated, *i.e.* PO_4^{3-} and PO_3N^{4-} , whereas the trivalent coordination experimentally considered for nitrogen atoms, which has been little investigated in the previous XPS study, has been also computed and will be referred to as cluster C4. Negative charges were balanced by addition of lithium atoms to act as counter ions.

Table 3.13 summarizes the computed wavenumbers and their corresponding assignments and intensities.

Thanks to those computed vibrational properties, and considering only the vibrational modes with a non-negligible intensity (*i.e.* labelled (s), (m) or (w)), we can first observe that the unique presence of trivalent nitrogen atoms (C4) have to be dismissed. The peak computed to lie at 962 cm^{-1} , corresponding to a combination mode between the stretching vibrations of P-N and P-O bonds, could be part of the widen peak experimentally centered at 950 cm^{-1} , even so in this wavenumber range characteristic vibrations of P=N⁻ bonds are also expected (C2, peak computed at 970 cm^{-1}). Besides, we cannot associate the exaltation of the modes lying between 850 and 700 cm^{-1} to the presence of trivalent nitrogen atoms on the basis of our computed wavenumbers and intensities. Much care needs to be taken for the vibrational study of amorphous structures, in which micro-structurations can be encountered and modify both the shape and the intensity of the peaks [58]. Thus, we cannot exclude the presence of trivalent nitrogen atoms. However, our computations tend to demonstrate that this coordinence is either unlikely or present in a low amount.

An analysis of the computed modes reveals that the spectral area ranging below 900 cm^{-1} appears too complex to make any unambiguous assignment, as both bending and stretching vibrations implying

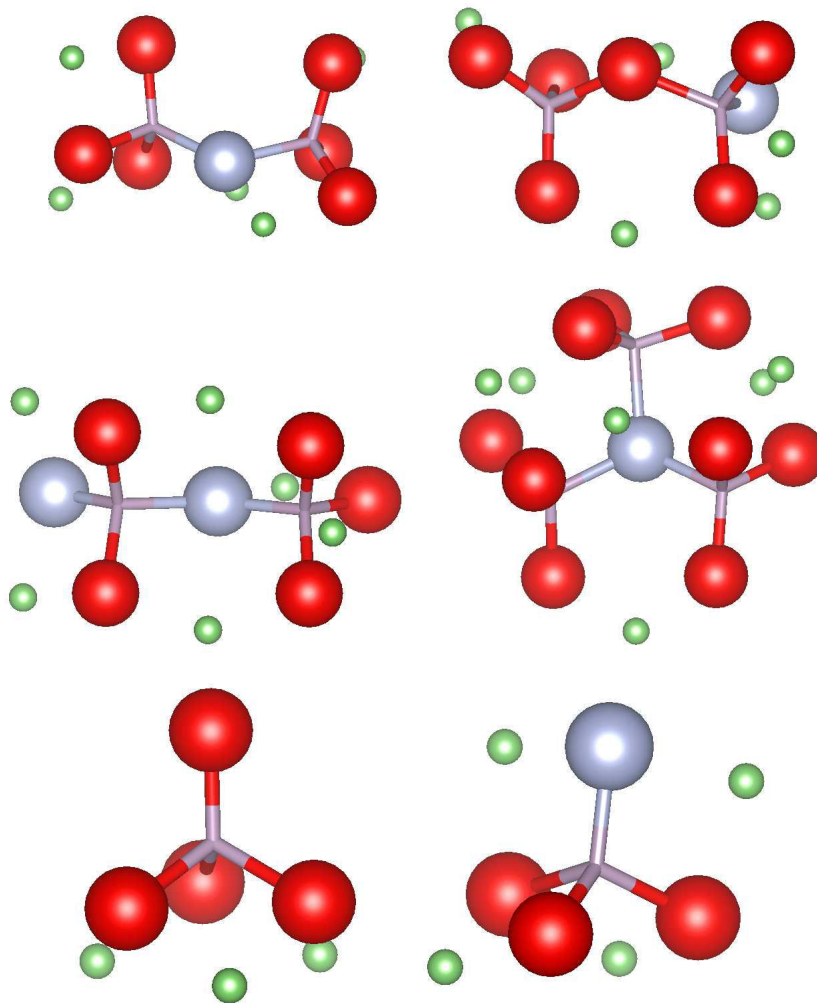


FIGURE 3.11 – Figures of the clusters considered for the computation of Raman spectra : (top, left) : C1, (top, right) : C2, (middle, left) : C3, (middle, right) C4, (bottom, left) $[PO_4^{3-}, 3 Li^+]$, (bottom, right) $[PO_3N^{4-}, 4 Li^+]$

3.2. Modelling of the electronic properties of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$: a new coordinence for nitrogen atoms

TABLE 3.13 – Computed Raman wavenumbers (cm^{-1}) and their corresponding intensities and assignments; (s) strong, (m) medium, (w) weak, (vw) very weak

	Computed wavenumber	Intensity	Assignment
C1	1129	(w)	ν_{as} (P=O)
	1048	(w)	ν_{as} (P=O)
	1017	(vw)	ν_{as} (P-N)
	994, 901	(m), (w)	ν_{as} (P-O)
	867	(vw)	ν_s (P-O)
	825	(vw)	ν_s (P-O) in opposition of phase
	701, 656	(vw), (vw)	δ (P-N-P)
	642	(vw)	δ (O-P-O)
C2	1155, 1085	(w), (vw)	ν_{as} (P=O)
	1025 (comb. mode)	(m)	ν (P=N ⁻)+ ν_{as} (P=O)
	970	(m)	ν (P=N ⁻)
	880	(vw)	ν_s (P[O,N] ₃)
	852, 794	(vw), (vw)	ν_{as} (P-O-P)
	675	(vw)	δ (O-P-O)
C3	1082	(w)	ν_{as} (P=O)
	1040 (comb. mode)	(s)	ν_{as} (P=N-P)+ ν (P=N ⁻)
	1015	(m)	ν_s (=N-P=N ⁻)
	895	(vw)	ν_s (PO ₃)
	859, 763	(w), (vw)	ν_s (PO ₂)
	682, 666	(w), (vw)	δ (=N-P=N ⁻)
	523	(w)	ν_s (=N ⁻ +Li)
C4	1171 – 1121	(m), (m)	ν_{as} (PO ₃)
	962 (comb. mode)	(s)	ν_s (P-N)- ν_s (P-O)
	792, 773	(vw)	ν_{as} (P-N)
	691 (comb. mode)	(vw)	ν_s (P-N)+ ν_s (Li ⁺ -O)
	669-626	(vw)	δ (O-P-O)
PO ₄ ³⁻ , 3 Li ⁺	1207	(w)	ν_s (P=O)
	820	(vw)	ν_{as} (P-O)
	781	(vw)	ν_s (P-O)
	583, 541	(w)	δ (O-P-O)
PO ₃ N ⁴⁻ , 4 Li ⁺	1088	(s)	ν (P-N)- ν (P-O)
	950 (comb. mode)	(m)	ν (P-N)+ ν (P-O)
	796	(w)	ν_{as} (PO ₃)
	695	(m)	δ (PO ₃ N)
	678 (comb mode)	(w)	δ (P-N), ν (=N ⁻ -Li ⁺), ν (O ⁻ -Li ⁺)
	634, 603	(w), (m)	ν (P-Li ⁺)
	576, 540	(w), (vw)	δ (O-P-O)

P-N and P-O bonds from different cluster configurations are likely to constitute the peak visible between 850 and 695 cm^{-1} . However, the peak observed experimentally between 1080 and 1000 cm^{-1} can be unambiguously assign to the coexistence of three species, *i.e.* C1, C2 and C3. Indeed, the maximum experimentally located at 1025 cm^{-1} seems to be attributable to a combination mode between the stretching vibrations of P=N⁻ and P=O bonds (cf. C2), while the widening of this peak can be associated to both =N-P=N⁻ (cf. C3) and P=O (cf. C1) stretching vibrations. Besides, the peak visible at 950 cm^{-1} on the experimental Raman spectra can be attributed to a combination mode between the stretching vibrations of P-N and P-O bonds, as computed in the case of $[\text{PO}_3\text{N}^{4-}, 4 \text{Li}^+]$, which corresponds to an isolated tetrahedra containing a non-bridging nitrogen atom. As previously noted, the enlargement observed on that peak with the doping process can be attributed to both characteristic vibrations of the P-N bonds of a trivalent nitrogen atom and vibrations of P=N⁻ bonds of non-bridging nitrogen atoms.

Finally, the confrontation between experimental and computed Raman spectra allows us to assume the probable coexistence of both bridging and non-bridging nitrogen atoms. This constitutes an interpretation based on computed Raman wavenumbers. Starting from this interpretation we simulated the Raman spectra :

- that should correspond to the commonly accepted experimental interpretation, using clusters C1, C4 as well as $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}, 4 \text{Li}^+]$;
- corresponding to computed results, using C3 and $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}, 4 \text{Li}^+]$ clusters

Simulated spectra are depicted in Figure 3.12. We used the compositions reported by Fleutot and co-workers [3] in order to get spectra with weighted contributions, representative of the respective chemical compositions of LiPON-0, LiPON-2, LiPON-5, LiPON-20 and LiPON-40 systems (see Table 3.14). Figure 3.12 clearly evidences that the experimental interpretation, which mainly consider clusters C1 and C4, doesn't lead to the appearance of the experimentally observed peaks (symbolized by the black arrows) when increasing the nitrogen rate. This observation appears true both in the spectral area 695-850 cm^{-1} and for the peak spreading between 1020 and 1090 cm^{-1} . Conversely, the interpretation we made based on computed wavenumbers is in good agreement with the experimental spectra ; it reproduces the noticeable appearance of the peak around 750 cm^{-1} as well as the widening of the peak initially centered at 1025 cm^{-1} . Those conclusions reinforce the hypothesis whereby $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ systems can be partly made of dimers containing both divalent and monovalent nitrogen atoms.

	Exp. interpretation	Comp. interpretation
LiPON-0	P_2O_7 (100%)	P_2O_7 (100%)
LiPON-2	P_2O_7 (89.7%), C1 (4.6%), C4 (5.7%)	P_2O_7 (89.7%), C3 (11.3%)
LiPON-5	P_2O_7 (78.6%), C1 (12.0%), C4 (9.4%)	P_2O_7 (78.6%), C3 (21.4%)
LiPON-20	P_2O_7 (74.2%), C1 (15.5%), C4 (10.3%)	P_2O_7 (74.2%), C3 (25.8%)
LiPON-40	P_2O_7 (71.0%), C1 (18.0%), C4 (11.0%)	P_2O_7 (71.0%), C3 (29.0%)
C1+C4	C1 (50%) + C4 (50%)	
C2		C2 (100%)
C3		C3 (100%)

TABLE 3.14 – Weighting applied to simulated spectra in both computational and experimental interpretations

This work on the possible existence of non-bridging nitrogen atoms in amorphous $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ systems will be now completed by thermodynamic data. Computed thermodynamic properties will be analyzed in the light of the Raman data presently collected, and focus to the physical reality of the P=N⁻ coordinence.

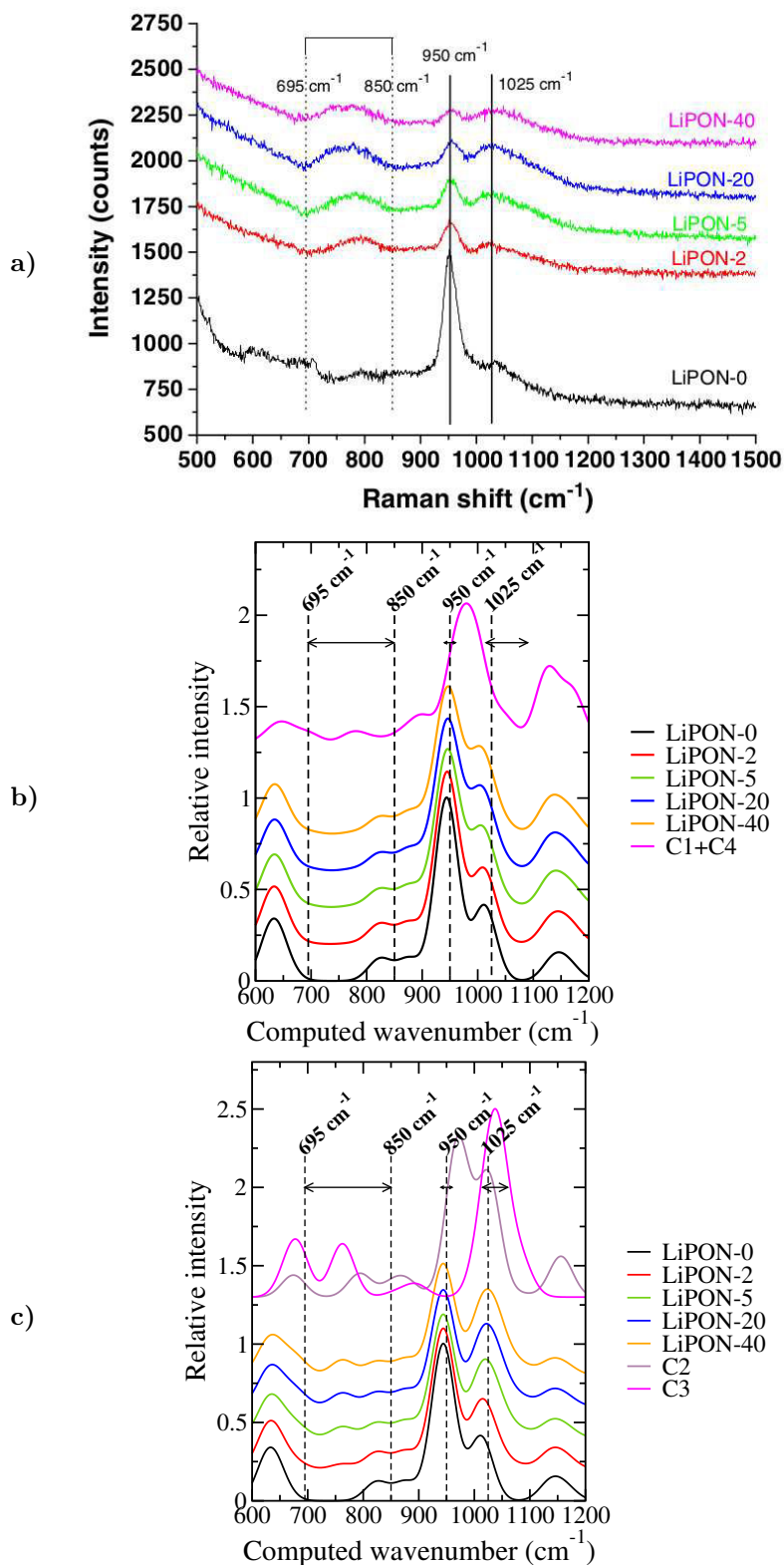


FIGURE 3.12 – Experimental and simulated Raman spectra : a) experimental spectra, b) experimental interpretation, c) interpretation based on computations; arrows indicate the position and length of experimental peaks

Thermodynamic study Both BE and Raman spectra calculations tend to demonstrate the possible existence of non-bridging nitrogen atoms. A thermodynamic study was finally done to disprove or confirm the interpretations we made on experimental and computed Raman and XPS spectra. We calculated the energy cost for the substitution of a $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ dimer by (i) a divalent and (ii) a non-bridging nitrogen atom, respectively considering reactions 1 and 2 (cf. Table 3.15), whereas the formation of trivalent nitrogen atoms was evaluated thanks to reaction 3. As M3, which involves both divalent and non-bridging nitrogen atoms, leads to proper results, we also considered reactions 4 and 5. While reaction 4 involves the substitution by a non-bridging nitrogen atom when the dimer considered yet contains a divalent nitrogen atom, reaction 5 initially considers a dimer containing a non-bridging nitrogen atom, the bridging oxygen atom being further substituted by a nitrogen one. Calculated enthalpies for all those reactions are summarized in Table 3.15.

Computed results show that the formation of trivalent nitrogen atoms, following equation 3, is not thermodynamically favoured, while the formation of divalent and monovalent nitrogen atoms appears to be spontaneous at 0K. In order to make sure of that, we considered other ways likely to lead to the creation of trivalent nitrogen atoms. We particularly focus on reactions that start from clusters containing non-bridging nitrogen atoms, as they could serve as intermediates, able to lower the enthalpy of reaction. Table 3.16 reports the considered reactions, which mainly differ by the nitrogen rate in the product cluster, and their corresponding computed enthalpies of reaction.

Calculated enthalpies of reaction at 0K clearly evidence the fact that the formation of trivalent nitrogen atoms is thermodynamically unfavoured. Together with both computed Raman and XPS spectra, this tends to break the substitution model that suggests the preferential formation of trivalent nitrogen atoms over divalent ones during the first times of the synthesis of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, as suggested in articles [2, 3].






	Reaction	ΔH_r^0 (kcal/mol)
1	 $[O_3P-O-PO_3, 4 Li^+] + \frac{1}{2} N_{2(g)} + Li^+ \longrightarrow [O_3P-N-PO_3, 5 Li^+] + \frac{1}{2} O_{2(g)}$	-219.8
2	 $[O_3P-O-PO_3, 4 Li^+] + \frac{1}{2} N_{2(g)} + Li^+ \longrightarrow [O_3P-O-PO_2N, 5 Li^+] + \frac{1}{2} O_{2(g)}$	-186.5
3	 $3[PO_4^{3-}, 3 Li^+] + \frac{1}{2} N_{2(g)} \longrightarrow [P_3O_9N_6^{6-}, 6 Li^+] + \frac{3}{2} O_{2(g)} + 3 Li^+$	+848.8
4	 $[O_3P-N-PO_3, 5 Li^+] + \frac{1}{2} N_{2(g)} + Li^+ \longrightarrow [O_3P-N-PO_2N, 6 Li^+] + \frac{1}{2} O_{2(g)}$	-174.9
5	 $[O_3P-O-PO_2N, 5 Li^+] + \frac{1}{2} N_{2(g)} + Li^+ \longrightarrow [O_3P-N-PO_2N, 6 Li^+] + \frac{1}{2} O_{2(g)}$	-208.2

TABLE 3.15 – Calculated enthalpies of formation

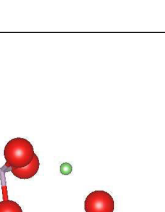


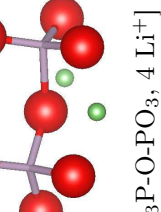
Reaction	ΔH_r^0 (kcal.mol ⁻¹)
  $[O_3P-O-PO_2N, 5 Li^+] + 2 [O_3P-O-PO_3, 4 Li^+] \longrightarrow [P_6O_{18}N, 9 Li^+] + O_{2(g)} + 4 Li^+$	+974.7
  $2 [O_3P-O-PO_2N, 5 Li^+] + [O_3P-O-PO_3, 4 Li^+] \longrightarrow [P_6O_{17}N_2, 10 Li^+] + O_{2(g)} + 4 Li^+$	+942.2

TABLE 3.16 – Reactions likely to lead to trivalent nitrogen atoms, starting from cluster containing non-bridging nitrogen atoms

3.2.4 General conclusions

Both molecular dynamics simulations and HPLC measurements [1] pointed out that the structural organization in the amorphous state is mainly constituted of short chains. Besides, all computations done throughout this paper tend to demonstrate the physical possibility of a $\text{P}=\text{N}^-$ coordinence for nitrogen atoms. The presence of monovalent nitrogen atoms first appeared to shift the position of the N1s core peak associated with divalent nitrogen atoms, because of the structural reorganization which tends to take lithium atoms away from divalent nitrogen atoms, making them slightly electron deficient.

Computation of Raman spectra and calculation of enthalpies of reactions further confirmed this assessment on the possible existence of monovalent nitrogen atoms. Indeed, in a comparison between experiment and theory, we demonstrated that the experimental Raman spectrum [3] brings out dimers and isolated tetrahedra involving both divalent and monovalent nitrogen atoms, while trivalent ones are likely to appear in minority even if we cannot cast doubt on the existence of such a coordinence. Those results are in agreement with the enthalpies of reaction, which clearly suggest that the formation of trivalent nitrogen atoms is thermodynamically unfavoured.

All those observations point out the possible existence of monovalent nitrogen atoms in the amorphous state. Besides, such a coordinence requires to refine the commonly used lithium ions' diffusion scheme. Indeed, the study of the structural organization is essential to build consistent model for the diffusion of lithium ion through the electrolyte. The diffusion model commonly considered assumes that doping nitrogen atoms implies a reduction of the number of mobile lithium ions, so that mobile ions that remains can diffuse more efficiently throughout the electrolyte. This can be easily understood thanks to the substitution models depicted in Figure 3.13, which lead to divalent and trivalent nitrogen atoms.

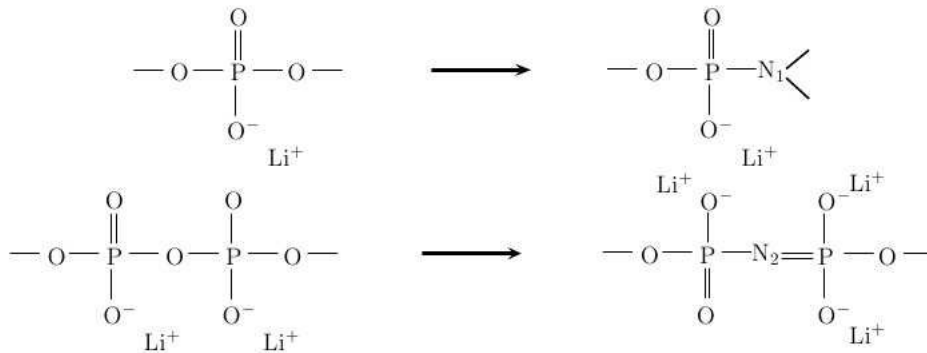


FIGURE 3.13 – Substitution model leading to the formation of divalent and trivalent nitrogen atoms

The presence of divalent nitrogen atoms implies the creation of additional $-\text{O}^- \text{ } ^+\text{Li}$ type of oxygen atoms. Thus, as ionic interactions bind part of oxygen and lithium atoms and consequently reduce the amount of mobile lithium ions, the diffusion of unbounded lithium ions is made easier. Besides, trivalent nitrogen atoms partly lead to a network reorganization, through cross-linking, which enhance the ionic conductivity as long as the amount of trivalent nitrogen atoms remains limited, so as to avoid the creation of preferential pathways.

The appearance of non-bridging nitrogen atoms could be explained thanks to the substitution model

depicted in Figure 3.14.

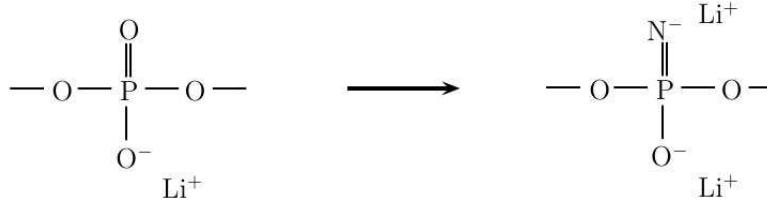


FIGURE 3.14 – Substitution model leading to the formation of non-bridging nitrogen atom

Considering the commonly used diffusion scheme, the presence of non-bridging nitrogen atoms could both (i) regulate the amount of mobile lithium ions and (ii) allow more efficient jumps between sites. Indeed, the energy of the $=\text{N}^- \text{ } ^+\text{Li}$ ionic bond is lesser than the energy of the $-\text{O}^- \text{ } ^+\text{Li}$ interaction. Lithium ions are thus less tightly bounded to nitrogen atoms, so that this interaction can be easily formed and broken, allowing ions to pass from one site to another. This assumption should be consistent with the reduction of the activation energy, observed when passing from Li_xPO_y to $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ materials [3]. As this activation energy is correlated to the stabilization of lithium ions during their jump from one site to another, we can assume that the presence of non-bridging nitrogen atoms can be responsible for the reduction of the activation energy.

In conclusion, we have demonstrated the possible existence of non-bridging nitrogen atoms in amorphous $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$. Calculation of electronic and vibrational properties, as well as thermodynamic considerations, allow to argue in favor of the existence of a $\text{P}=\text{N}^- \text{ } ^+\text{Li}$ coordinence. In addition, all our results suggest that the trivalent coordinence for nitrogen atoms is unlikely to be present in large amount in those kind of vitreous systems. Those structural evidences will have to be taken into account for further studies on this type of materials, from both experimental and theoretical points of view. Indeed, such a structural result should allow to refine diffusion models and thus help to find solutions to the limiting phenomena likely to influence lithium ion diffusion.

Moreover, two more structural parameters have been highlighted to play a significant role on electronic properties, *i.e.* the chain length and the inter-chain distance. All those three factors allow to explain the unsatisfactoriness obtained on $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ models proposed by Du and coworker [7], and lead us to build original models. Among the four models tested, all built starting from the crystalline structure of $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, our modified dimer model appears as the best model to reproduce the electronic properties of $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$. Its size and structure make it a good candidate for the study of solid electrode/electrolyte interfaces.

Supporting Informations

A) Supercells for BE calculations

System	Size of the supercell
P_2O_5	$2 \times 2 \times 2$
P_3N_5	$1 \times 2 \times 1$
KH_2PO_4	$2 \times 1 \times 2$
Mono. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	$2 \times 1 \times 2$
Dim. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	$2 \times 2 \times 2$
Chain $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	$1 \times 2 \times 1$
M1	$2 \times 1 \times 2$
M2	$2 \times 1 \times 2$
M3	$2 \times 1 \times 2$
M4	$2 \times 1 \times 2$

Size of the supercells used for BE computations

B) Parameters used for molecular dynamics simulations

$i - j$ interaction	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)
Li-Li	206.43	0.0083
Li-O	15900.42	0.16
P-P	10.91	0.001
P-O	900.57	0.225
O-O	3000.43	0.25

Interatomic parameters used in the two-body Buckingham type term [54,55]

C) Estimation of the basis set effects on the computation of Raman spectra

6-31G*		cc-pVTZ	
Frequency	Intensity	Frequency	Intensity
1082	(w)	1082	(w)
1040	(s)	1046	(s)
1015	(m)	1013	(m)
895	(vw)	897	(vw)
859	(w)	858	(w)
763	(vw)	775	(vw)
682	(w)	682	(w)
666	(vw)	659	(vw)
523	(w)	518	(w)

Evaluation of the basis set effects (computations were done on cluster C3); (s) strong, (m) medium, (w) weak, (vw) very weak

D) Computed eigenenergies and experimental BE

System	ϵ_i^{calc} (P2p)	ϵ_i^{calc} (O1s, <i>nb</i>)	ϵ_i^{calc} (O1s, <i>b</i>)	ϵ_i^{calc} (N1s)
P_2O_5	-133.82	-536.76	-538.34	
P_3N_5	-130.98			-400.87
KH_2PO_4	-133.76	-538.09		
Mono. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	-131.51	-536.94		-400.47
Dim. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	-132.35	-536.73		-402.26
Chain $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$	-133.38	-537.36	-539.44	-403.08
M1	-131.62	-536.56		-401.41
M2	-127.55	-537.29	-536.61	-402.57
M3	-130.98	-535.86		-400.96
M4	-131.63	-536.18		-402.56

Computed eigenenergies (in eV) associated with the crystalline structures investigated throughout this study (*nb* stands for non bridging oxygen atoms whereas *b* refers to bridging oxygen atoms)

	P2p	O1s (<i>nb</i>)	O1s (<i>b</i>)	N1s
P_2O_5	135.6	532.6	534.5	
P_3N_5 [59]	133.0			397.0
KH_2PO_4	133.2	532.4		

Experimental binding energies ($BE_{i,exp}^{ref}$, in eV) associated with reference materials ((*nb*) stands for non bridging oxygen atoms whereas (*b*) refers to bridging oxygen atoms))

E) Structural data
1) Mono. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$

Parameter (Å)	$\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (undoped)	Mono. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (doped)
<i>a</i>	6.17	6.19
<i>b</i>	10.61	10.68
<i>c</i>	4.99	4.99
α (°)	90.0	90.24
β (°)	90.0	89.76
γ (°)	90.0	89.69
P–O	1.56	1.56-1.57
P=N ⁻		1.64
Li–O	1.95-2.05	1.94-2.05
Li–N		1.99-2.21

Structural parameters associated with the $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ system, before and after (Mono. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) nitrogen doping

2) Dim. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$

Parameter (Å)	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (undoped)	Dim. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (doped)
a	8.62	8.68
b	7.21	7.42
c	5.23	5.01
α (°)	111.54	110.04
β (°)	90.06	90.26
γ (°)	102.52	99.05
P-O	1.65	1.55-1.57
P=N-		1.64-1.65
Li-O	1.93-2.07	1.93-2.09
Li-N		2.09-2.14

Structural parameters associated with the $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ system, before and after (Dim. $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) nitrogen doping

3) Chain $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$

Parameter (Å)	LiPO_3 (undoped)	Chain $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (doped)
a	13.31	13.39
b	5.49	5.49
c	16.74	16.99
α (°)	90.0	90.0
β (°)	99.3	100.28
γ (°)	90.0	90.0
P-O	1.50-1.64	1.50-1.64
P=N-		1.63-1.64
Li-O	1.92-2.04	1.97-2.60
Li-N		3.16

Structural parameters associated with the LiPO_3 system, before and after (Chain $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) nitrogen doping

4) M1

Parameter	Optimized value (Å)
a	8.93
b	10.28
c	4.86
α (°)	88.47
β (°)	88.93
γ (°)	92.39
P-O	1.52-1.56
P=N-	1.63-1.65
Li-O	1.78-2.08
Li-N	2.00

Structural parameters associated with the M1 system

5) M2

Parameter	Optimized value (Å)
a	9.54
b	10.93
c	7.71
α (°)	90.0
β (°)	90.0
γ (°)	90.0
P-O	1.55-1.58
P=N-	1.47-1.57
Li-O	1.98-2.39
Li-N	1.59-2.04

Structural parameters associated with the M2 system

6) M3

Parameter	Optimized value (Å)
a	8.93
b	10.28
c	4.86
α (°)	88.47
β (°)	88.93
γ (°)	92.39
P-O	1.52-1.57
P=N-	1.64-1.65
P=N ⁻	1.53
Li-O	1.82-2.05
Li-N	1.77-2.44

Structural parameters associated with the M3 system

7) M4

3.2. Modelling of the electronic properties of $Li_xPO_yN_z$: a new coordinence for nitrogen atoms

Parameter	Optimized value (Å)
a	9.09
b	10.42
c	7.35
α (°)	90.0
β (°)	90.0
γ (°)	90.0
P-O	1.54-1.57
P-N	1.71-1.75
Li-O	1.84-2.14
Li-N	2.04

Structural parameters associated with the M4 system

3.3 Diffusion des ions lithium au sein de clusters modèles

Pour étayer ou non l'hypothèse de l'existence d'atomes d'azote monovalents, nous avons envisagé une étude préliminaire de la diffusion des ions lithium au sein des clusters modèles considérés dans le cadre de l'étude Raman. L'objectif est de comparer les barrières de diffusion du lithium, donc la capacité de l'ion lithium à la diffusion, lorsque l'on considère :

- un cluster contenant un dimère phosphate, $[P_2O_7^{4-}, 4 Li^+]$, noté C1
- un dimère comportant un atome d'azote divalent, soit un cluster $[P_2O_6N^{5-}, 5 Li^+]$, noté C2
- un dimère comportant deux atomes d'azote (monovalent et divalent), correspondant à un cluster $[P_2O_5N_2^{6-}, 6 Li^+]$ et noté C3

Les chemins de diffusion de l'ion lithium ont été calculés à l'aide du logiciel Gaussian09 (PBE/6-31G*) suivant l'approche QST2 (« Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton ») [60, 61]. Dans cette méthode, similairement à une approche NEB (cf. chapitre 4 suivant), l'état initial (noté \vec{R}) et l'état final (noté \vec{P}) sont imposés, puisqu'ils correspondent à des états stationnaires. L'algorithme consiste à calculer le chemin de plus grande pente, permettant de déterminer l'état (ou les états) de transition recherché(s). Les états \vec{R} et \vec{P} sont reliés, dans la procédure de calcul, par un arc de cercle (cf. Figure 3.15). Le milieu de cet arc de cercle, noté \vec{X} , constitue le premier point considéré pour le calcul. Le calcul de la tangente à la courbe en \vec{X} permet d'accéder à la pente en ce point particulier du chemin. Par suite, l'arc de cercle entre \vec{R} et \vec{X} ainsi que l'arc reliant \vec{X} à \vec{P} sont considérés, et les milieux de ces deux arcs de cercle constituent deux nouveaux points en lesquels la tangente est respectivement recalculée. Par répétition de ce processus tout le long du chemin reliant \vec{R} à \vec{P} , il est possible d'accéder à l'allure de la surface d'énergie potentielle le long du chemin de réaction (diffusion) considéré.

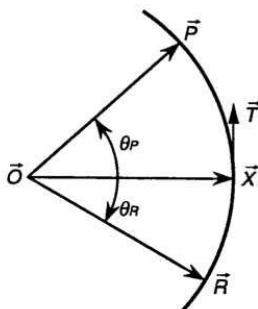


FIGURE 3.15 – Principe de l'algorithme QST2 de recherche d'état(s) de transition

À titre d'exemple, la figure 3.16 présente le déplacement de l'ion Li^+ le long du chemin dans le cas du cluster C2. Afin de faciliter la représentation, seul le déplacement de l'ion lithium concerné est visible sur cette figure, la relaxation des paramètres géométriques autorisés (cf. liste ci-dessous) n'étant pas représentée. Le chemin suivi est sensiblement identique pour l'ensemble des clusters, l'ion lithium considéré étant déplacé de l'influence de l'atome pontant les deux tétraèdres vers l'extérieur du dimère. Dans le cas du cluster C3, l'ion lithium se déplace au voisinage de l'atome d'azote monovalent, et non autour d'un atome d'oxygène comme c'est le cas pour les modèles C1 et C2, l'objectif étant d'évaluer l'effet de l'azote

monovalent sur la diffusion, comparativement à l'effet d'un atome d'oxygène. Les paramètres structuraux suivants ont été relaxés au cours de la procédure de recherche de l'état de transition :

- la longueur de liaison Li^+-O^- (Li^+-N)
- la longueur de liaison $\text{P}-\text{O}^-$ ($\text{P}=\text{N}^-$)
- l'angle $\widehat{\text{LiOP}}$ ($\widehat{\text{LiNP}}$)
- le dièdre avec l'atome pontant correspondant

de sorte que l'on puisse suivre exclusivement le déplacement de l'ion lithium choisi, les autres ions Li^+ étant par ailleurs, de par leurs mouvements, susceptibles de ralentir la convergence de la procédure QST2.

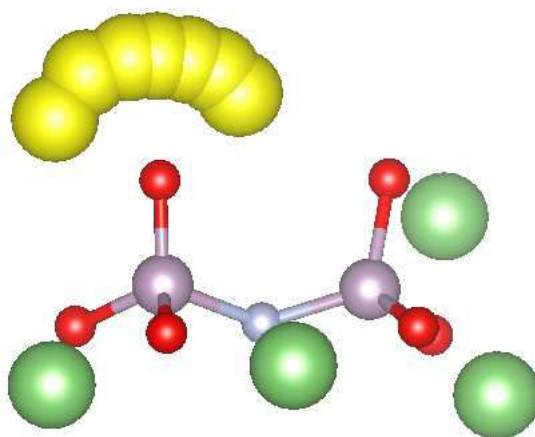


FIGURE 3.16 – Chemin de diffusion de l'ion lithium dans le cas du cluster C2

Les chemins de diffusion calculés diffèrent suivant le cluster considéré, comme le démontre la Figure 3.19. Sur cette figure, l'énergie associée à l'état initial (\vec{R}) constitue l'origine des énergies, afin de faciliter la lecture de l'énergie barrière.

Alors que les clusters C1 et C3 présentent trois barrières énergétiques successives, le cas du cluster C2 semble faire état d'une diffusion plus lente mais ne présentant qu'une unique énergie barrière. Toutefois, dans ce dernier cas, la barrière associée au chemin inverse, qui reviendrait à déplacer l'ion lithium de l'extérieur du dimère vers l'atome pontant, est extrêmement faible (0,08 eV), de sorte que ce processus de diffusion n'a que peu de chances de voir l'ion lithium s'arracher de l'influence du dimère.

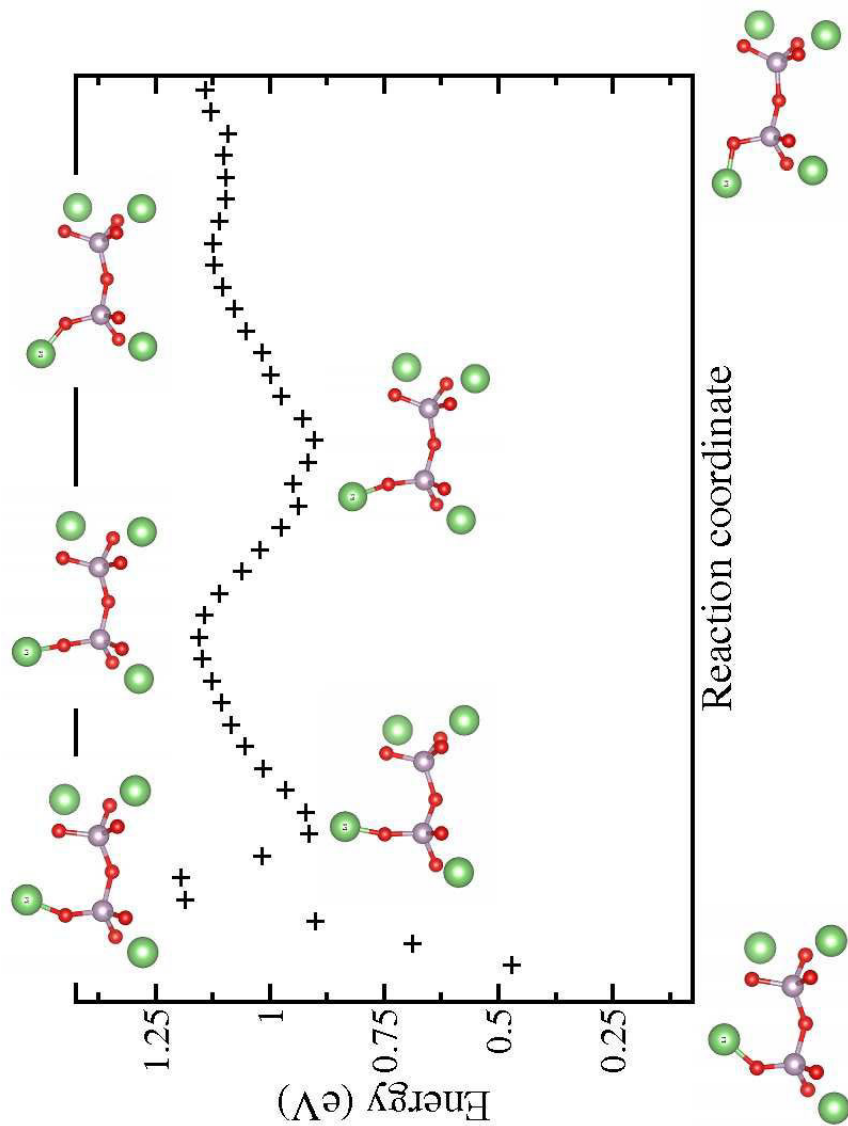


FIGURE 3.17 – Barrières énergétiques calculées par la méthode QST2 (Gaussian09 - PBE/6-31G*) le long du chemin de diffusion considéré, pour le cluster C1

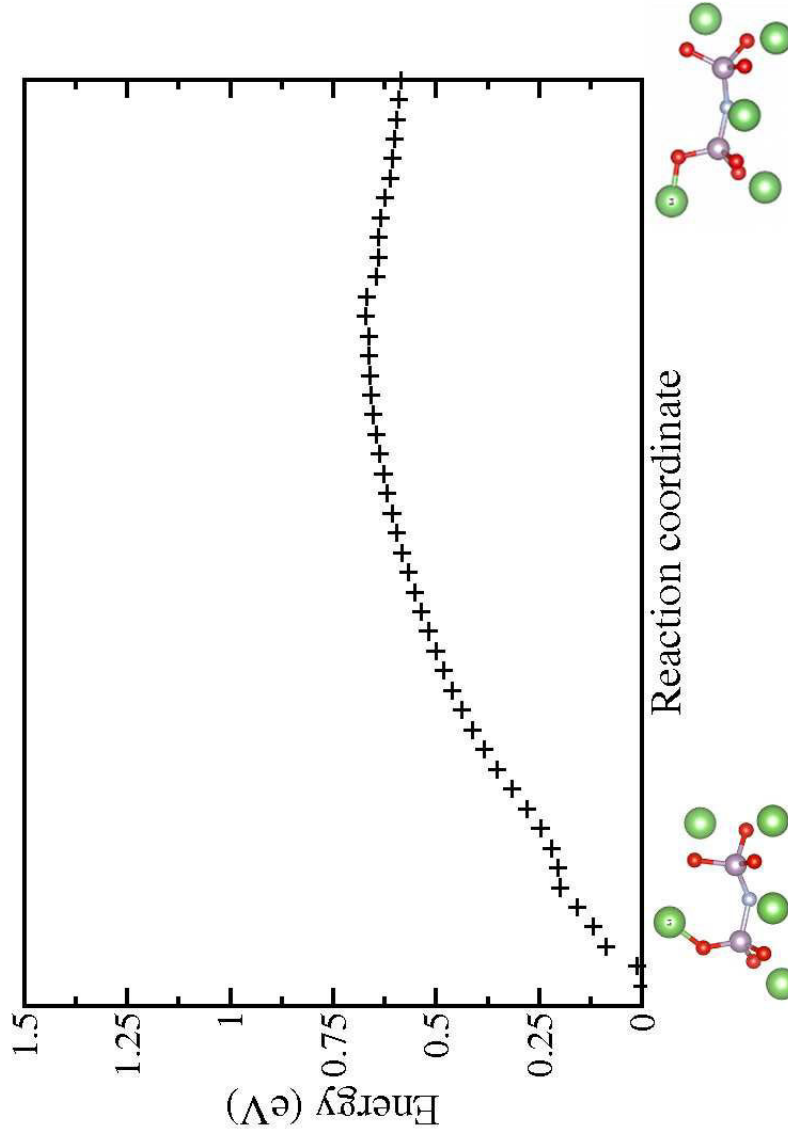


FIGURE 3.18 – Barrières énergétiques calculées par la méthode QST2 (Gaussian09 - PBE/6-31G*) le long du chemin de diffusion considéré, pour le cluster C2

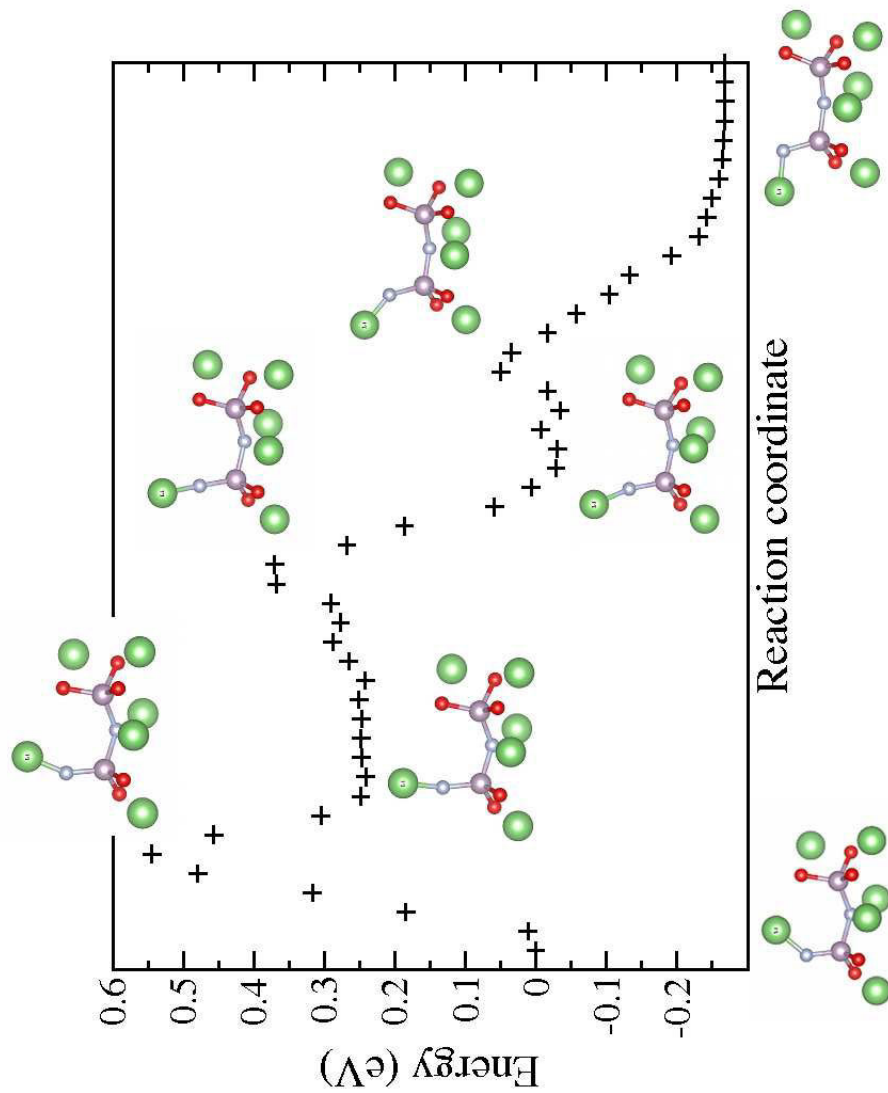


FIGURE 3.19 – Barrières énergétiques calculées par la méthode QST2 (Gaussian09 - PBE/6-31G*) le long du chemin de diffusion considéré, pour le cluster C3

On peut également noter que l'état final associé à C3 est plus stable en énergie que l'état initial. Dans le cas particulier de C3, six ions lithium sont en effet nécessaires pour assurer la neutralité du cluster, l'état initial choisi pour le chemin présentant trois ions Li^+ dans le voisinage de l'atome d'azote pontant les deux tétraèdres. L'état final, alors constitué de deux ions lithium à chacune des deux extrémités du cluster et de deux ions lithium au voisinage de l'atome d'azote divalent, constitue un état plus stable de par la meilleure répartition des charges sur l'ensemble du modèle. De ce fait, pour ce chemin, l'état initial est énergétiquement moins favorable que l'état final. Ainsi, le déplacement d'un ion lithium du voisinage de l'atome d'azote pontant vers l'extérieur du dimère comporte une première barrière énergétique de 0,54 eV, les barrières suivantes (de 0,13 et 0,08 eV) étant aisément franchies pour atteindre l'état final d'énergie minimale. Le chemin inverse, amenant l'ion lithium de l'extérieur du dimère dans l'influence de l'atome d'azote divalent, est énergétiquement moins favorable, avec trois énergies barrière comprises entre 0,3 et 0,4 eV.

Le cluster C1 présente un chemin similaire, cependant que la première énergie barrière est environ deux fois plus élevée, à 1,20 eV.

Les énergies barrière calculées peuvent être rapprochées des énergies d'activation de la diffusion, obtenues expérimentalement au moyen de mesures d'impédance [62]. L'ordre de grandeur des énergies barrières calculées correspond à l'ordre de grandeur des énergies d'activation, cependant que le gain énergétique (*i.e.* l'abaissement de l'énergie barrière) observé par suite du dopage à l'azote apparaît surestimé par les calculs du fait d'une surestimation de l'énergie barrière associée au cluster C1.

Ces observations, comme les problèmes de convergence que nous avons rencontré lors des calculs d'états de transition, mettent l'accent sur les difficultés inhérentes à la modélisation de ces systèmes ioniques. La complexité de la surface d'énergie potentielle associée à ces structures, que l'on peut apprécier dans le cas des clusters C1 et C3, conduit à considérer les chemins de diffusion calculés avec prudence. Notamment, les énergies barrière calculées varient significativement suivant l'ion lithium considéré, de sorte que les observations tirées des calculs précédents ne peuvent servir, à elles seules, à tirer de conclusions comparatives quant à la diffusion du lithium au sein de ces modèles. Afin de rendre compte de la sensibilité des calculs d'états de transition suivant l'ion lithium et le chemin considéré, des calculs NEB réalisés avec le code de calculs VASP (PAW/PBE) ont été menés sur ces trois mêmes clusters. Le principe de l'approche NEB, qui sera plus amplement détaillé au chapitre suivant, repose sur la génération d'un nombre défini d'images, générées par interpolation linéaire entre l'état initial et l'état final, ces deux états étant supposés stationnaires et demeurant, de fait, invariants au cours des procédures de calcul. Les images sont simultanément optimisées jusqu'à parvenir au chemin d'énergie minimale, défini comme étant le chemin pour lequel le gradient de l'énergie totale est parallèle à la tangente, ce simultanément et en chaque image. Cette méthode de recherche de l'état de transition, contrairement à l'approche QST2, ne permet pas d'accéder au profil du chemin de diffusion, mais seulement à l'énergie barrière. En d'autres termes, l'approche NEB ne permet pas de rendre compte des différentes énergies barrières et minima locaux, lorsqu'ils sont multiples le long d'un chemin. Les barrières de diffusion calculées *via* une procédure NEB sur les clusters C1, C2 et C3, sont présentées en Figure 3.20.

Au cours du traitement NEB, l'ensemble des atomes, à l'exception des ions lithium non concernés par le déplacement, a été autorisé à relaxer. Deux chemins de diffusion ont été envisagés, partant des configurations géométriques correspondant à la coordonnée de réaction 0. Le premier chemin, associé en Figure 3.20 à une coordonnée de réaction négative, correspond à un processus de diffusion du lithium orienté à l'extérieur du dimère; le second chemin peut quant à lui être rapproché du déplacement considéré dans

l'approche QST2, l'ion Li^+ se déplaçant de l'influence de l'atome pontant vers l'extérieur du dimère. Sur ce dernier chemin, en comparaison des calculs QST2 réalisés, il est possible de juger de l'influence du type de déplacement appliqué à l'ion lithium. Dans le cas des calculs QST2, l'ion Li^+ est rapidement arraché de l'influence de l'atome pontant pour demeurer en interaction exclusive avec l'atome d'oxygène (cas des systèmes C1 et C2) ou d'azote (cas de C3). Dans le cas des calculs VASP, le chemin envisagé implique que l'ion lithium soit constamment en interaction avec plusieurs atomes d'oxygène avoisinant. Les énergies barrières obtenues par ces deux approches, bien qu'elles ne puissent être rigoureusement comparées, s'en trouvent donc affectées.

L'ensemble de ces calculs permet de pointer du doigt les difficultés calculatoires liées à l'estimation des propriétés de diffusion des ions lithium au sein de systèmes Li_xPO_y ou $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$. Le calcul des états de transition est sensiblement affecté par les conditions de relaxation imposées comme par le type de déplacement choisi pour l'ion Li^+ parmi les multiples possibilités envisageables. Par ailleurs, le fait de contraindre la position de l'ensemble des ions lithium à l'exception de l'ion d'intérêt ne correspond pas à une réalité physique, et les chemins calculés n'ont de sens que dans la comparaison rigoureuse de différents systèmes auxquels ont été appliqué des conditions de calcul et des chemins identiques. Cette étude constitue donc un travail exploratoire, lequel a démontré les capacités des approches QST2 et NEB à rendre compte des énergies d'activation de la diffusion mesurées expérimentalement. Une étude plus complète, incluant d'autres types de chemins, notamment des processus de diffusion inter-dimères, serait nécessaire pour conclure quant aux propriétés de diffusion présentées par ces différents clusters, et plus particulièrement quant au rôle potentiel de l'atome d'azote monovalent dans les processus de diffusion du lithium.

3.4 Conclusion

L'ensemble des travaux présentés dans ce chapitre s'appuie sur une stratégie de couplage expérience/théorie qui présente un intérêt majeur pour l'étude de la structuration et des propriétés électroniques des matériaux. Dans le cas particulier du matériau d'électrolyte amorphe $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, la modélisation a nécessité le calcul des pics de coeur, ce qui constitue une première au laboratoire, malgré une expérience de longue date dans le domaine des calculs périodiques. La confrontation des données XPS expérimentales avec les pics de coeur calculés a permis de proposer une nouvelle hypothèse structurale, au travers de la possible existence d'atomes d'azote monovalents. Cette hypothèse a été confortée par l'interprétation des spectres Raman, réalisée elle aussi dans le cadre d'un couplage expérience/théorie. Les difficultés inhérentes à la simulation de ces systèmes ioniques ont rendu complexe l'étude de ce matériau et posent le problème du choix des chemins à explorer prioritairement sur une topologie de surface d'énergie potentielle compliquée.

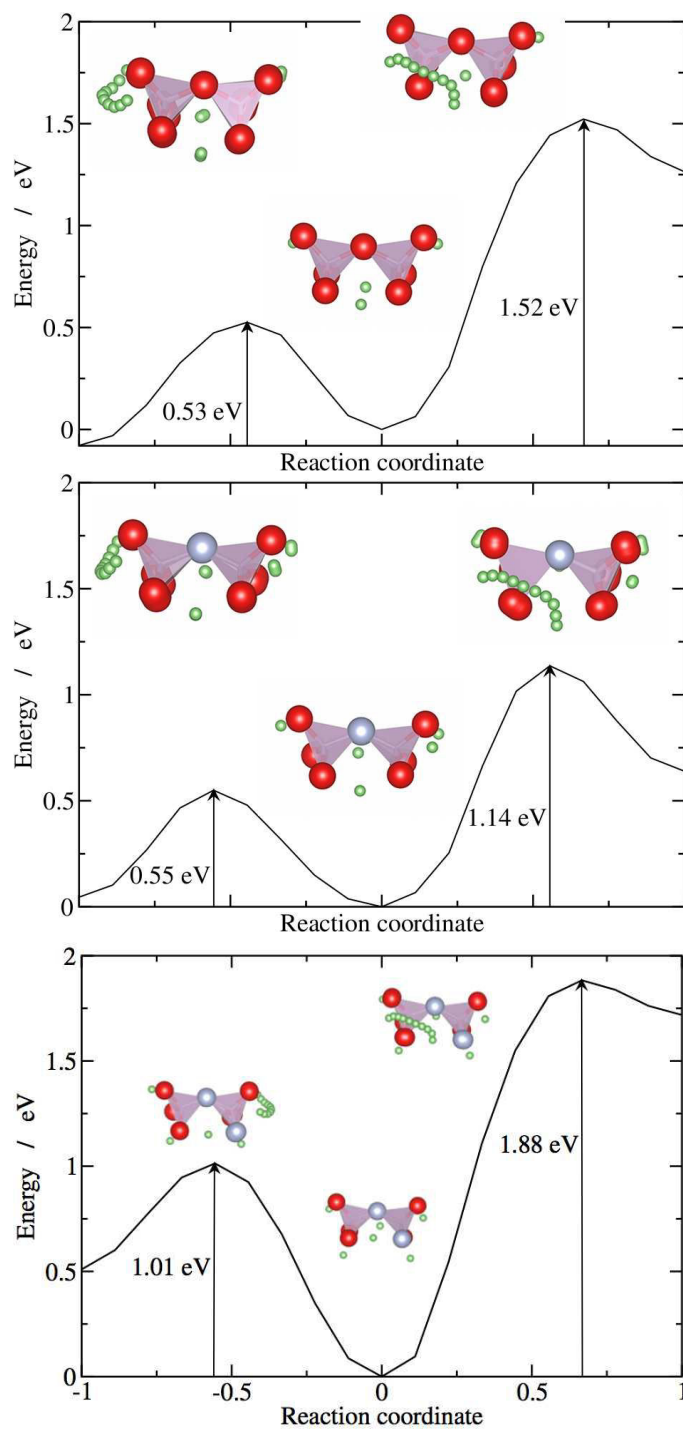


FIGURE 3.20 – Énergies barrière calculées sur les clusters C1, C2 et C3, dans une approche NEB (VASP - PAW/PBE)

Bibliographie

- [1] B. Wang, B.S. Kwak, B.C. Sales, J.B. Bates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1995**, *183*, 297-306
- [2] R. Marchand, D. Agliz, L. Boukbir, A. Quemerais, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, *103*, 35-44
- [3] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **2011**, *186*, 29-36
- [4] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **2012**, *206*, 72-77
- [5] S. Jacke, J. Song, G. Cherkashinin, L. Dimesso, W. Jaegermann, *Ionics*, **2010**, *16*, 769-775
- [6] B. Wang, B.C. Chakoumakos, B.C. Sales, B.S. Kwak, J.B. Bates, *Journal of Solid State Chemistry*, **1995**, *115*, 313-323
- [7] Y.A. Du, N.A.W. Holzwarth, *Physical Review B*, **2010**, *81*, 184106
- [8] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, *Journal of Power Sources*, **1993**, *43*, 103-110
- [9] N.-S. Roh, S.-D. Lee, H.-S. Kwon, *Scripta Materialia*, **1999**, *42*, 43-49
- [10] C.H. Choi, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Kim, Y.S. Yoon, Y.S. Tak, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2002**, *5*, A14-A17
- [11] H. Park, S. Nam, Y. Lim, K. Choi, K. Lee, G. Park, S.-R. Lee, H. Kim, S. Cho, *Journal of Electroceramics*, **2006**, *17*, 1023-1030
- [12] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **2006**, *177*, 257-261
- [13] J. Bates, N. Dudney, « Method of making an electrolyte for an electrochemical cell - us5512147 fg, **1996**
- [14] J. Bates, N. Dudney, « Electrolyte for an electrochemical cell - us5597660 », 1997
- [15] J. Bates, « Protective lithium ion conducting ceramic coating for lithium metal anodes and associate method – us5314765 », **1994**
- [16] J. Bates, N. Dudney, G. Gruzalski, L.C.F., « Thin film battery and method for making same - us5336825 », **1994**
- [17] J. Bates, « Rechargeable lithium battery for use in applications requiring a low to high power output - us5612152 », **1997**

- [18] J. Bates, N. Dudney, G. Gruzalski, C. Luck, « Electra-optical device including a nitrogen containing electrolyte », **1995**
- [19] T. Pichonat, C. Lethien, N. Tiercelin, S. Godey, E. Pichonat, P. Roussel, M. Colmont, P.A. Rolland, *Materials Chemistry and Physics*, **2010**, *123*, 231-235
- [20] F. Muñoz, A. Durán, L. Pascual, L. Montagne, B. Revel, A. C. Martins Rodrigues, *Solid State Ionics*, **2008**, *179*, 574-579
- [21] H. Rabaã, R. Hoffmann, N. Cruz Hernandez, J. Fernandez Sanz, *Journal of Solid State Chemistry*, **2001**, *161*, 73-79
- [22] Y.A. Du, N.A.W. Holzwarth, *Physical Review B*, **2007**, *76*, 174302
- [23] N.A.W. Holzwarth, N.D. Lepley, Y.A. Du, *Journal of Power Sources*, **2011**, *196*, 6870-6876
- [24] K. Senevirathne, C.S. Day, M.D. Gross, A. Lachgar, N.A.W. Holzwarth, *Solid State Ionics*, **2013**, *233*, 95-101
- [25] W. Olovsson, T. Marten, E. Holmström, B. Johansson, I.A. Abrikosov, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2010**, *178-179*, 88-99
- [26] G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B*, **1993**, *47*, 558-561
- [27] G. Kresse, J. Furthmüller, *Computational Materials Science*, **1996**, *6*, 15-50
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, **1996**, *77*, 3865-3868
- [29] P.E. Blöchl, *Physical Review B*, **1994**, *24*, 17953-17979
- [30] G. Kresse, D. Joubert, *Physical Review B*, **1999**, *59*, 1758-1775
- [31] B. Johansson, N. Mårtensson, *Physical Review B*, **1980**, *21*, 4427-4457, 1980
- [32] W. Olovsson, G. Göransson, L.V. Pourovskii, B. Johansson, I.A. Abrikosov, *Physical Review B*, **2005**, *72*, 064203
- [33] J.F. Janak, *Physical Review B*, **1978**, *18*, 7165-7168
- [34] L. Köhler, G. Kresse, *Physical Review B*, **2004**, *70*, 165405
- [35] A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catalysis Today*, **2008**, *130*, 149-159
- [36] S. Lizzit, A. Baraldi, A. Groso, K. Reuter, M.V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Stichler, C. Keller, W. Wurth, D. Menzel, *Physical Review B*, **2001**, *63*, 205419
- [37] M. Birgersson, C.-O. Almbladh, M. Borg, J.N. Andersen, *Physical Review B*, **2003**, *67*, 045402
- [38] W. Olovsson, C. Göransson, T. Marten, I.A. Abrikosov, *Physica Status Solidi (b)*, **2006**, *243*, 2447-2464
- [39] C. Göransson, W. Olovsson, I.A. Abrikosov, *Physical Review B*, **2005**, *72*, 134203
- [40] B.V.R. Chowdari, K.L. Tan, W.T. Chia, *Solid State Ionics*, **1992**, *53-56*, 1172-1178
- [41] S. Hampshire, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, *316*, 64-73
- [42] S. Sakka, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1995**, *181*, 215-224

-
- [43] P.F. Becher, S. Hampshire, M.J. Pomeroy, M.J. Hoffmann, M.J. Lance, R.L. Satet, *International Journal of Applied Glass Science*, **2011**, *2*, 63-83
- [44] D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, *Acta Crystallographica Section C*, **1995**, *51*, 1049-1050
- [45] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **1998**, *624*, 620-628
- [46] H.A. Levy, S.W. Peterson, *Physical Review*, **1954**, *93*, 1120-1121
- [47] E.V. Murashova, N.N. Chudinova, *Crystallography Reports*, **2001**, *46*, 942-947
- [48] A. Daidouh, , M.L. Veiga, C. Pico, M. Martinze-Ripoll, *Acta Crystallographica Section C*, **1997**, *53*, 167-169
- [49] Y.G. Kim, H.N.G. Wadley, *Journal of Power Sources*, **2011**, *196*, 1371-1377
- [50] E. Guille, G. Vallverdu, I. Baraille, « *First-principle calculation of core level binding energies of $Li_xPO_yN_z$ solid electrolyte* », in progress for submission
- [51] W. Olovsson, T. Marten, E. Holmström, B. Johansson, I.A. Abrikosov, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2010**, *178-179*, 88-99
- [52] M. Born, J.E. Mayer, *Z. Physik*, **1932**, *75*
- [53] M. Born, *Atomic Physics*, **1946**, *262*
- [54] R. Prasada Rao, M. Seshasayee, *Solid State Communications*, **131**, 537-542, 2004
- [55] R. Prasada Rao, T.D. Tho, S. Adams, *Journal of Power Sources*, **189**, 385-390, 2009
- [56] *Gaussian 09, Revision C.01*, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**
- [57] G. Placzek, *Handbuch der Radiologie*, **1934**, *6*, 205
- [58] G. Guimbretière, D. Bégué, M. Dussauze, V. Rodriguez, *Vibrational Spectroscopy*, **2012**, *63*, 426-431
- [59] S. Vepřek, Z Iqbal, J. Brunner, M. Schärli, *Philosophical Magazine Part B*, **1981**, *43*, 527-547
- [60] C. Peng, H.B. Schlegel, *Journal of Chemistry*, **1993**, *33*, 449
- [61] C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, M.J. Frisch, *Journal of Computational Chemistry*, **1996**, *17*, 49
- [62] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison Jr., F.X. Hart, *Journal of the Electrochemical Society*, **1997**, *144*, 524

Chapitre 4

Interfaces électrode/électrolyte

Sommaire

4.1	Le matériau d'anode : une surface de silicium	132
4.1.1	Description de la surface Si(111)	133
4.1.2	Étude de la surface Si(111)	135
4.1.3	Diffusion au sein de la surface Si(111)	140
4.2	Modèles d'interface $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$	150
4.2.1	Étude préliminaire : adsorption d'un tétraèdre P(O,N) sur la surface nue Si(111)	150
4.2.2	Adsorption de dimères de tétraèdres sur la surface Si(111)	152
4.3	Extension de l'étude aux interfaces $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$	159
4.4	Conclusions	159

Siège de nombreux phénomènes limitant les performances des batteries Li-ion, à l'image de la formation des SEI (« Solid Electrolyte Interface ») dans le cas des électrolytes liquides, les interfaces électrode/électrolyte constituent l'un des talons d'Achille de ces dispositifs. De fait, si chacun des composants de la microbatterie doit être étudié individuellement pour que soient optimisées ses propriétés intrinsèques, l'association de ces composants et les caractéristiques de l'interface ne doivent pas être négligées en cela qu'elles risquent de nuire aux performances individuelles des matériaux et donc aux performances et à la durée de vie des microbatteries. Dans ce type de problématiques, l'apport de la chimie théorique s'avère tout autant prédictif qu'explicatif, *via* le calcul d'un certain nombre de propriétés électroniques, énergétiques et structurales, tandis que l'étude du système électrode/électrolyte à l'échelle atomique peut permettre de faire lumière sur les processus limitants qui se déroulent au niveau atomique. Le présent chapitre intervient dans le cadre de ces problématiques en proposant un travail exploratoire de modélisation d'une interface $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$. Le choix du silicium en tant que matériau d'anode sera justifié au paragraphe 4.1 suivant. L'interface sera, par suite, étudiée au travers du calcul des énergies d'adsorption de l'électrolyte à la surface, ce qui permettra d'évaluer l'influence de la présence d'atome d'azote sur les propriétés d'adsorption, tandis que des calculs NEB préliminaires permettront le calcul des états de transition le long des chemins de migration des ions lithium.

4.1 Le matériau d'anode : une surface de silicium

La littérature relative aux matériaux d'électrodes, de cathode comme d'anode, s'avère extrêmement riche dans le cas des batteries lithium-ion, du fait de l'emploi très développé, dans des applications diverses, de ce type de technologies au cours des vingt dernières années. D'importants efforts de recherches pour améliorer la tenue dans le temps, la stabilité et les performances de ces dispositifs ont été mis en oeuvre, conduisant à une multitude de matériaux d'électrodes et d'électrolytes (cf. chapitre 1). Au vu des nombreuses données issues de la littérature, le choix d'un matériau d'anode pour la construction d'un modèle d'interface $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{anode}$ ($\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{anode}$) s'est fondé sur un certain nombre de critères, en gardant à l'esprit les aspects prédictifs et explicatifs des modèles théoriques d'interfaces, dont la mise en oeuvre, pour ce type de problématiques, reste encore limité du fait du coût calculatoire imposé par la taille des systèmes étudiés. Notre but est ici de réaliser un travail exploratoire sur des systèmes modèles interfaçant un matériau d'anode avec des composés de type oxydes de phosphates lithiés, nitrurés et non-nitrurés. L'étude présentée au chapitre 3 a montré que des agrégats de type dimères de phosphates étaient adaptés pour la traduction des propriétés vibrationnelles et électroniques de l'électrolyte réel, ces clusters reproduisant les propriétés des chaînes courtes qui constituent majoritairement le système $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$. De ce fait, dans le modèle d'interface que nous proposons, les agrégats de la Figure 3.11 représenteront l'électrolyte. De plus, considérant la finalité de cette étude et en se basant sur les critères énumérés ci-dessous, une anode en silicium a été choisie comme modèle :

- la structure cristalline du silicium et les différents type de surfaces qui en découlent sont bien décrits dans la littérature et constituent un système relativement « simple » à mettre en oeuvre, qui permet de s'affranchir des difficultés liées au choix des surfaces d'intérêt ;
- le silicium, du fait de ses propriétés exceptionnelles d'intercalation des ions Li^+ , constitue l'un des matériaux d'électrode négative les plus étudiés et les problèmes d'expansion volumique qu'il pose (cf chapitre 1) sont un enjeu majeur de recherche ;

- les anodes en silicium semblent posséder un caractère discriminant à l'égard des ions Li^+ et Na^+ (les systèmes $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ constituent une perspective dans la suite de ces travaux de thèse). En effet, les ions lithium sont connus pour s'insérer au sein de ce matériau d'anode, conduisant à un alliage de composition optimale $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$, cependant que l'électrode en silicium s'avère pratiquement inactive vis-à-vis des ions Na^+ (avec un alliage de composition théorique optimale $\text{Na}_{0.76}\text{Si}$) [1]. Bien que les performances alors atteintes par l'alliage Na_xSi soient comparables aux capacités obtenues par ailleurs sur des anodes testées au sein de dispositifs sodium-ion, le silicium est ici loin de présenter des propriétés similaires à celles des microbatteries au lithium, perdant d'autant plus de son intérêt que l'expansion volumique demeure un écueil de ce type d'interfaçage. Le taux d'insertion des ions sodium au sein de la surface ne pouvant être amélioré (la taille de ces ions augmentant d'autant le volume de l'électrode lors des phases de sodiation), des efforts de recherche restent à fournir pour tenter d'améliorer la migration des ions sodium au sein de l'électrode, évaluée pour être environ 25 fois plus faible que celle des ions Li^+ [1].

La maîtrise de la structure des surfaces de silicium comme les enjeux de recherches sous-tendant l'utilisation de ce matériau comme électrode négative nous ont ainsi conduit à privilégier ce composé en tant qu'anode dans les modèles d'interfaces étudiés. La diversité des surfaces de silicium envisageables rend toutefois indispensable le choix d'une orientation. La modélisation de ces surfaces est un sujet abondant dans la littérature, les orientations privilégiées étant principalement $\text{Si}(100)$ [2, 3] et $\text{Si}(111)$ [4–7]. Ces surfaces courantes de silicium, tout comme la surface $\text{Si}(001)$, présentent des reconstructions qui viennent abaisser l'énergie de ces surfaces et les stabiliser. De fait, en s'appuyant sur le critère énergétique, nous avons fait le choix de considérer une surface $\text{Si}(111)$ reconstruite suivant le modèle DAS (« Dimer-Adatom Stacking fault model ») décrit par Takayanagi *et al.* [8,9], l'énergie de surface de ce système étant inférieure aux reconstructions reportées sur les surfaces $\text{Si}(100)$ dans les travaux de Lu *et al.* [10]. Le paragraphe suivant décrit la structure de la surface $\text{Si}(111)$ reconstruite.

4.1.1 Description de la surface $\text{Si}(111)$

R.E. Schlier *et al.* [11] reportent en 1959 l'observation par LEED (« Low Energy Electron Diffraction ») d'une surface de silicium $\text{Si}(111)$ reconstruite (7×7) . Durant les vingt dernières années, cette surface a suscité d'autant plus d'intérêt qu'avec l'accroissement des technologies électroniques et leur miniaturisation, les études de surfaces se sont multipliées ; or, cette reconstruction particulière confère au système des propriétés conductrices, à l'instar des métaux, alors même que le silicium en phase « bulk » est connu pour ses propriétés de semi-conducteur [12]. À la suite de cette découverte, la structure géométrique de cette surface reconstruite a fait l'objet d'intenses recherches, *via* des techniques telles que la microscopie à effet tunnel [13] ou encore la microscopie électronique en transmission [14], qui ont conduit à proposer un certain nombre de modèles de reconstruction [15–20], jusqu'à l'émergence du modèle DAS (« Dimer-Adatom Stacking fault model ») [8,9], validé par l'ensemble des observations expérimentales réalisées sur cette surface.

Le modèle DAS repose sur une supermaille 7×7 de la surface de silicium, celle-ci se divisant en deux, une moitié de la supermaille présentant un défaut d'empilement, l'autre moitié étant sans défaut (cf. Figure 4.1).

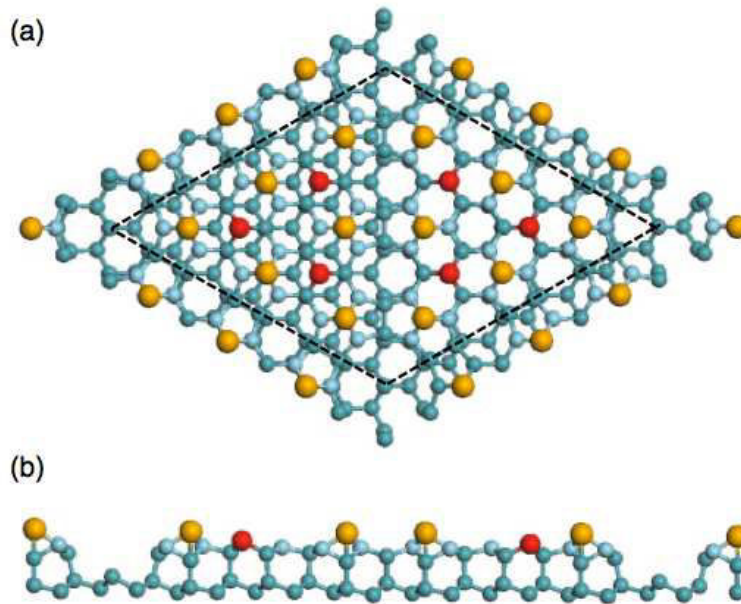


FIGURE 4.1 – Modèle DAS de la surface Si(111) reconstruite 7×7 [21] : (a) vue de dessus, (b) vue de côté. Les atomes de type « adatom » sont représentés en orange, les atomes de type « restatom » en rouge.

A cet empilement sont ajoutés des « adatoms », au nombre de six dans chaque moitié de la supercellule, représentés en orange sur la Figure 4.1. Ces « adatoms » s’organisent en triangles, et trois atomes baptisés « restatoms » viennent se positionner au sein de chacun de ces triangles (représentés en rouge sur la figure 4.1). Par ailleurs, des dimères peuvent être observés, qui délimitent la supermaille et divisent en deux moitiés la cellule. Enfin, les quatre extrémités de la supercellule sont constituées par des trous dans la couche d’extrême surface.

Ce modèle constitue le modèle de base des reconstructions de la surface Si(111). Néanmoins, la prise en compte d’une supermaille 7×7 , de dimensions 27×27 Å et constituée de près de 350 atomes de silicium (auxquels s’ajoutent des atomes d’hydrogène, dont le rôle est de saturer les liaisons pendantes afin de stabiliser le modèle de surface isolé), induit un coût calculatoire élevé et rend inenvisageable son utilisation pour l’étude exploratoire de systèmes interfacés. Basées sur un schéma de reconstruction similaire, des surfaces reconstruites $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, 2×2 et 5×5 ont pu être observées et caractérisées. Ces trois modèles, de complexité croissante, possèdent tous une partie des caractéristiques de la surface reconstruite 7×7 telle que décrite et schématisée ci-dessus (cf. Figure 4.2).

La conductivité particulière observée pour la surface reconstruite 7×7 étant induite par l’ensemble des atomes caractéristiques (« adatoms », « rest atoms », dimères) de la reconstruction, il est évident que ces différents modèles ne possèdent pas tous les mêmes propriétés de conduction. Smeu *et al.* [21] ont modélisé ces différentes reconstructions et calculé leurs propriétés électroniques respectives, afin d’élucider le rôle des différents types d’atomes sur la conduction des surfaces reconstruites. Ainsi, leurs calculs ont montré que la reconstruction 2×2 présentait intrinsèquement des propriétés semiconductrices, tandis que l’ensemble des autres types de reconstruction conduisait à des propriétés conductrices.

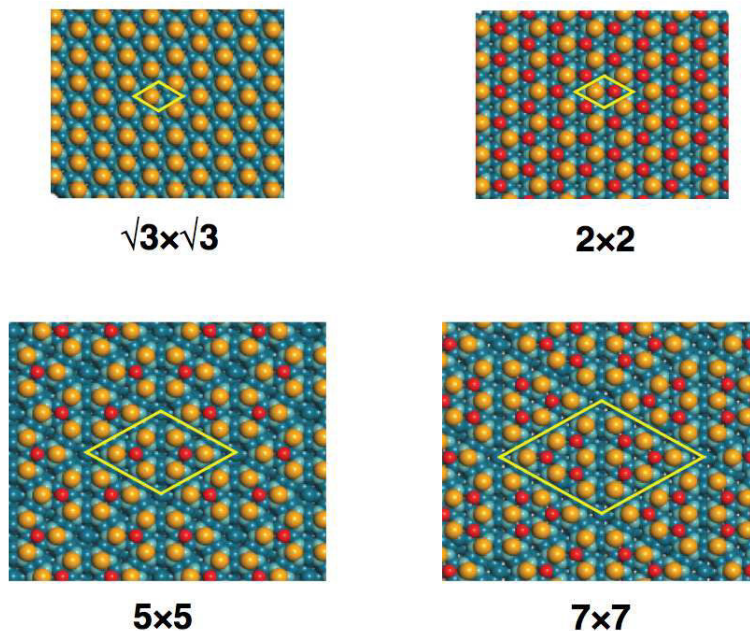


FIGURE 4.2 – Modèles DAS des reconstructions $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 2×2 , 5×5 et 7×7 de la surface Si(111) [21]; les atomes de type « adatom » sont représentés en orange, les atomes de type « restatom » en rouge.

4.1.2 Étude de la surface Si(111)

4.1.2.1 Conditions de calcul

La détermination de l'énergie de coupure ainsi que le choix de la grille de points k adaptée à l'étude de ces systèmes ont été réalisés sur le silicium en phase « bulk ». L'énergie totale du système apparaît convergée pour une valeur d'énergie de coupure de 400 eV et une grille de points k de $5 \times 5 \times 5$, les variations de l'énergie totale étant inférieures à 1 meV, comme le démontrent les figures 4.3 et 4.4. Ces paramètres sont en accord avec les conditions de calculs reportées dans la littérature, pour les surfaces reconstruites étudiées [21], comme pour l'étude de problématiques d'adsorption et de migration impliquant ces surfaces [1, 4]. Pour le cas spécifique des calculs de DOS, des grilles de points k de 15×15 et 11×11 ont été utilisées pour les surfaces reconstruites 2×2 et 5×5 , respectivement.

Ces conditions de calcul ont donc été appliquées à l'étude des surfaces nues reconstruites (2×2) et (5×5), ainsi que plus largement dans la suite de la présente étude. Les optimisations de géométrie réalisées impliquent la relaxation des positions atomiques, les paramètres de maille, comme le volume de la maille, étant maintenus fixes. Le paramètre de maille z a été fixé en tenant compte d'un vide de 15 Å entre la surface nue et son image périodique dans la direction c . L'adsorption de clusters sur la surface réduit ce vide à 12 Å, cette distance inter-image étant suffisante pour éviter les interactions entre le système adsorbé et la surface correspondant à l'image dans la maille voisine.

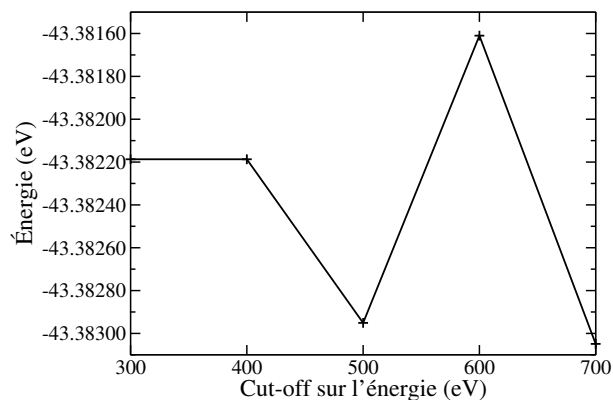


FIGURE 4.3 – Influence de l'énergie de coupure sur la convergence de l'énergie totale associée au système Si en phase « bulk »

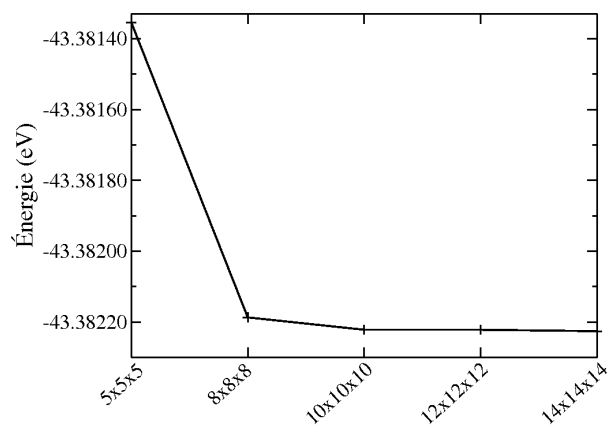


FIGURE 4.4 – Influence du pavage de la zone de Brillouin sur la convergence de l'énergie totale associée au système Si en phase « bulk »

Les tailles des mailles associées aux reconstructions 2×2, 5×5 et 7×7, ainsi que le nombre d'atomes de silicium et d'hydrogène impliqués, sont reportés pour informations dans le Tableau 4.1.

Type de reconstruction	Taille de la maille [21]	Nombre d'atomes
2×2	7,74×7,73	29
5×5	19,34×19,33	175
7×7	27,08×27,06	347

TABLE 4.1 – Taille des mailles et nombre d'atomes correspondant aux reconstructions 2×2, 5×5 et 7×7 de la surface Si(111)

Seules les positions atomiques des atomes de silicium, à l'exception de la dernière couche saturée par les atomes d'hydrogène, ont été autorisées à relaxer. Les géométries calculées ne font pas état de variation sensible par rapport aux données structurales reportées par Smeu *et al.* [21], de sorte que conditions de calculs utilisées conduisent à des résultats en accord avec la littérature.

4.1.2.2 Énergies de formation des surfaces reconstruites

Les énergies de formation, notées E_{surf}^f , des surfaces reconstruites 2×2, 5×5 et 7×7 ont été calculées par application de l'équation suivante :

$$E_{surf}^f = \frac{1}{n \times n} \left(E_{tot} - N_{Si} \times E_{Si,bulk} - \frac{N_H}{2} \times E_{H_2} \right) \quad (4.1)$$

où :

- $n \times n$ représente le nombre de mailles unitaires 1×1 impliquées dans la surface reconstruite considérée
- E_{tot} représente l'énergie totale calculée pour le slab
- N_{Si} est le nombre d'atomes de silicium de la surface considérée
- $E_{Si,bulk}$ est l'énergie par atome de silicium, calculée sur le silicium en phase « bulk »
- N_H est le nombre d'atomes d'hydrogène saturants
- E_{H_2} est l'énergie de H₂, calculée pour une molécule placée dans une boîte cubique de 10 Å de côté

Le Tableau 4.2 reporte les énergies de formation ainsi calculées, qui diminuent avec la taille de la supermaille impliquée dans la reconstruction. Les valeurs présentées dans ce tableau sont en effet comparables entre elles, puisque systématiquement rapportées à l'énergie de la maille unitaire 1×1 correspondante. L'énergie de formation calculée pour la surface reconstruite 7×7 s'avère en accord avec l'énergie calculée par Stekolnikov *et al.* [22] (VASP/LDA), ce qui valide les conditions de calcul utilisées.

Type de reconstruction	E_{surf}^f (eV)	Ref. [22] (eV)
2×2	1,121	
5×5	1,072	
7×7	1,071	1,073

TABLE 4.2 – Énergies de formation calculées pour les surfaces reconstruites 2×2, 5×5 et 7×7

Par ailleurs, nous avons testé, sur la surface reconstruite 2×2 , l'influence du nombre de couches d'atomes de silicium du slab sur la convergence de l'énergie de formation de surface. Les résultats sont présentés en Figure 4.5.

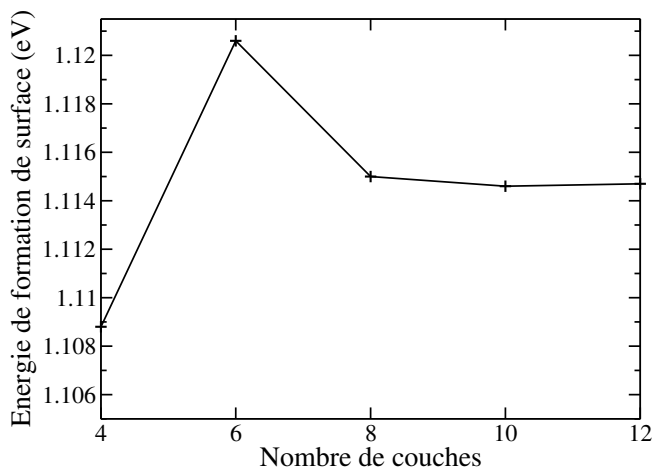


FIGURE 4.5 – Influence du nombre de couches d'atomes de silicium du slab sur la convergence de l'énergie de formation de la surface reconstruite 2×2

Il apparaît que les variations de l'énergie de formation calculée n'excèdent pas 1 meV à partir de la considération d'un slab comportant 8 couches d'atomes de silicium. Ces slabs ont donc été utilisés pour les calculs NEB des chemins de migration des ions lithium. Dans le cadre de l'étude des interfaces, des slabs composés de 6 couches d'atomes ont été considérés ; l'objectif étant de caractériser les sites réactifs de surface et le comportement des atomes d'oxygène et d'azote vis-à-vis de l'adsorption, la précision des calculs menés apparaît comme suffisante.

4.1.2.3 Calcul des propriétés électroniques des surfaces reconstruites 2×2 et 5×5

L'originalité des différentes reconstructions de la surface Si(111) réside dans leurs propriétés électroniques respectives. Le calcul des DOS (cf. Figure 4.6) associés à la surface reconstruite 2×2 révèle un gap de 0,51 eV, de sorte que cette reconstruction possède un comportement de semi-conducteur là où la reconstruction 5×5 présente des propriétés métalliques. Ces résultats sont en accord avec les calculs de propriétés électroniques reportés par Smeu *et al.* [21], qui font état d'un gap d'environ 0,5 eV.

Comme il sera justifié dans les paragraphes suivants, les calculs menés dans le cadre de cette étude impliquent la considération d'une surface de silicium reconstruite 2×2 . La réactivité de cette surface est sensiblement différente de la réactivité présentée par les reconstructions 5×5 et 7×7 (thermodynamiquement favorisées, d'après les calculs d'énergies de formation de surface), de sorte que les calculs présentés dans ce chapitre devront aussi être envisagés dans le cas d'une reconstruction de surface possédant des propriétés conductrices.

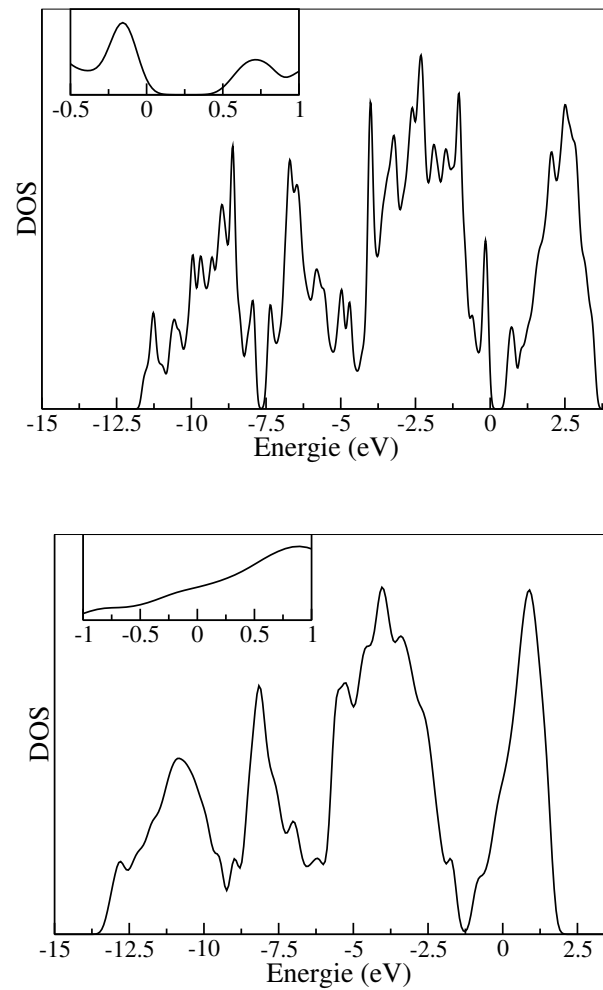


FIGURE 4.6 – DOS (« Density of States ») total calculés pour la surface reconstruite 2×2 (haut) et pour la surface reconstruite 5×5 (bas)

4.1.3 Diffusion au sein de la surface Si(111)

La question de la migration des ions Li^+ au sein de surfaces de silicium a déjà fait l'objet d'études théoriques [2, 4], les anodes en silicium constituant un matériau d'intérêt dans les dispositifs de type microbatteries au lithium et les limitations dues aux propriétés de transport étant un enjeu crucial pour les performances de ces systèmes. Les problématiques de migration impliquent le calcul des barrières énergétiques le long du chemin de migration des ions Li^+ , soit des calculs d'états de transition le long d'un chemin menant de l'état initial à l'état final. Si de nombreuses méthodes sont à l'heure actuelle disponibles [23], la méthode « Nudged Elastic Band » [24] (NEB) semble aujourd'hui la plus couramment utilisée, en cela qu'elle offre généralement un bon compromis entre qualité des résultats et coût calculatoire. Cette méthode a été choisie pour les calculs de migration présentés dans la suite de ce travail de thèse.

4.1.3.1 Généralités : méthode « Nudged Elastic Band » (NEB)

La méthode NEB [24] est une méthode de recherche de chemins de réaction (ou de migration) entre un état initial (noté A) et un état final (que l'on notera B), ces deux états limites étant connus et leurs énergies respectives ayant été préalablement minimisées. Le processus calculatoire suivi consiste initialement en la génération d'un nombre choisi d'images, soit d'un nombre de points obtenus par interpolation linéaire le long d'une ligne joignant A et B . Les images sont ensuite simultanément optimisées de telle sorte à conduire au chemin d'énergie minimale entre A et B . Précisément, l'algorithme déplace simultanément les images vers un chemin optimal mathématiquement défini par :

$$\nabla E(R_i) = (\nabla E(R_i) \cdot \tau_i) \tau_i \quad (4.2)$$

où $\nabla E(R_i)$ représente le gradient de l'énergie totale au point image R_i et τ_i est le vecteur tangent local à l'image R_i . L'équation 4.2 implique que le chemin optimal entre l'état initial et l'état final correspond au chemin pour lequel le gradient de l'énergie totale est parallèle à la tangente τ_i , et ce simultanément pour chaque image R_i .

Le processus itératif, partant d'un jeu initial d'images R_i , déplace simultanément celles-ci dans la direction D_i définie pour chaque image par :

$$D(R_i) = -(\nabla E(R_i) - (\nabla E(R_i) \cdot \tau_i) \tau_i) \quad (4.3)$$

En d'autres termes, le gradient de l'énergie totale détermine la direction de plus basse énergie. Par ailleurs, les forces F_i en chaque image R_i s'expriment comme :

$$F_i = F_{i\parallel} - \nabla E(R_i) \quad (4.4)$$

où $F_{i\parallel}$ représente la composante parallèle de la force F_i :

$$F_{i\parallel} = k(|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}|) \tau_i \quad (4.5)$$

$F_{i\parallel}$ est ainsi une force de ressort préservant la distance inter-image, en supposant k , constante du ressort, égale pour l'ensemble des images.

Toutefois, le chemin ainsi obtenu conduit généralement à des images dont aucune ne correspond au point selle véritable du chemin, du fait de l'équidistance imposée aux images par le terme $F_{i\parallel}$. Une plus grande précision peut être obtenue sur le calcul de l'état de transition par l'emploi de la méthode dite *Climbing Image Nudged Elastic Band* [25] (CI-NEB) permettant d'accéder à une convergence rigoureuse de l'état de transition. L'algorithme débute par l'application d'une procédure NEB classique, telle que décrite ci-dessus, de sorte à identifier l'image de plus haute énergie, $R_{i,max}$. On définit alors la force $F_{i,max}$ au point $R_{i,max}$ comme :

$$F_{i,max} = -\nabla E(R_i) + \nabla E(R_i) \cdot \tau_i \tau_i \quad (4.6)$$

de sorte que $F_{i,max}$ n'est plus affectée par la force de ressort $F_{i\parallel}$. Lorsque le processus CI-NEB converge, la convergence est nécessairement atteinte sur l'état de transition tandis que cette méthode permet par ailleurs d'obtenir avec une bonne précision les coordonnées de réaction de l'état de transition. Ce point caractéristique de la surface d'énergie potentielle étant généralement le point de plus grand intérêt sur le chemin de réaction (migration), l'emploi du processus CI-NEB permet une meilleure estimation du chemin de réaction (migration). Il est enfin intéressant de noter que la méthode CI-NEB ne présente aucun surcoût calculatoire. En effet, l'avantage majeur des algorithmes NEB réside dans le fait de pouvoir diviser les procédures de calculs en autant de processeurs que l'on a défini d'images sur le chemin, de telle sorte qu'à un processeur soient associés les calculs relatifs à une image. Ceci permet de réduire considérablement le coût imposé d'ordinaire par les méthodes de recherche de chemins de réaction (migration). Il est alors évident que la méthode CI-NEB, en cela qu'elle n'implique pas d'image supplémentaire, ne conduit à aucun surcoût du point de vue du temps de calcul.

4.1.3.2 Diffusion des ions Li^+

Au sein de la surface de silicium Si(111), la migration des ions Li^+ repose sur des « sauts » entre lacunes tétraédriques de la charpente cristalline. Des études théoriques portant sur les phénomènes de migration au sein de cette surface sont disponibles dans la littérature [2, 4, 5, 7, 26], parmi lesquelles figurent des travaux portant spécifiquement sur la migration des ions lithium [2, 4]. Ces études visent principalement à évaluer le coût énergétique lié à la migration le long d'un chemin donné, et ont été complétées par une comparaison des propriétés de diverses espèces diffusantes [4, 26] ainsi que par des estimations de l'impact de la présence d'une molécule adsorbée en surface [5]. Le travail exploratoire présenté dans la suite traite de l'ensemble de ces aspects. Dans un premier temps, nous présentons l'étude du chemin de migration des ions Li^+ et Na^+ au sein de la surface Si(111)-2×2 avant, dans un second temps, de comparer les résultats obtenus, dans des conditions identiques, sur le système $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$ dans le but d'évaluer l'influence de la présence de l'électrolyte sur l'insertion du lithium dans la surface.

La méthode CI-NEB décrite précédemment a été appliquée à l'étude de la migration d'ions Li^+ et Na^+ au sein de la surface Si(111) reconstruite (2×2). Précisément, une optimisation géométrique a préalablement été réalisée en chacun des sites tétraédriques constituant une lacune empruntée par l'ion lors de son

transport au travers de la surface (cf. Figure 4.7). Par la suite, une procédure NEB a été appliquée entre deux lacunes consécutives, ce sur l'ensemble du chemin de migration. La surface considérée présente 8 couches d'atomes de silicium et le chemin de migration calculé comporte 5 points, le point de départ relatif à l'ion lithium adsorbé à la surface et les points suivants, qui correspondent aux lacunes tétraédriques successives de la surface.

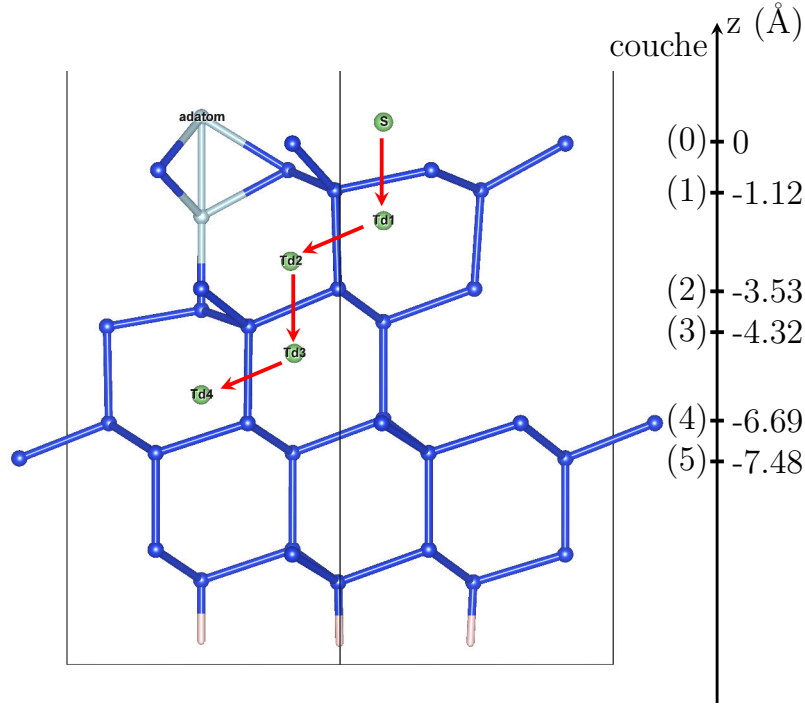


FIGURE 4.7 – Sites tétraédriques de la surface Si(111) correspondant au chemin emprunté par l'ion Li^+ au cours du processus de migration

Position	S	Td1	Td2	Td3	Td4
E_f (eV)	-2,18	-2,00	-1,85	-1,58	-1,25
q_{Li}	0,880	0,846	0,832	0,837	0,830

TABLE 4.3 – Énergies de formation et charges de Bader associées aux différentes lacunes de la surface comblées par l'ion Li^+

Le coût énergétique engendré par le transport de l'ion d'une lacune à une autre est évalué au travers du calcul de l'énergie barrière, E_b . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.4 tandis que la Figure 4.8 reporte l'évolution des valeurs de E_b le long du chemin de réaction. Par ailleurs, on définit l'énergie de formation du système constitué par la lacune comblée par l'ion Li^+ , notée E_f comme :

$$E_f = E_{\text{surf}+\text{Li}} - (E_{\text{surf}} + E_{\text{Li}}) \quad (4.7)$$

où $E_{surf+Li}$ correspond à l'énergie calculée pour le système constitué par l'élément Li comblant la lacune, dont on vérifiera qu'il s'agit bien d'un ion. E_{surf} correspond à l'énergie de la surface Si(111)-(2×2) nue et E_{Li} est l'énergie de l'atome de lithium isolé dans une boîte cubique de 10 Å de côté. Les énergies de formation calculées sont reportées dans le Tableau 4.3. Celles-ci apparaissent exothermiques, tandis qu'elles augmentent à mesure que l'ion lithium pénètre au sein de la surface de silicium.

L'énergie barrière calculée pour le transport de l'ion Li^+ entre les sites S et Td1 représente le coût énergétique associé à l'insertion de l'ion au sein de la surface. Celle-ci est évaluée par nos calculs (DFT/PBE) à 0,40 eV, plus faible que l'énergie obtenue par Malý *et al.* [4] (0,91 eV) à la suite d'un traitement NEB mené au niveau calculatoire DFT/PW91. Les énergies barrière calculées le long du chemin reproduisent le même comportement global que les valeurs obtenues par Jung *et al.* [2] - à niveau calculatoire équivalent aux conditions de calculs de ce travail - sur une surface Si(111) reconstruite c(4×2), à savoir que plus l'ion pénètre à l'intérieur de la surface, plus sa migration devient difficile. Notons que la reconstruction c(4×2) consiste, partant d'une super cellule (4×2) de la surface Si(111), à ajouter périodiquement deux atomes de silicium de sorte à reproduire les atomes *adatom* et *restatom* observés expérimentalement sur la reconstruction (7×7). Les reconstructions (2×2) et c(4×2) présentent ainsi les mêmes atomes Si caractéristiques de la reconstruction expérimentale. Seules la différence de taille des mailles associées peut expliquer les écarts dans les valeurs calculées entre notre modèle et le modèle de surface employé par Jung et coauteurs.

Chemin de migration	E_b	E_b [2]
S → Td1	0,40	0,514
Td1 → Td2	0,58	0,557
Td2 → Td3	0,90	0,529
Td3 → Td4	1,04	0,733

TABLE 4.4 – Énergies barrière E_b (eV) le long du chemin de migration de l'ion Li^+ au sein de la surface Si(111)-(2×2)

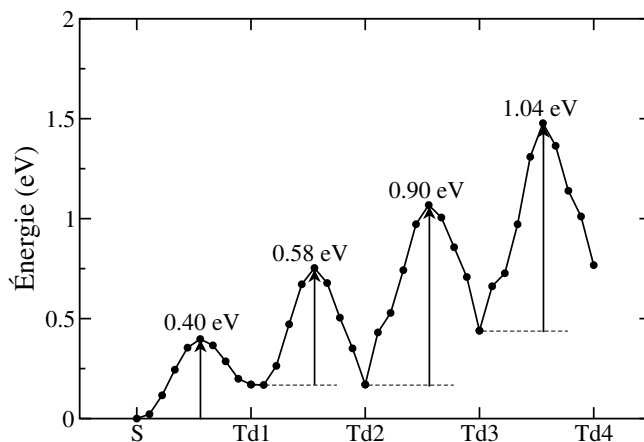


FIGURE 4.8 – Chemin de migration de l'ion lithium au sein de la surface Si(111) nue ; l'énergie associée au site S est posée comme origine des énergies

Le Tableau 4.7 reporte les déplacements maximum observés sur les atomes de silicium entourant la lacune tétraédrique comblée par l'ion Li^+ . La taille de l'ion lithium est telle que la structure géométrique de la surface reste inchangée.

Afin de compléter l'étude de la migration des ions Li^+ au sein de la surface de silicium, nous avons étudié l'évolution des charges de Bader portées par les différents types d'atomes de la surface, comme par l'ion lithium, tout au long du processus de migration. La Figure 4.9 et le Tableau 4.5 reportent les charges de Bader calculées, sommées sur l'ensemble des atomes constitutifs d'une couche du slab, en fonction de la coordonnée z de la couche atomique considérée.

En premier lieu, la charge de Bader associée à l'atome de lithium diffusant correspond effectivement à la charge d'un ion Li^+ . L'évolution des charges par couches atomiques montre que le transfert de charge du lithium vers la surface est principalement localisé sur la couche atomique la plus proche de la lacune tétraédrique occupée. La présence de l'ion Li^+ en tant que défaut interstitiel impacte les propriétés électroniques du système, en modifiant les charges portées par les atomes de silicium appartenant aux couches atomiques voisines du défaut, la variation de la charge allant de -0,4 à -0,8 par comparaison avec la surface nue.

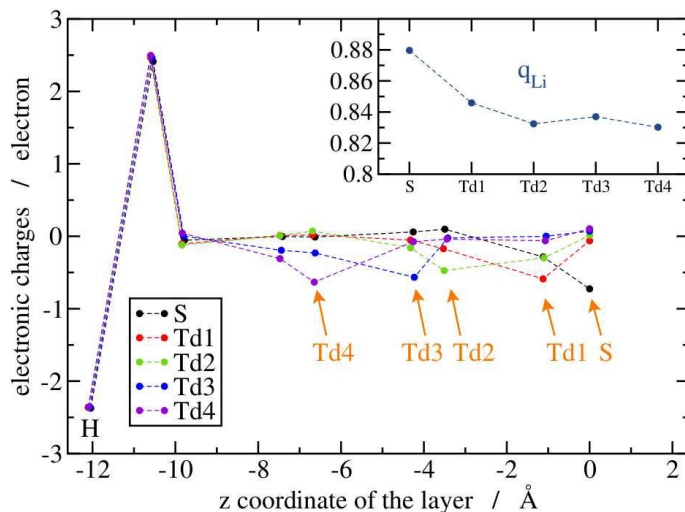


FIGURE 4.9 – Charge de Bader sommée sur l'ensemble des atomes constitutifs d'une couche du slab en fonction de la coordonnée z de la couche atomique considérée lorsque l'ion lithium est en position (i) S (noir), (ii) Td1 (rouge), (iii) Td2 (vert), (iv) Td3 (bleu), (v) Td4 (mauve); l'encart reporte spécifiquement la charge de Bader calculée pour l'ion lithium le long du chemin de migration

site	q_{Li}	q_{couche}	
		Li ⁺ /Si(111)	Si(111) nue
S	0,880	-0,725	0,030
Td1	0,846	-0,588	-0,184
Td2	0,832	-0,473	0,083
Td3	0,837	-0,566	0,067
Td4	0,830	-0,632	-0,037

TABLE 4.5 – Charges de Bader calculées, sommées sur chaque couche d'atome de silicium entourant la lacune comblée par l'ion Li⁺ ; les charges de Bader sommées par couches atomiques dans le cas de la surface nue sont reportées pour comparaison

4.1.3.3 Extension à l'étude de la migration des ions Na^+

Une étude identique a été conduite dans le cas des ions sodium. Les batteries sodium-ion faisant l'objet d'un regain d'intérêt du fait de l'abondance naturelle du sodium permettant une diminution des coûts de production, il est nécessaire d'envisager le cas de l'électrolyte sodié, pour comparaison. La problématique de la migration des ions Na^+ se pose d'autant plus que la taille de l'espèce diffusante est susceptible d'engendrer des barrières de migration élevées, freinant l'efficacité du dispositif du fait d'une difficulté d'insertion du sodium au sein de la surface de silicium et ce sans compter les problèmes d'expansion volumique récurrents dans le cas de l'emploi d'anodes en silicium. Des calculs NEB, dans des conditions rigoureusement identiques aux conditions utilisées dans le cas du lithium, ont été conduits afin d'évaluer les énergies barrière le long du chemin de migration, celui-ci procédant par déplacement d'un site tétraédrique à un autre, comme précédemment. Les résultats sont présentés dans la Figure 4.10, tandis que le Tableau 4.6 reporte les énergies de formation calculées, pour chaque lacune comblée par l'ion Na^+ . Il apparaît que l'énergie de formation devient rapidement exothermique à mesure de la migration de l'ion sodium au sein de la surface, de sorte que celle-ci est énergétiquement défavorisée par comparaison avec la migration de l'ion Li^+ .

position	S	Td1	Td2	Td3	Td4
E_f (eV)	-1,63	-0,09	+0,43	+0,68	+1,17
q_{Na}	0,857	0,756	0,739	0,743	0,738

TABLE 4.6 – Énergies de formation et charges de Bader associées aux différentes lacunes de la surface comblées par l'ion Na^+

L'insertion d'un ion sodium dans la surface $\text{Si}(111)-(2 \times 2)$ entraîne ainsi un déplacement des atomes de silicium près de trois fois plus important que le déplacement associé à l'insertion d'un ion lithium (cf. Tableau 4.7). Les déplacements maximum relevés pour les atomes de silicium le long du chemin de migration suivent les mêmes tendances pour les ions sodium et lithium, tandis que la différence d'expansion volumique relevée lors de la migration de ces ions décroît tout au long du chemin.

La Figure 4.10 reporte le chemin de migration calculé pour l'ion Na^+ , comparé à celui de l'ion Li^+ . On peut noter que la différence essentielle concerne la barrière énergétique associée à la pénétration de l'ion au sein de la surface, avec une valeur de barrière énergétique huit fois plus élevée que pour Li^+ . Au-delà de cette première étape extrêmement limitante, le chemin de migration présente un profil analogue à celui de Li^+ , avec des barrières deux à trois fois plus élevées qui, associées à l'analyse thermodynamique des énergies de formation, confirment la difficulté à insérer du sodium au sein du système. Ceci est également à rapprocher des variations de structures rencontrées dans ce cas (cf. Tableau 4.7).

Enfin, ces résultats sont en accord général avec les résultats obtenus par Malyi et coauteurs [4] (+0,91 eV dans le cas des ions Li^+ contre +3,12 eV dans le cas des ions Na^+ , cf. Figure 4.11).

Enfin, l'analyse des charges de Bader calculées conduit à des conclusions identiques à celles précédemment relevées dans le cas de l'ion lithium (cf. Figure 4.12 et Tableau 4.8). La seule différence réside dans l'amplitude de la variation de la charge portée par l'ion sodium le long du chemin de migration, qui s'avère plus importante que dans le cas de l'ion lithium. Les charges de Bader sommées par couche atomique sont quant à elles comparables aux charges observées dans le cas du lithium, de sorte que les

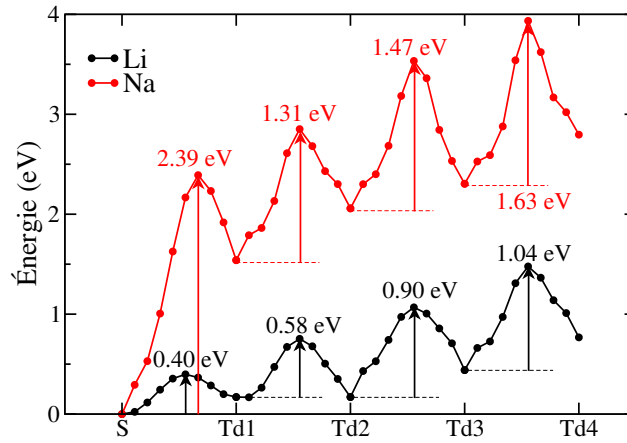


FIGURE 4.10 – Chemin de migration de l'ion sodium au sein de la surface Si(111) nue ; l'énergie associée au site S est posée comme origine des énergies

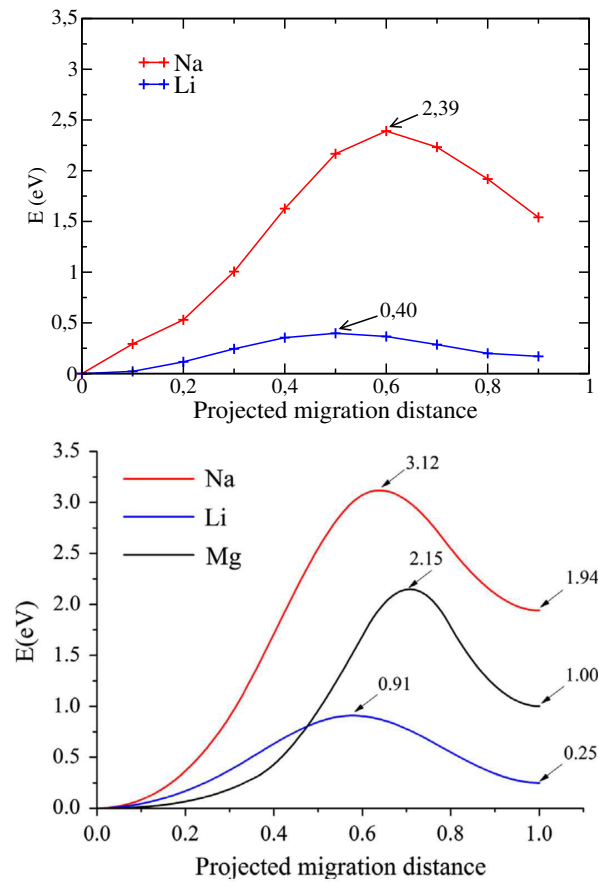


FIGURE 4.11 – (haut) : barrière d'insertion calculées pour les ions Li^+ et Na^+ (DFT/PBE); (bas) : barrières d'insertion calculées par Malyi *et al.* [4] (DFT/PW91)

Portion du chemin de migration	Li ⁺	Na ⁺
S → Td1	0,09	0,24
Td1 → Td2	0,15	0,30
Td2 → Td3	0,19	0,36
Td3 → Td4	0,16	0,28

TABLE 4.7 – Déplacement maximal (en Å) des atomes de silicium entourant la lacune tétraédrique comblée par (i) un ion Li⁺, (ii) un ion Na⁺

ions Li⁺ et Na⁺ ont un effet similaire sur la structure électronique de la surface, la différence majeure résidant dans les effets structuraux.

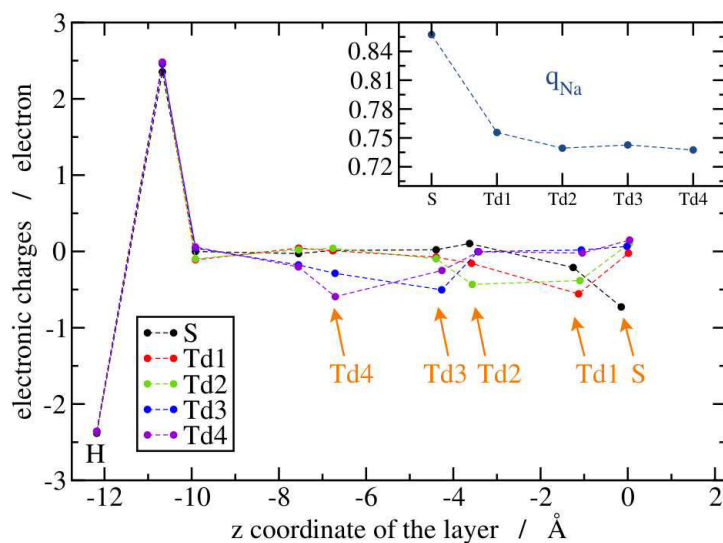


FIGURE 4.12 – Charge de Bader sommée sur l'ensemble des atomes constitutifs d'une couche du slab en fonction de la coordonnée z de la couche atomique considérée lorsque l'ion sodium est en position (i) S (noir), (ii) Td1 (rouge), (iii) Td2 (vert), (iv) Td3 (bleu), (v) Td4 (mauve); l'encart reporte spécifiquement la charge de Bader calculée pour l'ion sodium le long du chemin de migration

site	q_{Na}	$q_{\text{Si layer}}$	
		Na@Si(111)	bare slab
S	0,857	-0,728	0,030
Td1	0,756	-0,557	-0,184
Td2	0,739	-0,432	0,083
Td3	0,743	-0,503	0,067
Td4	0,738	-0,593	-0,037

TABLE 4.8 – Charges de Bader calculées, sommées sur chaque couche d'atome de silicium entourant la lacune comblée par l'ion Na^+ ; les charges de Bader sommées par couches atomiques dans le cas de la surface nue sont reportées pour comparaison

4.2 Modèles d'interface $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$

L'étude de l'interface $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$, nécessite de trouver un compromis satisfaisant entre taille du système et coût calculatoire. Les calculs électroniques et vibrationnels présentés précédemment ont démontré que les dimères de tétraèdres P(O,N), et particulièrement le cluster $[\text{P}_2\text{O}_5\text{N}_2^{6-}, 6 \text{Li}^+]$ (ou cluster C3, conformément aux notations précédemment employées) qui présente des atomes d'azote divalent et monovalent, constituaient les systèmes les plus simples pour représenter l'électrolyte réel. Considérant les objectifs du travail mené sur les interfaces électrode/électrolyte dans le cadre de cette thèse, à savoir l'évaluation de l'impact de l'atome d'azote (*i*) sur les propriétés d'adsorption et (*ii*) sur la migration des ions Li^+ au sein de la surface de silicium, l'utilisation de ces dimères pour la simulation de l'électrolyte nous apparaît comme un compromis judicieux. La reconstruction 2×2 a été privilégiée, ses dimensions permettant de réaliser des calculs à un coût raisonnable. De plus, la taille de cette surface ($7,7 \times 7,7 \text{ \AA}$) implique des interactions entre les molécules adsorbées et leur image périodique dans les mailles voisines (cf. Figure 4.13), ces interactions simulant un recouvrement qui constitue finalement un modèle très simplifié d'interface solide/solide.

Afin de répondre aux objectifs de cette étude préliminaire, nous avons en premier lieu étudié l'adsorption de tétraèdres isolés sur la surface Si(111) reconstruite 2×2 , l'intérêt étant de déterminer les sites préférentiels d'adsorption, en relation avec l'énergie d'adsorption et la longueur moyenne de liaison associée à la chimisorption éventuelle, Si-(O,N). L'ensemble des résultats obtenus a ainsi permis de dresser les premières conclusions quant à l'effet de la présence d'atomes d'azote sur les propriétés d'adsorption, tandis que les données géométriques récoltées ont été utilisées pour la construction de structures géométriques initiales pour l'étude de l'adsorption de dimères.

4.2.1 Étude préliminaire : adsorption d'un tétraèdre P(O,N) sur la surface nue Si(111)

Dans le but d'évaluer l'influence de l'atome d'azote sur les propriétés d'adsorption du tétraèdre, nous avons envisagé la modélisation des clusters $[\text{PO}_4^{3-}, 3\text{Li}^+]$ et $[\text{PO}_3\text{N}^{4-}, 4\text{Li}^+]$. Partant des propriétés des surfaces reconstruites et plus particulièrement des sites particuliers de la surface, évoqués au paragraphe précédent, deux sites d'adsorption ont été considérés prioritairement, à savoir les atomes respectivement désignés comme *adatom* et *restatom*. L'influence du site d'adsorption sur l'énergie d'adsorption a été testée préalablement sur le cluster $[\text{PO}_4^{3-}, 3\text{Li}^+]$. Les modèles optimisés sont visibles en Figure 4.13, tandis que les résultats énergétiques obtenus sont présentés dans le tableau 4.9. Notons que les liaisons pendantes de la surface Si(111)-(2×2) sont saturées par des atomes d'hydrogène, conformément aux études d'adsorption sur ce type de surfaces, disponibles dans la littérature [2, 4, 5, 26]. De plus, comme dans ces travaux, l'ensemble de la structure à l'exception de la dernière couche d'atomes de silicium et des atomes d'hydrogène saturants qui lui sont liés a été relaxé au cours de l'optimisation géométrique.

Les énergies d'adsorption E_{ads} reportées dans le tableau 4.9 ont été calculées à partir de la formule suivante :

$$E_{ads} = E_{mod+surf} - (E_{surf} + E_{mod}) \quad (4.8)$$

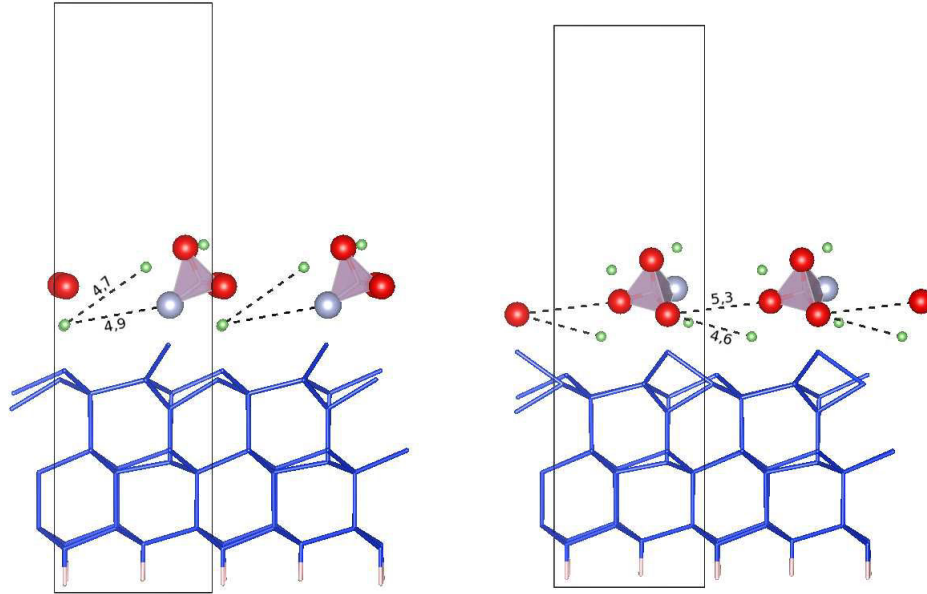


FIGURE 4.13 – Structure géométrique optimisée correspondant à l'adsorption du tétraèdre ($PO_3N_4^-$, $4Li^+$) sur la surface $Si(111)-(2 \times 2)$: (i) création d'une liaison Si-N (gauche) et (ii) création d'une liaison Si-O (droite). Les interactions les plus courtes relevées (\AA) entre deux dimères adsorbés appartenant à des mailles voisines sont reportées pour information.

où $E_{mod+surf}$ représente l'énergie totale du système constitué par le modèle adsorbé sur la surface, E_{surf} correspond à l'énergie totale de la surface nue et E_{mod} correspond à l'énergie totale du modèle isolé dans une boîte de $(15 \times 15 \times 15)$ \AA de côté.

	Site d'adsorption	
	<i>Adatom</i>	<i>Restatom</i>
Énergie d'adsorption E_{ads} (eV)	-2,84	-2,74
Distance $d(Si - O)$ d'équilibre (\AA)	1,694	1,689

TABLE 4.9 – Énergies d'adsorption (eV) et distance d'équilibre (\AA) associée pour le modèle (PO_4^{3-} , $3Li^+$) adsorbé sur la surface $Si(111)-(2 \times 2)$

Les énergies calculées (cf. Tableau 4.9) traduisent l'adsorption effective du cluster $[PO_4^{3-}, 3Li^+]$ sur la surface $Si(111)-(2 \times 2)$, démontrant la création thermodynamiquement favorable (-274,0 et -264,4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivement, dans le cas d'une adsorption sur le site *adatom* ou *restatom* de la surface) d'une liaison Si-O liant l'un des sommets du tétraèdre aux atomes particuliers de la surface $Si(111)$. Les distances d'équilibre obtenues à l'issue de l'optimisation des modèles d'adsorption sont peu modifiées ($\Delta d = 0,05$ \AA). Ainsi, la différence d'énergie d'adsorption observée sur les sites *adatom* et *restatom* traduit une légère préférence du modèle $[PO_4^{3-}, 3Li^+]$ en faveur d'une adsorption sur le *adatom*. Il est à noter qu'ont également été étudiées les possibilités d'adsorption du tétraèdre par une arête ou une face, mais celles-ci s'avèrent mener invariablement, à l'issue de l'optimisation de géométrie, à une adsorption *on top* par l'un des sommets du tétraèdre, conduisant à des énergies d'adsorption équivalentes aux énergies mentionnées dans le tableau ci-dessus.

Le cas du modèle $[\text{PO}_3\text{N}^{4-}, 4\text{Li}^+]$ a été envisagé sur la base de ces conclusions, soit en considérant son adsorption « on top » sur l'atome labellisé *adatom*, de sorte à étudier l'influence de l'atome d'azote sur les propriétés d'adsorption. Pour ce système, nous avons ainsi envisagé l'adsorption du tétraèdre *via* la formation d'une liaison Si-O ou Si-N. Les résultats énergétiques et structuraux sont présentés dans le tableau 4.10.

	Atome adsorbé	
	Oxygène	Azote
Énergie d'adsorption E_{ads} (eV)	-2,82	-4,05
Distance $d(\text{Si} - (\text{O}, \text{N}))$ d'équilibre (Å)	1,665	1,696

TABLE 4.10 – Énergies d'adsorption (eV) et distance d'équilibre (Å) associée pour le modèle $(\text{PO}_3\text{N}^{4-}, 4\text{Li}^+)$ adsorbé sur la surface Si(111)-(2×2)

Les calculs montrent que l'énergie associée à l'adsorption au travers de la création d'une liaison Si-O reste inchangée suite à la substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote au sein du tétraèdre PO_4^{3-} . Cependant, l'adsorption par l'atome d'azote s'avère beaucoup plus favorable d'un point de vue thermodynamique que l'adsorption par un atome d'oxygène (respectivement -390,7 contre -272,0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), de sorte que la présence d'atomes d'azote facilite l'adsorption du modèle sur la surface Si(111).

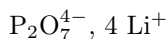
L'impact de la présence d'atomes d'azote sur les propriétés d'adsorption étant avéré par les énergies d'adsorption calculées, la question du rôle de ces atomes dans la migration des ions Li^+ au sein de l'interface électrode/électrolyte représente un intérêt autant qu'un enjeu majeur. Dans cette optique, l'étude de l'adsorption des dimères de tétraèdres fait l'objet du paragraphe suivant, préalablement à l'étude NEB des chemins de migration du lithium au sein des interfaces formées.

4.2.2 Adsorption de dimères de tétraèdres sur la surface Si(111)

L'adsorption de dimères de tétraèdres sur la surface Si(111)-(2×2) constitue un modèle simplifié d'interface, les interactions entre le dimère adsorbé et ses images dans les mailles voisines pouvant être considérées comme une première simulation du recouvrement mis en jeu dans les interfaces réelles. L'étude des dimères a donc été envisagée en supposant une adsorption parallèlement à la surface. Deux orientations des dimères ont été privilégiées, qui minimisent les interactions répulsives avec les images associées à la répétition périodique du modèle dans les directions (x, y) :

- l'orientation notée A1 correspond à une adsorption « on top » sur l'atome labellisé *restatom*,
- l'orientation notée A2 correspond quant à elle à une adsorption à la fois sur l'atome *restatom* et sur l'atome *adatom*.

Trois types de dimères ont été envisagés, qui correspondent aux agrégats étudiés dans le chapitre précédent :



Les Figures 4.15, 4.16 et 4.17 présentent les configurations étudiées, pour l'adsorption de chacun de ces clusters sur la surface Si(111)-(2×2). Les difficultés liées à la modélisation de ces systèmes fortement

ioniques se traduisent à ce niveau par des problèmes de convergence de la méthode NEB, en lien avec les mouvements de l'ensemble des ions lithium lors des modifications de structures géométriques. Pour pallier à ces difficultés, la solution que nous avons adoptée consiste à n'autoriser que la relaxation des atomes de silicium constitutifs de la surface, en gelant les positions des atomes du dimère adsorbé. Ainsi, les effets de la relaxation géométrique par suite de l'insertion d'un ion lithium, qui devraient conduire à une réorganisation des ions lithium afin d'équilibrer la charge sur l'ensemble du modèle, ne peuvent être prises en compte, ce qui est susceptible de contribuer à une augmentation importante de l'énergie barrière.

Les données énergétiques et structurales relatives à ces adsorptions sont reportées dans le tableau 4.11. Par ailleurs, dans le cas du dimère C3, deux cas ont été envisagés, suivant le type d'atome adsorbé, oxygène ou azote. Les résultats suggèrent que l'adsorption A1 est énergétiquement favorisée dans le cas du cluster C1, bien que celle-ci n'implique pas l'atome réactif de surface *adatom*. L'adsorption implique la création d'un pont, deux atomes d'oxygène se trouvant liés à l'atome *restatom* et la liaison $X - \text{Si}$ associée à cette configuration se trouve raccourcie par comparaison avec les données structurales relatives à l'adsorption A2. Le dimère $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}, 4 \text{Li}^+]$, quant à lui, ne révèle pas un modèle d'adsorption sensiblement favorisé par rapport à l'autre, la différence d'énergie d'adsorption entre les orientations A1 et A2 étant de 0,06 eV. Ces orientations sont donc équivalentes, aucune d'entre elles n'entraînant la création d'interaction significative, susceptible d'être stabilisante, avec l'atome *adatom*. Le fait marquant réside dans l'évolution de l'énergie d'adsorption avec le taux d'azote. Plus le dimère considéré contient d'atomes d'azote (que ceux-ci soient directement impliqués ou non dans l'adsorption), plus l'adsorption s'avère thermodynamiquement favorisée, de sorte que la présence d'atomes d'azote impacte directement et sensiblement les propriétés d'adsorption de l'électrolyte. Dans le cas de C1, la Figure 4.14 illustre que le mode d'adsorption de l'agrégat C1 est essentiellement gouverné par des interactions de type ionique, alors que les liaisons covalentes Si-Si à l'intérieur de la surface sont clairement identifiées. Cette analyse de la densité électronique est confirmée par le très faible transfert de charge entre les deux espèces (de l'ordre de 0,02 e^-).

Le cas de l'adsorption de l'agrégat C3 montre un processus largement plus favorable d'un point de vue énergétique que dans le cas des deux autres systèmes étudiés. De plus, dans ce contexte, l'adsorption faisant intervenir une liaison de type Si-N est favorisée par rapport à Si-O. Elle s'accompagne d'un transfert de charge de 0,17 e^- , de l'agrégat vers la surface. Cette différence, qui reste néanmoins faible, se distingue des transferts de charge calculés pour tous les autres modèles, qui ne dépasse pas 0,02 e^- . Elle traduit une densité électronique plus importante sur l'atome d'azote monovalent, par comparaison avec l'atome d'oxygène en position similaire, en accord avec les structures de Lewis.

4.2.2.1 Diffusion des ions Li^+ au sein de l'interface $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$

Dans le but d'étudier l'influence de la présence en surface du dimère adsorbé, nous avons calculé, au moyen d'une procédure NEB, le chemin de migration de l'ion lithium lors de sa pénétration au sein de la surface Si(111), pour comparaison avec les résultats précédemment obtenus dans le cas de la surface nue. La Figure 4.18 reporte ainsi les deux premières énergies barrières calculées le long du chemin de migration, dans le cas d'une surface nue d'une part (courbe noire) et dans le cas de l'interface C1/Si(111) d'autre part (rouge), la première énergie barrière correspondant à l'insertion de l'ion lithium au sein de

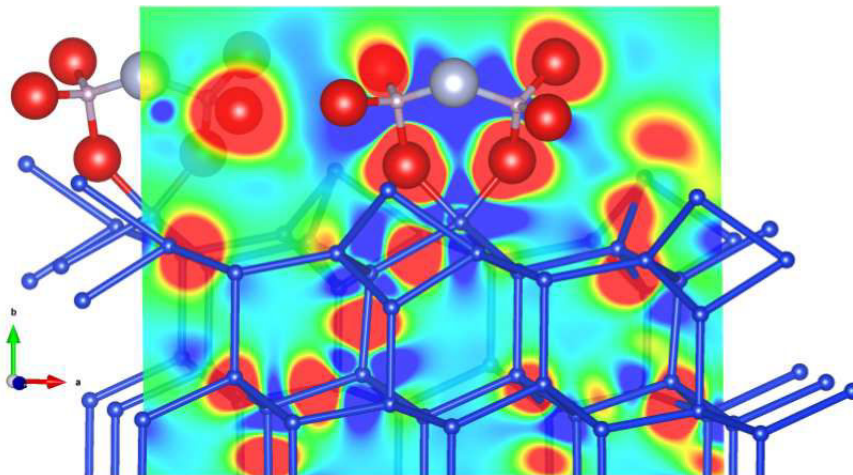


FIGURE 4.14 – Isodensité (différence entre la densité convergée et la somme des densités atomiques) dans le cas de l'agrégat C1

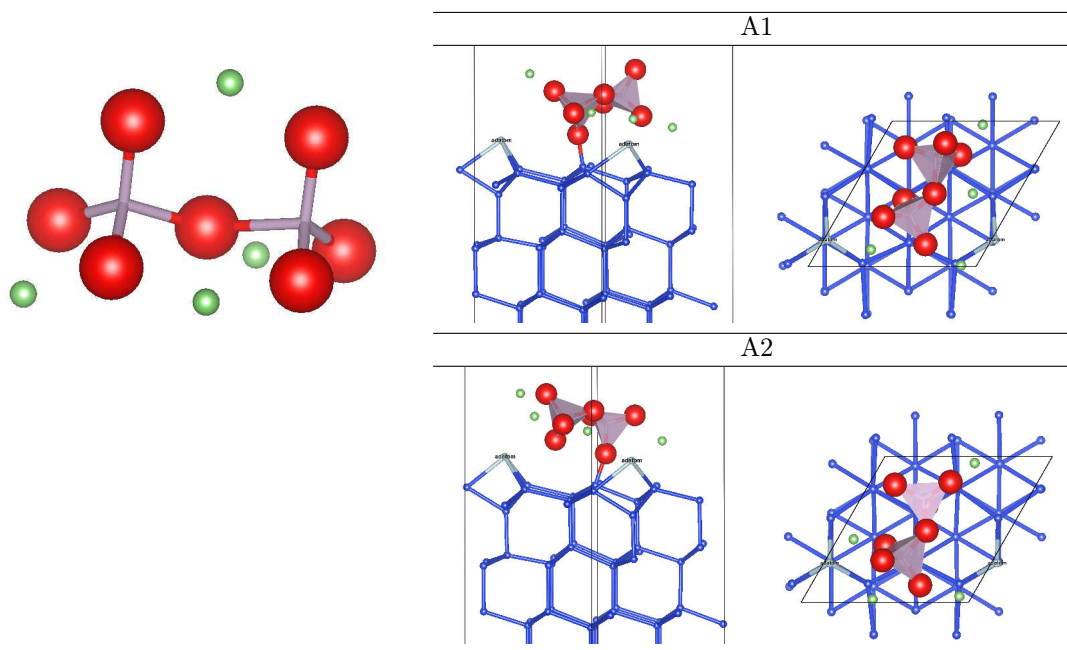


FIGURE 4.15 – Orientations A1(1) et A1(2) des adsorptions considérées pour le cluster $[P_2O_7^{4-}, 4 Li^+]$ sur la surface Si(111)-(2x2) ; dans le but de faciliter la représentation, l'atome *adatom* est représenté en bleu clair

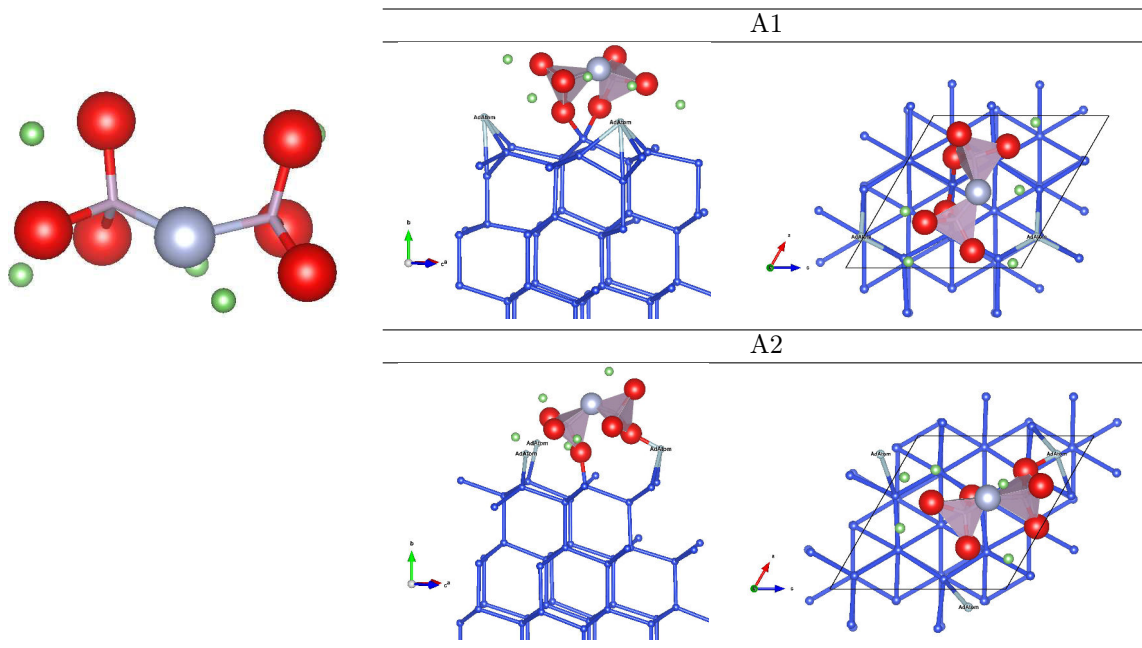


FIGURE 4.16 – Orientations A1 et A2 des adsorptions considérées pour le cluster C1 sur la surface $\text{Si}(111)-(2 \times 2)$; dans le but de faciliter la représentation, l'atome *adatom* est représenté en bleu clair

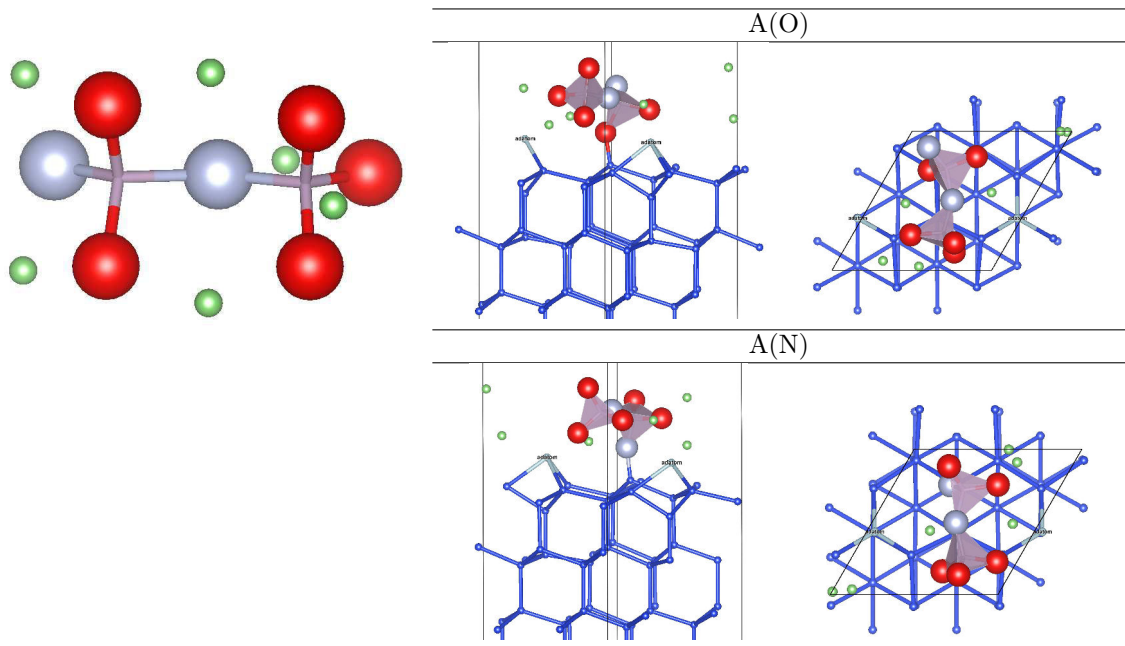


FIGURE 4.17 – Orientations A1(O) et A1(N) des adsorptions considérées pour le cluster C3 sur la surface $\text{Si}(111)-(2 \times 2)$; dans le but de faciliter la représentation, l'atome *adatom* est représenté en bleu clair

Dimère	Adsorption	E_{ads} (eV)	d_{X-Si} (Å)	$q_{transfert}$
[P ₂ O ₇ ⁴⁻ , 4 Li ⁺]	A1(1)	-3,120	1,72	0,004
	A1(2)	-3,060	1,73	0,004
C1	A1	-3,778	1,84/1,88	0,005
	A2	-3,937	1,73/1,78	-0,017
C3	A1(O)	-5,041	1,73	0,005
	A1(N)	-6,370	1,72	0,170

TABLE 4.11 – Énergie d’adsorption (E_{ads}), distance $X - Si$ ($X=N, O$) et transfert de charge ($q_{transfert}$) pour chacun des dimères et chacune des orientations envisagés

la surface de silicium.

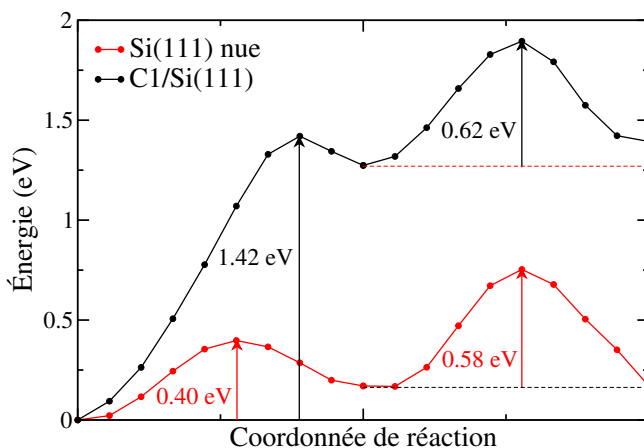


FIGURE 4.18 – Chemin de migration de l’ion lithium : (i) au sein de la surface Si(111) nue (courbe noire) et (ii) à l’interface C1/Si(111) (courbe rouge)

La présence du dimère adsorbé impacte l’énergie barrière associée à l’insertion du lithium au sein de la surface Si(111), tandis que la migration de l’ion *via* des sauts entre sites tétraédriques consécutifs n’apparaît que peu affectée par la présence en surface du modèle de l’électrolyte. L’énergie d’insertion de l’ion lithium apparaît ainsi 3,5 fois plus élevée dans le cas du dimère adsorbé en surface, le phénomène d’insertion nécessitant de briser les interactions ioniques entre l’ion et les atomes d’oxygène (d’azote), qui participent à la stabilité du modèle. Cette interprétation est renforcée par les énergies calculées en chaque lacune occupée par l’ion lithium le long du chemin de migration, présentées en Figure 4.19. Au site tétraédrique Td1, l’énergie calculée dans le cas de l’interface C1/Si(111) apparaît sept fois plus élevée que dans le cas de la surface nue, l’ion lithium subissant encore l’influence du dimère adsorbé. En conséquence, cette différence d’énergie diminue à mesure de la pénétration de l’ion au sein de la surface.

L’analyse des charges de Bader a été réalisée, de manière similaire à la réflexion menée dans le cas de la migration d’un ion Li⁺ au sein de la surface nue Si(111)-(2×2). Les résultats sont présentés en Figure 4.20 et Tableau 4.12. Il ressort de l’analyse de cette figure des conclusions identiques à celles relevées dans le cas de la migration de l’ion Li⁺ dans la surface nue. La différence majeure réside dans la charge de Bader portée par les atomes de silicium d’extrême surface ($z = 0$), plus élevée du fait de la présence du dimère adsorbé en surface. La variation de la charge de Bader associée à l’atome de lithium s’avère

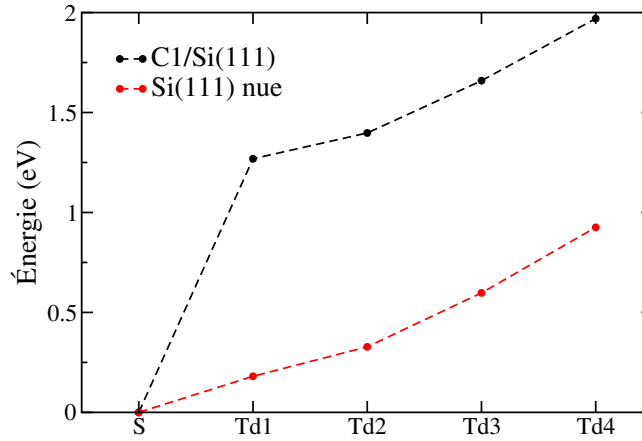


FIGURE 4.19 – Énergie calculée en chaque lacune occupée par l'ion lithium, tout au long du chemin de migration : (i) dans le cas de la surface Si(111) nue (rouge) et (ii) dans le cas de l'interface C1/Si(111) (noir) ; les énergies sont données relativement à l'énergie au point S , posée comme origine des énergies

elle aussi plus importante. Par ailleurs, sous l'angle des processus de type SEI susceptibles d'intervenir à l'interface $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$, l'analyse des charges de Bader démontre que la présence du dimère en surface n'induit pas de polarisation particulière, susceptible d'être à l'origine de ce type de phénomènes limitant la migration de l'ion Li^+ . Si, dans le cas de la surface nue, la charge de Bader portée par la couche atomique avoisinant le défaut variait sensiblement du fait de la présence de l'ion Li^+ dans la lacune tétraédrique, ce phénomène est ici bien moins important pour les couches les plus proches de la surface, influencées par la présence du dimère. À mesure de la migration de l'ion au sein de la surface, la modification des charges portées par les atomes de silicium devient en revanche comparable au cas de la surface nue.

site	C1@Si(111)		Si(111)	
	q_{Li}	q_{Si}	q_{Li}	q_{Si}
S'	0,899	-0,082	0,880	-0,728
Td1	0,845	-0,440	0,846	-0,557
Td2	0,832	-0,576	0,832	-0,432
Td3	0,838	-0,534	0,837	-0,503
Td4	0,827	-0,643	0,830	-0,593

TABLE 4.12 – Charges de Bader calculées, sommées sur chaque couche d'atome de silicium entourant la lacune comblée par l'ion Li^+ ; les charges de Bader sommées par couches atomiques dans le cas de la surface nue sont reportées pour comparaison

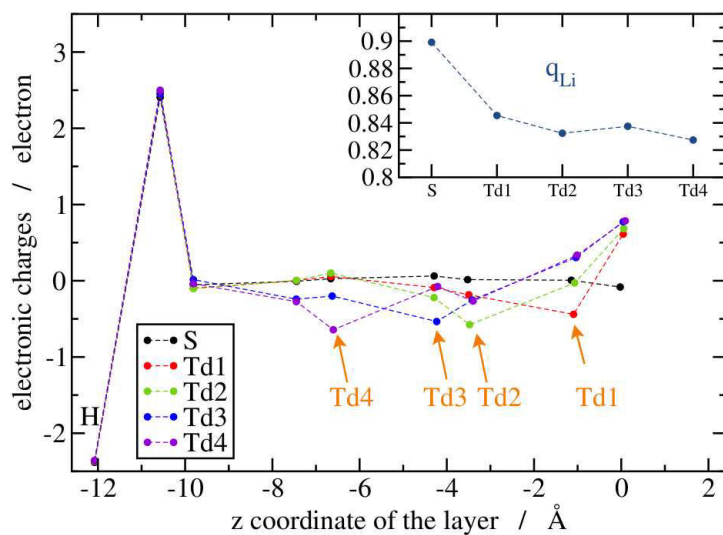


FIGURE 4.20 – Charge de Bader sommée sur l'ensemble des atomes constitutifs d'une couche du slab en fonction de la coordonnée z de la couche atomique considérée lorsque l'ion lithium est en position (i) S (noir), (ii) Td1 (rouge), (iii) Td2 (vert), (iv) Td3 (bleu), (v) Td4 (mauve); l'encart reporte spécifiquement la charge de Bader calculée pour l'ion lithium le long du chemin de migration

4.3 Extension de l'étude aux interfaces $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$

De manière similaire à l'étude menée sur l'électrolyte $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, nous avons procédé au dopage de diverses structures cristallines Na_xPO_y présentant des organisations tétraédriques différentes, à savoir (i) tétraèdres isolés (Na_3PO_4), (ii) dimères ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) et (iii) chaînes infinies de tétraèdres (NaPO_3) (cf. Figure 4.22). Ces structures cristallines sont sensiblement semblables aux structures Li_xPO_y correspondantes, à l'exception du composé NaPO_3 pour lequel les chaînes infinies linéaires de tétraèdres (LiPO_3) sont remplacées par des chaînes infinies hélicoïdales. L'analyse des DOS avant et après substitution de l'oxygène par des atomes d'azote conduit à des conclusions identiques à celles observées sur les systèmes $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ (cf. Figure 2.12), concernant la signature des atomes d'oxygène non-pontants et des atomes d'azote, de sorte que la seule différence majeure réside dans le pic associé à l'orbitale 2s du sodium (cf. Figure 4.21).

De même, aucune conclusion quant à la recherche d'un modèle structural de l'électrolyte $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ n'a pu être dressée de la seule comparaison des bandes de valence expérimentales avec les DOS modulés calculés.

Ainsi, considérant les nombreuses similarités structurales et électroniques avec les systèmes $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, nous nous sommes basés sur les conclusions tirées de l'étude de systèmes $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, notamment sur le modèle structural finalement identifié au chapitre précédent, de sorte que le système $\text{Na}_5\text{P}_2\text{O}_6\text{N}$ - constitué de dimères de phosphates - a été considéré en priorité. Les calculs des pics de coeur menés sur ce système conduisent aux résultats présentés dans le tableau 4.13. Les énergies de liaison calculées dans le cas des orbitales de coeur N1s, O1s et P2p sont en accord avec les valeurs expérimentales de référence, en considérant l'incertitude associée aux méthodes théoriques employées. De même que précédemment dans le cas du système $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, ce modèle de chaînes courtes s'avère présenter les propriétés électroniques de l'électrolyte réel $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z$.

Si le temps nous a manqué pour réaliser les calculs correspondants sur l'ensemble des structures cristallines Na_xPO_y , comme pour envisager la possibilité d'atomes d'azote non-pontants, les résultats obtenus sur le système $\text{Na}_5\text{P}_2\text{O}_6\text{N}$ pourront justifier l'emploi d'un dimère de tétraèdre pour la simulation d'un modèle simple d'interface $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$.

Orbitale	P2p		N1s	O1s
	3/2	1/2		
BE (exp.)	133,0	133,9	397,3	530,9
BE (calc.)	133,36		397,63	531,16
Écart relatif (%)	0,27	-0,40	0,08	0,05

TABLE 4.13 – Énergies de liaison des niveaux de coeur N1s, P2p et O1s calculées pour le système $\text{Na}_5\text{P}_2\text{O}_6\text{N}$

4.4 Conclusions

Ce travail constitue une première exploration de l'interface $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}$, les objectifs visés constituant à :

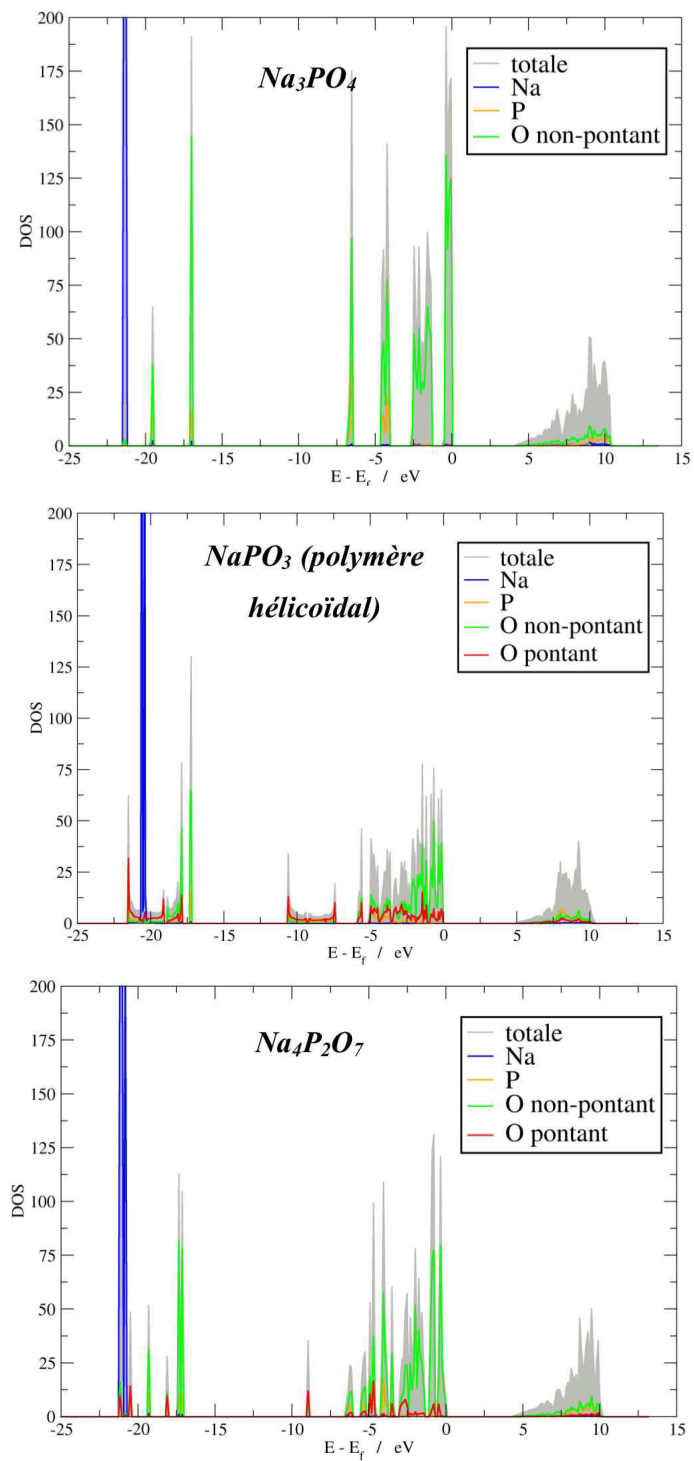


FIGURE 4.21 – DOS total calculé pour chacun des systèmes Na_xPO_y : (haut) Na_3PO_4 , (milieu) NaPO_3 , (bas) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

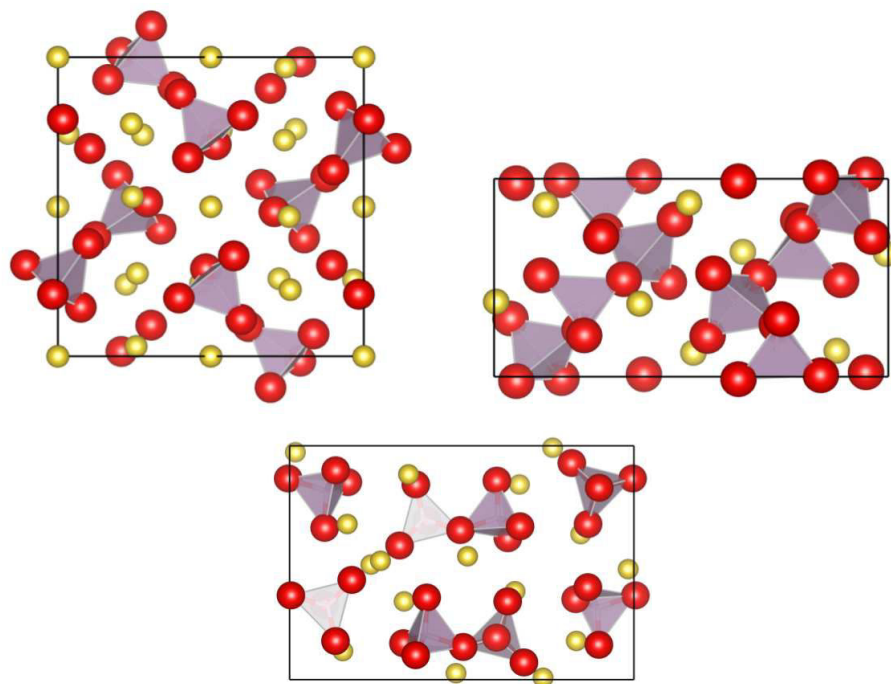


FIGURE 4.22 – Structures cristallines des systèmes Na_xPO_y : (*gauche*) Na_3PO_4 , (*droit*) NaPO_3 , (*bas*) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

- caractériser les sites réactifs de surface, susceptibles de favoriser l’adsorption de l’électrolyte
- évaluer l’influence des atomes d’azote sur les propriétés d’adsorption
- calculer les chemins de migration des ions Li^+ et Na^+ au sein de la surface $\text{Si}(111)$ nue
- évaluer la présence de l’électrolyte adsorbé en surface sur les propriétés de migration des ions Li^+

En considérant l’ensemble des résultats obtenus, la présence d’atomes d’azote semble favoriser l’adsorption, que ceux-ci soient directement impliqués dans le processus d’adsorption (au travers de la création d’une liaison Si–N) ou non. L’adsorption la plus favorisée d’un point de vue thermodynamique concerne le cluster C3, constitué par deux atomes d’azote, monovalent et divalent. Du fait des difficultés de simulation de ces systèmes ioniques, l’étude des interfaces C3/Si(111) et $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}, 4\text{Li}^+]/\text{Si}(111)$ est en cours et ne peut être présentée dans le cadre de ce manuscrit. Toutefois, la présence du dimère adsorbé en surface augmente significativement le coût énergétique lié à l’insertion de l’ion lithium au sein de la surface de silicium, celui-ci devant s’extraire progressivement de l’influence du cluster, qu’il stabilise. L’absence de relaxation géométrique sur la position des ions Li^+ , suite à l’insertion de l’un des ions, peut cependant être à l’origine d’une surestimation de la barrière énergétique calculée. En effet, la simulation de ces systèmes fortement ioniques engendre des mouvements importants des ions lithium, lesquels viennent perturber la convergence des procédures de calculs, de sorte que la stratégie calculatoire utilisée pour traiter ces systèmes impose d’avoir recours à certaines approximations.

Enfin, l’étude de la migration des ions Na^+ , comparativement à celle menée dans le cas des ions lithium, révèle les limitations engendrées par la taille de ces ions sur les propriétés de migration. Les barrières énergétiques, comme par ailleurs l’énergie de formation des lacunes comblées par l’ion (négatives pour les

ions Li^+ sur l'ensemble du chemin), s'avèrent thermodynamiquement défavorables.

La présente étude nécessite d'être complétée par l'investigation systématique des interfaces $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$, pour comparaison de l'influence des différents clusters adsorbés en surface sur les propriétés de migration des ions lithium. De même, l'interface $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}(111)$ et la migration des ions sodium méritent un intérêt, les calculs de pics de coeur menés sur le composé $\text{Na}_5\text{P}_2\text{O}_6\text{N}$ tendant à démontrer que les modèles de dimères de phosphate sont susceptibles de contenir, une fois encore, les informations électroniques représentatives de l'électrolyte réel.

Bibliographie

- [1] S.C. Jung, D.S. Jung, J.W. Choi, Y.-K. Han, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2014**, 5, 1283
- [2] S.C. Jung, Y.-K. Han, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, 13, 21282
- [3] B. Peng, F. Cheng, Z. Tao, J. Chen, *Journal of Chemical Physics*, **2010**, 133, 034701
- [4] O. Malyi, V.V. Kulish, T.L. Tan, S. Manzhos, *Nano Energy*, **2013**,
- [5] A. Carvalho, M.J. Rayson, P.R. Briddon, S. Manzhos, *Chemical Physics Letters*, **2013**, 585, 157
- [6] H. Winnefeld, M. Czanta, G. Fahsold, H.J. Jänsch, G. Kirchner, W. Mannstadt, J.J. Paggel, R. Platzer, R. Schillinger, R. Veith, C. Weindel, D. Fick, *Physical Review B*, **2002**, 65, 195319
- [7] K. Cho, E. Kaxiras, *Surface Science Letters*, **1998**, 396, L261
- [8] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **1985**, 3, 1502
- [9] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi, *Surface Science*, **1986**, 164, 367
- [10] G.-H. Lu, M. Huang, M. Cuma, F. Liu, *Surface Science*, **2005**, 588, 61
- [11] R.E. Schlier, H.E. Farnsworth, *Journal of Chemical Physics*, **1959**, 30, 917
- [12] K. Yoo, H.H. Weitering, *Physical Review B*, **2002**, 65, 115424
- [13] G. Binnig, H. Rohrer, CH. Gerber, E. Weibel, *Physical Review Letters*, **1983**, 50, 120
- [14] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **1981**, A3, 1502
- [15] J.J. Lander, *Progress in Solid State Chemistry*, **1965**, 2, 65
- [16] W. Monch, *Surface Science*, **1979**, 86, 672
- [17] D.J. Chadi, *Surface Science*, **1980**, 99, 1
- [18] D.E. Eastman, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **1980**, 17, 492
- [19] E.G. McRae, *Physical Review B*, **1983**, 28, 2305
- [20] P.A. Bennett, L.C. Feldman, Y. Kuk, E.G. McRae, J.E. Rowe, *Physical Review B*, **1983**, 28, 3656
- [21] M. Smeu, H. Guo, W. Ji, R.A. Wolkow, *Physical Review B*, **2012**, 85, 195315
- [22] A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Physical Review B*, **2002**, 65, 115318
- [23] M.L. McKee, M. Page, *Reviews in Computational Chemistry*, **1993**, Vol. IV
- [24] H. Jónsson, G. Mills, K.W. Jacobsen, « *Nudged Elastic Band method for finding minimum energy paths of transitions* », dans *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* édité par B.J. Beme, G. Ciccotti et D.F. Coker (World Scientific), **1998**, 385

[25] G. Henkelman, H. Jónsson, *Journal of Chemical Physics*, **2000**, *113*, 9901

[26] Y. Asari, J. Nara, T. Ohno, *Applied Surface Science*, **2013**, *267*, 70

Conclusion Générale

Ce travail de thèse repose sur une première approche de la modélisation de l'interface électrode/électrolyte solide, au travers de l'étude du système $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}$. Afin de répondre aux problématiques posées par l'étude de cette interface, une part importante du travail s'est concentrée sur la recherche d'un modèle structural de l'électrolyte amorphe, réalisée dans le cadre d'un couplage expérience/théorie, faisant intervenir les spectroscopies XPS et Raman d'une part et des calculs quantiques, périodiques et moléculaires, associés à de la dynamique moléculaire d'autre part. La caractérisation structurale du système $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, basée sur des calculs vibrationnels appliqués à des agrégats et des simulations de spectres XPS sur des systèmes périodiques a été confrontée aux données expérimentales cibles disponibles dans la littérature. Les calculs vibrationnels réalisés dans ce travail s'appuient sur l'expérience accumulée par l'Équipe de Chimie-Physique sur ces problèmes. L'annexe 1 reporte des travaux réalisés en parallèle, lors de la période doctorale, sur des systèmes de type nitriles.

La réflexion sur la construction d'un modèle de l'électrolyte a ainsi permis de réaliser, pour la première fois au laboratoire, des calculs de spectres XPS et d'appréhender les difficultés et limitations inhérentes aux approximations sous-jacentes. Dans ce cadre, les approches développées dans la littérature pour le traitement des énergies de liaison des niveaux de coeur dans les systèmes périodiques font appel à des approximations, jusqu'alors appliquées aux seuls cas de composés métalliques ou de surfaces. Les systèmes d'intérêt pour notre étude, au comportement isolant et étudiés en phase « bulk », ont nécessité un travail préliminaire de validation des conditions calculatoires ainsi qu'une véritable réflexion sur l'obtention de pics de coeur directement comparables aux données expérimentales. En dépit de ces difficultés, l'analyse des énergies de liaison calculées et la confrontation avec les données cibles ont permis d'extraire deux informations structurales majeures, à savoir que (i) les modèles de chaînes courtes contiennent les informations électroniques de l'électrolyte réel, ces clusters constituant les systèmes les plus simples, aptes à reproduire les propriétés observées expérimentalement et (ii) l'électrolyte, au caractère amorphe, est susceptible de contenir des atomes d'azote monovalents, coordinence non-considérée dans le modèle structural communément accepté pour ce système. La présence de ce type d'atomes d'azote au sein des modèles étudiés apparaît déplacer le pic de coeur associé à l'atome d'azote divalent vers les valeurs expérimentales, de sorte que cette coordinence a, par la suite, été considérée d'un point de vue vibrationnel en tant que nouveau motif potentiel dans le schéma structural de l'électrolyte. Les calculs vibrationnels ont permis de donner du sens à la possible réalité physique des atomes d'azote monovalents, écartant *a priori* l'hypothèse d'un artefact engendré lors du calcul des pics de coeur XPS. En effet, la simulation des spectres Raman sur un agrégat comportant un atome d'azote monovalent et un atome d'azote divalent, reproduit les spectres expérimentaux, les modes propres aux atomes monovalents comme les modes de combinaison donnant naissance à de nouvelles bandes ou exaltant les bandes existantes suivant le comportement observé expérimentalement.

L'ensemble des calculs menés, qu'ils soient vibrationnels ou électroniques, a permis de proposer un modèle périodique de l'électrolyte, tandis que les clusters de type dimères de phosphates sont apparus comme les motifs structuraux les plus simples permettant de rendre compte des propriétés du système réel. Cette observation est en accord avec la structuration réelle de l'électrolyte, l'étude réalisée en dynamique moléculaire ayant révélé l'existence majoritaire de chaînes courtes de tétraèdres, confortant les données HPLC disponibles dans la littérature. Ces modèles moléculaires ont permis d'envisager la simulation de l'interface électrode/électrolyte au travers de l'étude de l'adsorption de clusters sur une surface de silicium. Le travail réalisé constitue une approche simplifiée de l'interface, qui renseigne néanmoins sur un certain

nombre de problématiques. En premier lieu, l'étude de l'adsorption des modèles sur la surface de silicium a permis d'évaluer l'influence de la présence d'atomes d'azote sur les propriétés d'adsorption. L'adsorption de l'électrolyte est favorisée, d'un point de vue thermodynamique, par la présence d'atomes d'azote. Par ailleurs, l'adsorption au travers de la création d'une liaison Si-N semble plus favorable d'un point de vue énergétique que l'adsorption impliquant un atome d'oxygène. Par la suite, les chemins de diffusion des ions lithium ont été calculés au moyen de procédures NEB, la comparaison des résultats obtenus permettant d'évaluer l'effet de l'électrolyte présent en surface. Ainsi, l'insertion de l'ion Li^+ au sein de la surface de silicium apparaît énergétiquement plus coûteuse dans le cas de la présence d'un cluster adsorbé en surface, l'ion devant progressivement échapper à l'influence de l'électrolyte, qu'il stabilise. Toutefois, les calculs NEB, comme par ailleurs l'ensemble des calculs menés dans le cadre de ce travail, sont rendus complexes par le caractère fortement ionique des systèmes étudiés. Entre autres difficultés, les mouvements des ions lithium affectent la convergence des procédures de calcul et augmentent significativement le coût calculatoire, quand ils n'obligent pas à recourir au gel de la relaxation des positions atomiques de ces ions, comme cela a été le cas dans l'étude des modèles d'interfaces. Une étude plus complète de l'interface pourrait notamment passer par l'emploi de la dynamique moléculaire, le déplacement des ions lithium permettant de contrebalancer la « perte » de l'ion lithium inséré dans la surface et de stabiliser ainsi le modèle. De fait, les barrières énergétiques calculées dans ce travail sont vraisemblablement surestimées, leur intérêt résidant dans la comparaison de l'effet des différents clusters modélisant l'électrolyte, adsorbés en surface. Une poursuite nécessaire à ce travail réside donc dans l'étude systématique des différents clusters d'intérêt que nous avons identifié, interfacés avec la surface Si(111). Cette étude permettrait par ailleurs de caractériser l'impact de la présence d'atomes d'azote monovalents sur les propriétés de diffusion du lithium à l'interface. Enfin, une ouverture à cette étude du système $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}$ a consisté à considérer, dans un travail préliminaire, le système $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z/\text{Si}$, ouvrant la voie à une comparaison des propriétés des espèces diffusantes Li^+ et Na^+ . À ce niveau, seule la diffusion de ces deux espèces au sein de la surface Si(111) nue a été réalisée, celle-ci révélant les écueils évidents liés à la taille de l'espèce diffusante Na^+ . Toutefois, au vu de l'intérêt suscité par les microbatteries sodium/ion, envisagées pour des applications complémentaires aux champs ouverts par les systèmes lithiés, ce système constitue une perspective de poursuite du présent travail, les calculs de pics de coeur dont nous disposons faisant état, de façon similaire à l'électrolyte $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, des capacités de dimères modèles à reproduire les propriétés du système $\text{Na}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ réel.

De façon générale, au vu de la complexité des systèmes étudiés, induite par le fort caractère ionique, ce travail de thèse a nécessité le recours à des approches calculatoires variées, allant de calculs moléculaires et périodiques jusqu'à l'utilisation de la dynamique moléculaire, montrant que l'étude fondamentale de ces systèmes implique une connaissance approfondie des différentes méthodes de la chimie calculatoire, des différents modèles et de leurs limites.

Annexe

Nitrile Ylides: Allenic and Propargylic Structures from Pyrazinylnitrenes. Experimental and Theoretical Characterization

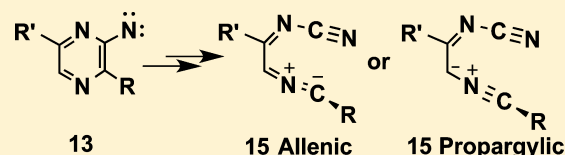
Didier Bégué,^{*,†} Chris Addicott,[‡] Riko Burgard,[‡] Pawel Bednarek,[‡] Emilie Guille,[†] Isabelle Baraille,[†] and Curt Wentrup^{*,‡}

[†]Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, Equipe Chimie Physique, UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau 64000, France

[‡]School of Chemistry and Molecular Biosciences, The University of Queensland, Brisbane, Queensland 4072, Australia

Supporting Information

ABSTRACT: Matrix photolysis of 2-pyrazinyl azides/tetrazolo[1,5-*a*]pyrazines generates nitrile ylides **15** via pyrazinylnitrenes **13** and triazacycloheptatetraenes **14**. The nitrile ylides **15** are characterized by IR spectroscopy in conjunction with harmonic and anharmonic vibrational frequency calculations. The nitrile ylides exist in the matrices in the *Z,Z*-conformations in which they are born. Substitution on the nitrile carbon of nitrile ylides has a profound effect on their structure. Even different conformers of the same molecule can have differences up to 200 cm⁻¹ in the IR absorptions of the ylide moieties. Nitrile ylides **15a** and **15b** (R = H or Cl, R' = H) have allenic structures (**15 Allenic**). Nitrile ylide **15c** (R = R' = CH₃) has a distinctly propargylic structure (**15 Propargylic**) in the experimentally observed *Z,Z*-conformation.



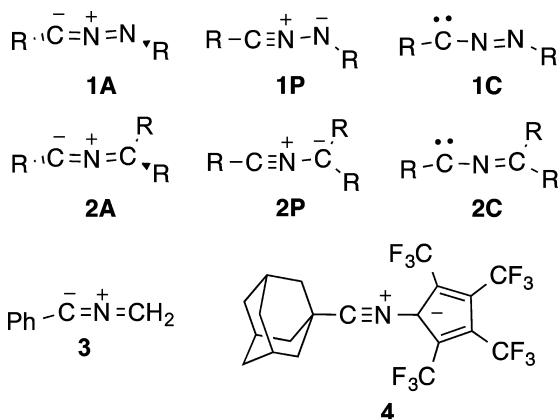
INTRODUCTION

Computational work by Caramella and Houk¹ demonstrated that nitrilium betaines, in particular, nitrile imines R-CNN-R' **1** and nitrile ylides R-CNCR₂' **2**, are “floppy” molecules that can exist in either propargylic (P) or allenic (A) structures (Chart 1). Meanwhile, many nitrile imines have been isolated and investigated by X-ray crystallography, which has confirmed a variety of structures ranging from propargylic to allenic.² Infrared spectroscopy is a valuable tool for distinguishing the two forms: propargylic nitrile imines absorbing in the nitrile

region, 2200–2300 cm⁻¹, and allenic nitrile imines absorbing at lower frequencies, ca. 2000–2100 cm⁻¹. This allows the experimental characterization of unstable nitrile imines under matrix-isolation conditions aided by calculations of structures and infrared absorption frequencies.³ A third class of carbenic nitrilium betaines⁴ (**1C**, **2C**, Chart 1) is predicted to exist. The carbenic nitrile imines are predicted not to show any characteristic absorptions in the cumulene region and only weak absorptions in the 1600–1900 cm⁻¹ region.⁵

Similar behavior can be expected for nitrile ylides **2** (Chart 1), and a wide range of IR absorptions, from ca. 1900 to ca. 2300 cm⁻¹, has been observed.² Thus, formonitrile methylide H-C(-)=N(+)=CH₂,⁶ benzonitrile methylide,⁷ Ph-C(-)=N(+)=CH₂ (**3**), and acetonitrile *N*-(1-naphthyl)methylide⁸ Me-C(-)=N(+)=CH-Np absorb at 1915, 1926, and 1946 cm⁻¹, respectively, in argon matrices, and all are assigned allenic structures (**2A**). In contrast, the stable nitrile ylide **4**, which has been characterized by X-ray crystallography, absorbs at 2210 and 2323 cm⁻¹ and is assigned a propargylic structure (**2P**).⁹ It is emphasized that all nitrile betaines always have resonance structures that correspond to each of the three forms, allenic, propargylic, and carbenic. But one of these forms may dominate in the ground-state structure, and the molecule may then exist in either a single-well potential with predominant allenic, propargylic, or carbenic structure or it may exist in a double-well potential with a (small) barrier separating two geometrically distinguishable forms.

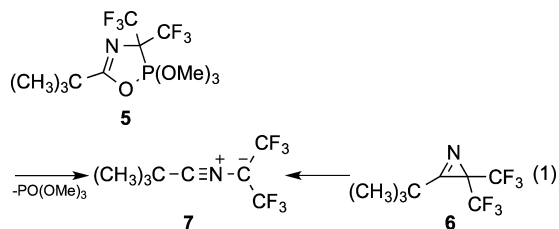
Chart 1. Limiting Structures of Nitrile Imines and Nitrile Ylides



Received: January 1, 2014

Published: February 11, 2014

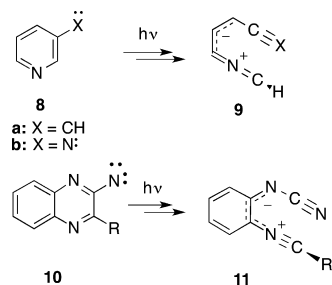
Generally, it is assumed that electronegative substituents on the trigonal carbon atom will favor a propargylic structure by encouraging a higher electron density on that carbon. This is also seen in the bis-trifluoromethyl nitrile ylide **7**, which is formed by either flash vacuum thermolysis (FVT) of the oxazaphosphole **5** or by photolysis of the azirene **6** in argon matrix and absorbs in the nitrile region at 2250 cm^{-1} (eq 1).¹⁰



Our calculations at the B3LYP/6-31G* level reveal that there are two stable minima for this compound, an allenic form absorbing at $2021/2022\text{ cm}^{-1}$ (different conformers) and a propargylic form absorbing at 2321 cm^{-1} , and a very small energy barrier separates the two. Clearly, the propargylic form **7** is stable and observed in the matrix isolation experiment.

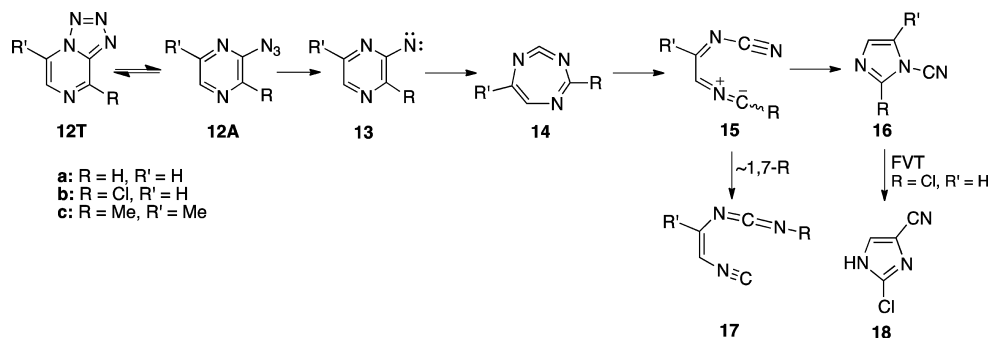
We have developed a unique method for generating nitrile ylides by ring-opening of nitrenes or carbenes under matrix photolysis conditions (Scheme 1).¹¹ This reaction can take

Scheme 1. Ring-Opening Reactions



place whenever there is a *meta*-relationship between a ring nitrogen atom and the carbene or nitrene center. Thus, 3-pyridylcarbene **8a** and 3-pyridylnitrene **8b** undergo ring-opening to the nitrile ylides **9**,¹² and 2-quinoxalinylnitrenes **10** afford nitrile ylides **11**¹³ (for simplicity, the seven-membered

Scheme 2. Triazacycloheptatetraenes and Nitrile Ylides from Pyrazinylnitrenes



aza-, diaza-, and triazacycloheptatetraenes also involved in these reactions are omitted in Scheme 1).

In this paper, we investigate the possibility of the existence of closely related, and distinguishable, allenic and propargylic nitrile ylides, where substituent effects cause the predominance of one or the other structure. We report examples of both allenic and propargylic structures **15** formed by ring-opening of pyrazinylnitrenes **13** and investigated by matrix isolation IR spectroscopy as well as calculations of their structures and harmonic and anharmonic vibrational frequencies.

RESULTS AND DISCUSSION

1. The Unsubstituted Cyanimino Nitrile Ylide 15a.

Pyrazinylnitrenes **13** undergo ring expansion to triazacycloheptatetraenes **14** when photolytically generated from the corresponding tetrazoles **12T** or azides **12A** in low-temperature argon matrices (Scheme 2). In the unsubstituted parent compound, calculations at the G3(MP2) and CASPT2 levels indicate a modest barrier of ca. 7 kcal/mol toward ring opening of **14a** to the delocalized nitrile ylide **15a**.¹⁴ Accordingly, **14a** was only observable during the first few minutes of photolysis. The nitrile ylide **15a** is predicted to undergo very facile ring closure to 1-cyanoimidazole **16a** (2.5 kcal/mol barrier) as well as a 1,7-hydrogen shift to isocyanovinylcarbodiimide **17a** (9.9 kcal/mol barrier), which make it difficult to observe this ylide.¹⁴

All the nitrile ylides described in this paper can exist as several different conformers, but the *Z,Z*-conformers shown in Scheme 2 are predicted to be formed first in the matrix photolyses of the pyrazinylnitrenes. Therefore, we present the structures of the *Z,Z*-conformers of **15a–c** in Figure 1. The structures of the *Z,Z*-, *Z,E*-, and *E,E*-conformers are defined in Chart 2, and their relative energies are reported in the Supporting Information.

Key harmonic and anharmonic vibrational frequencies for *Z,Z*-**15a–c** and their spectroscopic assignments are presented in Table 1. The full vibrational data for all conformers (Chart 2) are collected in the Supporting Information. From the calculated structure of the *Z,Z*-conformer of **15a** (Figure 1a) and the nature of the vibrational frequencies in Table 1, it is concluded that compound **15a** has a typically allenic structure of the CNC ylide moiety, with C=N and N=C bond lengths of 1.31 and 1.19 Å indicating double-bond character, and the calculated harmonic vibrational frequency of the CNC moiety is 2010 cm^{-1} . This is the strongest vibrator in the cumulene region (298 km/mol). The stretching of the nitrile group of the N-CN moiety is predicted at 2192 cm^{-1} as a much weaker

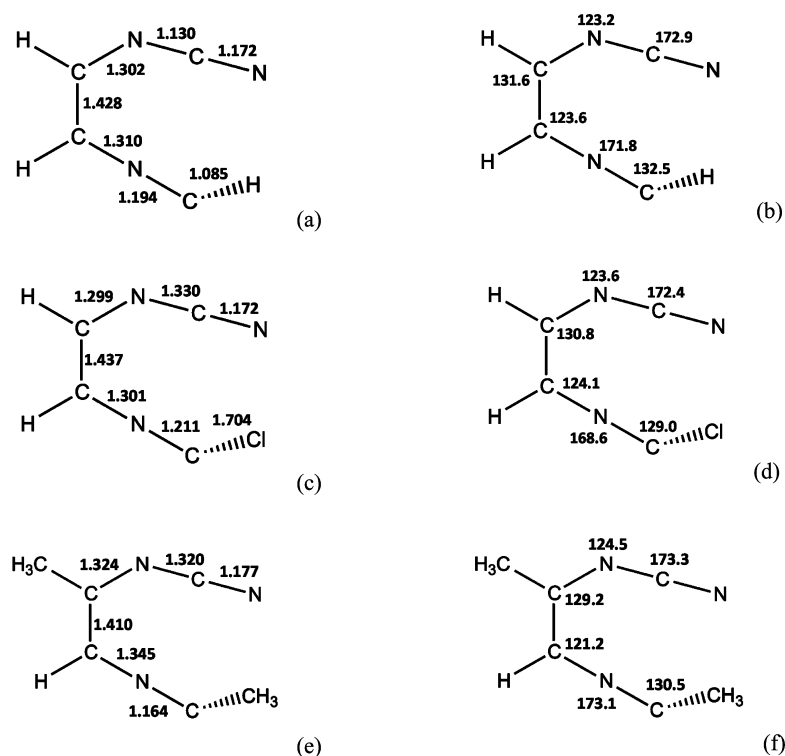
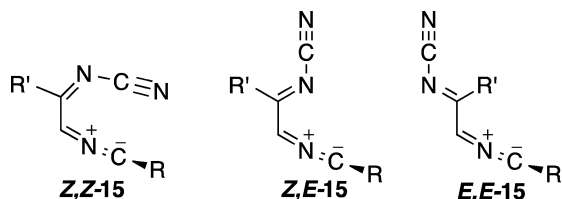


Figure 1. Calculated structures of the *Z,Z*-conformers of 15a–c (B3LYP/6-31G*).

Chart 2. Principal Conformers of Nitrile Ylides 15



vibrator (70 km/mol). The corresponding anharmonic frequencies are 2001 (CNC) and 2197 (NCN) cm^{-1} . CCSD(T) calculations lower the frequencies by ca. 5% (Table 1). Experimental absorptions seen during the first few minutes of photolysis at 222 nm at 2043 and 2139 cm^{-1} are in agreement, but as reported previously, the 1,7-H shift plus cyclization cause rapid isomerization to the carbodiimide 17a and 1-cyanoimidazole 16a.

2. C-Chloro Nitrile Ylide 15b. 8-Chlorotetrazolo[1,5-*a*]pyrazine 12bT was prepared according to the method of Stanovnik et al., who reported that this compound exists exclusively in the tetrazole form in chloroform solution.¹⁵ When 12bT is sublimed and codeposited with Ar at 28 K, the resulting IR spectrum recorded at 10 K shows the presence of both tetrazole (12bT) and azide (12bA). Sublimation of 12bT through an oven at 270 °C afforded pure azide 12bA, which featured strong absorptions at 1391 and 2139 cm^{-1} in the Ar matrix at 10 K. This allows a differentiation of the bands due to azide and tetrazole as shown in Figure S1 (Supporting Information). Irradiation of the Ar matrix at 222 nm for 6

min caused the decomposition of 12bA and development of new, strong bands at 638, 648, 1011, 1423, 1558, 1968, and 2269 cm^{-1} and weaker bands at 2180 and 2269 cm^{-1} (Figure 2).

The 2269 cm^{-1} band is assigned to the nitrile group 2-chloro-1-cyanoimidazole 16b. When 12bT/12bA is photolyzed with broadband irradiation from the high-pressure Hg/Xe lamp from the beginning, 16b is obtained quantitatively (Figure S2, Supporting Information). The calculated infrared spectrum of 16b at the B3LYP/6-31+G* level is in excellent agreement with experiment (Figure S2, Supporting Information). Furthermore, proof of structure is given by the isolation of 2-chloro-4-cyanoimidazole 18 following FVT of 12b at 500 °C; 18 can be formed exothermically in a series of 1,5-shifts of CN and H with an overall calculated activation barrier of ca. 46 kcal/mol (Figure 3). Such barriers are readily accessible by FVT at 500 °C.

The calculated energy profiles for the rearrangements of 14b to 15b, of 15b to 16b, and of 15b to *N*-chloro-*N'*-(isocyanovinyl)carbodiimide 17b are presented in the Supporting Information (Figures S4–S6).

Comparison with the calculated IR spectra of 14b and 15b indicates that both of these compounds are present in the matrix after brief photolysis at 222 nm (Figure 2c). Bands at 1011, 1558 (doublet band), and 1968 cm^{-1} correlate well with predictions for 14b, and the bands at 550, 637/648, 1423, 1558 (doublet band), 1968, and 2190 correspond to the nitrile ylide 15b. These values are in excellent agreement with calculations (Table 1) and are discussed below. Close inspection reveals that the peak at 1968 cm^{-1} is in fact a doublet at 1968–1970

Table 1. Key Harmonic and Anharmonic Wavenumbers for Z,Z-15a–c

Mode Description ^a	ω (ν) cm^{-1b}	I (km/mol) ^b
Z,Z-15a		
$\nu_8: \delta_{\text{CH}}$	1391 (1388)	26 (20)
$\nu_7: \delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{CC}}$	1420 (1410)	73 (55)
$\nu_6: \nu_{\text{s,CN}} + \delta_{\text{CH}}$	1579 (1573)	245 (124)
$\nu_5: \nu_{\text{as,CN(CNC)}}$	2010 (2001)	298 (281)
$\nu_4: \nu_{\text{as,CN(NCN)}}$	2192 (2197)	70 (66)
overtone and combination bands		
$2\nu_{10}$	(2051)	(12)
$\nu_{14} + \nu_9$	(2067)	(15)
$\nu_{15} + \nu_8$	(2037)	(10)
$\nu_{16} + \nu_7$	(2053)	(11)
$\nu_{16} + \nu_8$	(2033)	(20)
$\nu_9 + \nu_{20}$	(1618)	(31)
Z,Z-15b		
$\nu_8: \delta_{\text{CH}}$	1226 (1222)	36 (33)
$\nu_6: \delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{CC}}$	1425 (1418)	149 (129)
$\nu_5: \nu_{\text{s,CN}} + \delta_{\text{CH}}$	1574 (1567)	152 (149)
$\nu_4: \nu_{\text{as,CN(CNC)}}$	1932 (1918)	135 (123)
$\nu_3: \nu_{\text{as,CN(NCN)}}$	2188 (2194)	30 (27)
combination band		
$\nu_{17} + \nu_6$	(1947)	(15)
Z,Z-15c		
$\nu_{18}: \delta_{\text{CH}}$	1239 (1243)	80 (66)
$\nu_{17}: \delta_{\text{Me}}$	1353 (1344)	43 (35)
$\nu_{16}: \delta_{\text{Me}}$	1378 (1395)	10 (8)
$\nu_{15}: \delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{CC}}$	1409 (1402)	242 (209)
$\nu_{14}: \delta_{\text{Me}}$	1425 (1440)	13 (10)
$\nu_{11}: \delta_{\text{Me}} + \nu_{\text{CC+CN}}$	1480 (1480)	42 (41)
$\nu_{10}: \nu_{\text{s,CN}} + \delta_{\text{Me}}$	1537 (1536)	374 (366)
$\nu_9: \nu_{\text{as,CN(NCN)}}$	2169 (2175)	183 (166)
$\nu_8: \nu_{\text{as,CN(CNC)}}$	2279 (2216)	172 (127)
combination bands		
$\nu_{25} + \nu_{15}$	(2314)	(11)
$\nu_{24} + \nu_{19}$	(2221)	(10)

^a δ = rocking, ν = stretching. ^bThe values in parentheses are the anharmonic wavenumbers (ν) or intensities (I). See the Supporting Information for a full set of data for all conformers.

cm^{-1} (Figure 4). Even after 20 annealing cycles to 35 K, the two peaks at 1968–1970 cm^{-1} did not merge into a single one at 1968 cm^{-1} . The loss of resolution after many annealing cycles is normal. In contrast, FVT of **12b** resulted in a single well-defined peak at 1968 cm^{-1} , which is ascribed to **14b** (Figure 4d). Therefore, we can conclude that the triazacycloheptatetraene **14b** and the chloronitrile ylide **15b** give rise to the two peaks at 1968 and 1970 cm^{-1} in the photolysis spectrum.

Further photolysis at 222 nm for 10 min caused all the absorptions of **14b** and **15b** to disappear. Minor new peaks at 2042 and 2075 cm^{-1} (Figure 2) may be ascribed to the *N*-chloro-*N'*-(isocyanovinyl)carbodiimide **17b**, which has a predicted $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ vibration at 2059 cm^{-1} and an isonitrile group absorption at 2097 cm^{-1} ; this process is calculated to have a thermal activation barrier of 44 kcal/mol, but the reaction is predicted to be endothermic by ca. 12 kcal/mol (Figure S6, Supporting Information). Accordingly, only a minor amount of **17b** is formed.

The structure of the chloronitrile ylide **15b** is predicted to be allenic like the parent compound **15a** with $\text{C}=\text{N}$ and $\text{N}=\text{C}$

bond lengths of 1.30 and 1.21 Å for the initially formed *Z,Z*-conformer (Figure 1b); the vibrational frequency at 1970 cm^{-1} is assigned to the CNC nitrile ylide moiety (calculated intensity 135 km/mol). The weak band at 2190 cm^{-1} assigned to the NCN moiety has a much lower calculated intensity of 30 km/mol (Table 1). The calculated anharmonic frequencies of these two moieties in the *Z,Z*-conformer are 1918 and 2194 cm^{-1} , respectively (Table 1). The other two conformers of **15b** have ylidic CNC absorptions at 1919–1882 cm^{-1} and nitrile NCN absorptions at 2194–2217 (Supporting Information). Thus, all of the considered conformers of **15b** are predicted to have allenic structures of the nitrile ylide moieties.

3. C-Methyl Nitrile Ylide 15c. A mixture of 2-azido-3,6-dimethylpyrazine **13cA** and 5,8-dimethyltetrazolo[1,5-*a*]-pyrazine **13cT** was obtained by mild FVT (180–200 °C) of the tetrazole and deposited in an Ar matrix at 20 K. Photolysis of this matrix at 254 nm for 3 min caused disappearance of the azide (2134, 1357, 1292 cm^{-1}) and development of new bands at 1251, 1420, 1521, 2156, and 2270 cm^{-1} in excellent agreement with calculations for the nitrile ylide **15c** (Figure 5). An additional peak at 1988 is assigned to the triazacycloheptatetraene **14c**. The bands of both species were bleached on further irradiation at 310–390 nm for 7 min, when new signals due to 2,5-dimethyl-1-cyanoimidazole **16c** developed at 2261 and 1366 cm^{-1} (Figure 6). Compound **16c**¹⁶ was also prepared by FVT of **13c**, and a matrix deposition of this material confirmed its identity with the product of photolysis at 310–390 nm (Figure S9, Supporting Information).

The structure and IR spectrum of nitrile ylide **15c** is most interesting. The calculated $\text{C}=\text{N}$ and $\text{N}=\text{C}$ bond lengths are 1.35 and 1.16 Å; i.e., there is much more bond order alternation, and the NC bond has the character of a triple bond, although there is a $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$ angle of 130° (Figure 1c). The calculated harmonic vibrational frequencies of 2279 and 2169 cm^{-1} (anharmonic frequencies 2216 and 2175 cm^{-1} , respectively) are unusual in that it is the higher frequency that is due to the ylide moiety, NCN (Table 1). These data suggest that this nitrile ylide, *Z,Z*-**15c**, has a propargylic structure (Scheme 3). Notably, the ordering of the CNC and NCN frequencies is inverted for the *Z,E*- and *E,E*-conformers; i.e., these conformers have allenic structures similar to those of **15a** and **15b** with IR frequencies of 2125 and 2024 cm^{-1} , respectively (see the Supporting Information). The lowest energy conformer of **15c** is the *Z,Z* form, *Z,Z*-**15c**, and this remains true at the CBS-QB3 computational level (see the Supporting Information).

The clean IR spectrum of nitrile ylide **15c** (Figures 5 and 6) clearly demonstrates that this nitrile ylide retains the *Z,Z*-structure in which it was born from **14** or **15** (Scheme 3). By inference, this will also be the case for the other nitrile ylides **15a** and **15b**. The calculated energy barriers for interconversion of nitrile ylide conformers are 12–17 kcal/mol (Figure 7), which is high enough that individual conformers will be stable in the low temperature matrices but low enough that facile interconversion may take place at higher temperatures. In the cases of **15a** and **15b**, the *Z,Z*-conformers are not the lowest energy, but in the case of **15c** it is. However, the energy differences are at most a couple of kilocalories per mole (Figure 7).

The anharmonic frequency calculations predict overtones or combination bands in the range 1900–2300 cm^{-1} for all the nitrile ylides, but these bands are weak and cannot be confused

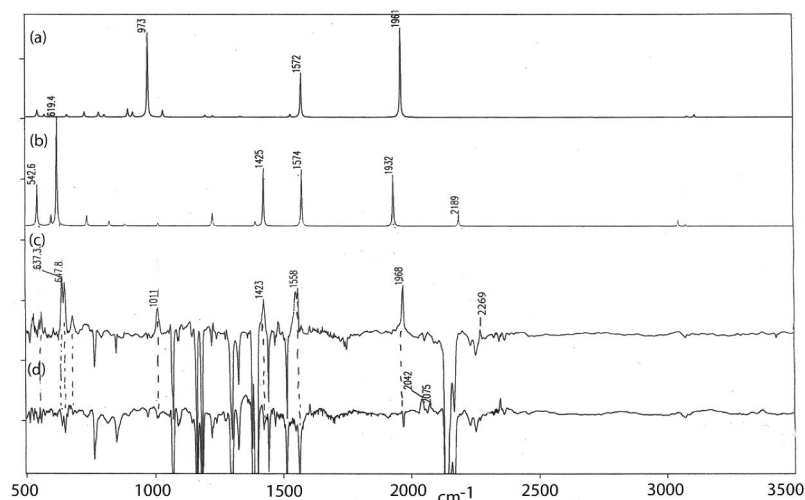


Figure 2. (a) Calculated IR spectrum of chloroazacycloheptatetraene **14b**. (b) Calculated IR spectrum of chloronitrile ylide **15b**, both at the B3LYP/6-31G* level (wavenumbers scaled by 0.9613). (c) Experimental spectrum (Ar, 10 K) after photolysis of **12bT/12bA** at 222 nm for 6 min. The negative bands are due to **12bT/12bA**. (d) Bleaching of the primary photoproducts on further irradiation at 222 nm for 10 min; formation of new bands at 2042 and 2075 cm^{-1} .

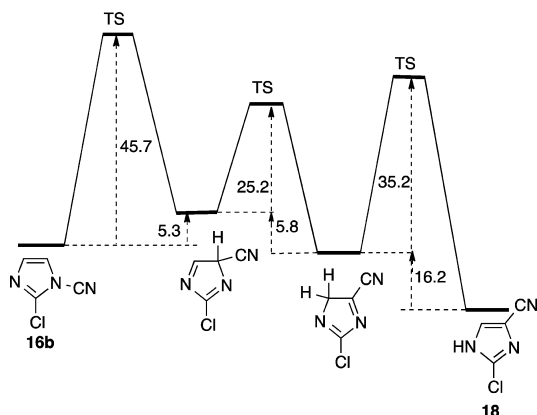


Figure 3. Calculated thermal activation barriers (kcal/mol) for 1,5-CN and 1,5-H shifts in 2-chlorocyanimidazoles (B3LYP/6-31+G*).

with the strong, observed CNC (ylide) and NCN (cyanamide) absorptions (see Table 1).

CONCLUSION AND OUTLOOK

Nitrile ylides **15a–c** are obtained by photolysis of 2-pyrazinyl azides/tetrazolo[1,5-*a*]pyrazines **12a–c** in Ar matrices. The ylides **15b,c** are characterized by their infrared spectra, which show excellent agreement with harmonic and anharmonic frequency calculations. The nitrile ylides exist in the matrices in the *Z,Z*-conformations in which they are born. 1,3,5-Triazacyclohepta-1,2,4,6-tetraenes **14b,c** are formed and observed at the same time.

Substitution on the nitrile carbon of nitrile ylides has a profound effect on their structure. Even different conformers of the same molecule can have differences up to 200 cm^{-1} in the IR absorptions of the ylide moieties. The parent formonitrile cyanimidoylide **15a** and the cyanogen chloride analogue **15b** have allenic structures. The acetonitrile cyanimidoylide **15c** has

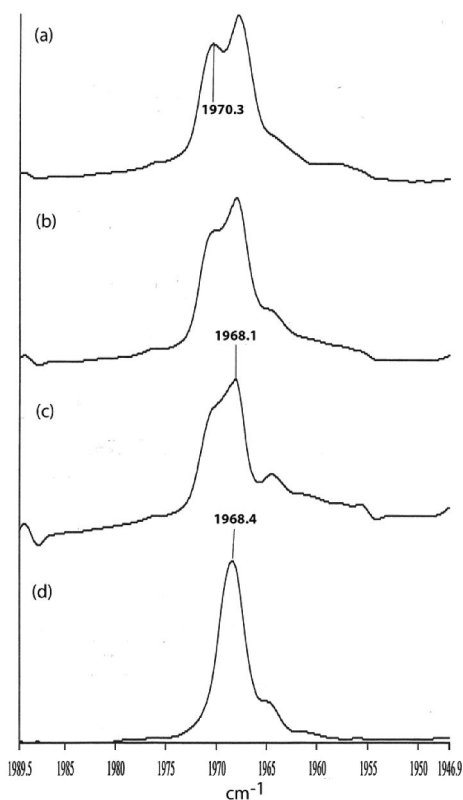


Figure 4. (a–c) 1968–1970 cm^{-1} band from the photolysis of **12bT/12bA** in Ar matrix at 10 K (from Figure 2). (a) As obtained in Figure 2. (b) After 1 cycle of annealing to 30 K. (c) After 20 cycles of annealing to 30 K. (d) 1968 cm^{-1} band obtained after FVT of **12bT/12bA** at 400 $^{\circ}\text{C}$ and isolation of the product in Ar matrix at 10 K.

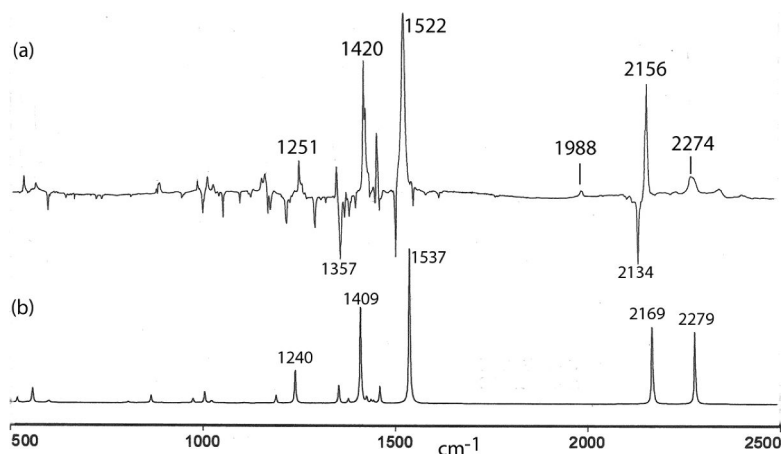


Figure 5. (a) IR difference spectrum arising from the photolysis of **12cT/12cA** in Ar matrix at 254 nm for 10 min. Peaks at 2156 and 2274 cm^{-1} are assigned to nitrile ylide **15c** in the *Z,Z*-conformation (*Z,Z*-**15c**). The small peak at 1988 cm^{-1} is ascribed to the triazacycloheptatetraene **14c**. Negative peaks are due largely to the azide **12cA**. (b) Calculated IR spectrum of nitrile ylide *Z,Z*-**15c** (B3LYP/6-31G*, wavenumbers scaled by 0.9613).

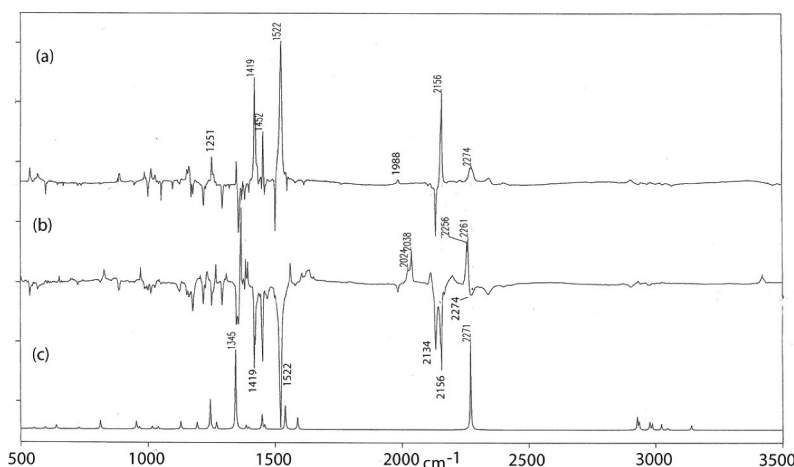
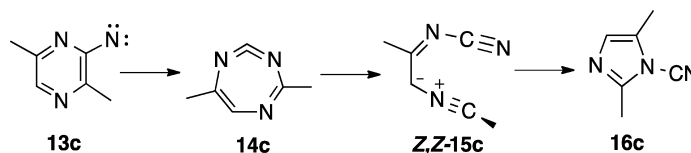


Figure 6. (a) IR difference spectrum arising from the photolysis of **12cT/12cA** in Ar matrix at 254 nm for 10 min; negative peaks are due to azide **12cA**. (b) Further photolysis at 310–390 nm for 7 min; the products **14c** and **15c** formed in (a) as well as the azide **12cA** are bleached. (c) Calculated IR spectrum of 2,5-dimethyl-1-cyanoimidazole **16c** (B3LYP/6-31G*, wavenumbers scaled by 0.9613).

Scheme 3. Formation of the Propargylic Nitrile Ylide *Z,Z*-**15c**



a propargylic structure in the *Z,Z*-conformation, whereas the corresponding *Z,E*- and *E,E*-conformers have allenic structures.¹⁷ In an effort to understand the factors that influence nitrile ylide structures, we will report further calculations on a variety of substituted nitrile ylides to investigate how simple substitution on the nitrile-type carbon of nitrile ylides by methyl, *tert*-butyl, or phenyl groups may shift the preferred structure from allenic to propargylic. In several instances, both

forms can coexist with small energy barriers separating them. We will also seek to determine the factors that may stabilize carbenic nitrile ylides.

COMPUTATIONAL METHODS

B3LYP/6-31G* calculations were performed using the Gaussian 09 suite of programs.¹⁸ The B3LYP method has been used extensively for calculations of species derived from carbene and nitrene rearrangements.^{1,3,19} Transition-state positions were checked with internal

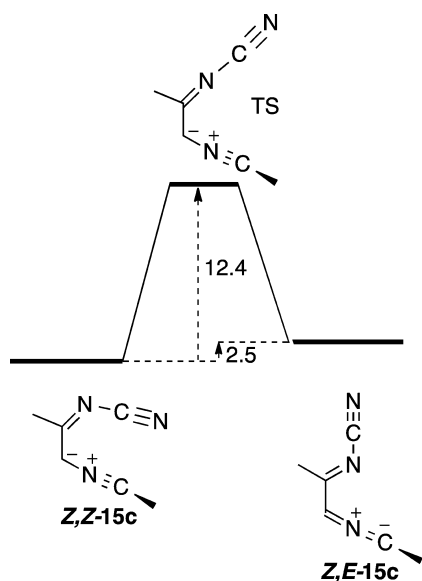


Figure 7. Interconversion of conformers of nitrile ylide **Z,Z-15c** and **Z,E-15c** at the CBS-QB3 level (energies in kcal/mol). The corresponding barriers for **Z,Z-15a** and **Z,Z-15b** are 17.5 and 17.9 kcal/mol, respectively, and these reactions are exothermic by 0.6 and 0.7 kcal/mol, respectively (see Figure S7, Supporting Information).

reaction coordinate calculations. In addition, energies of nitrile ylide conformers were also obtained at the CBS-QB3 level. Vibrational frequencies in the harmonic approximation were calculated at the B3LYP/6-31G* level. The anharmonic wavenumbers were obtained using the parallel variational multiple window configuration interaction software (P_VMWCI₂ algorithm).^{20,21} These wavenumbers were obtained initially from a variational and perturbation-variation treatment developed to solve the vibrational Schrödinger equation.²² Scaling factors of 0.9613 and 0.9676 were used for harmonic and anharmonic wavenumbers, respectively.³

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and General Methods. 2,3-Dichloropyrazine was purchased from Aldrich Chemical Co. 3-Chloro-2-hydrazinopyrazine,²³ 8-chlorotetrazolo[1,5-*a*]pyrazine¹⁵ **12bT** (mp 107–107 °C), and 5,8-dimethyltetrazolo[1,5-*a*]pyrazine¹⁶ **12cT** were synthesized according to the literature. POCl₃ was distilled under vacuum before use. DMF was dried by stirring overnight with CaH₂ and then distilling under vacuum from MgSO₄. Diethyl ether was dried from sodium benzophenone ketal. The apparatus used for matrix isolation and analytical and preparative thermolyses were as previously described.²⁴ Tetrazoles/azides **12T/12A** were sublimed into the apparatus in a flow of Ar. Photolysis used a 1000 W high-pressure Hg/Xe lamp, a 75 W low pressure Hg lamp (254 nm), or an excimer laser lamp operating at 222 nm (25 mW/cm²).

Photolysis of 8-Chlorotetrazolo[1,5-*a*]pyrazine (12bT)/2-Azido-3-chloropyrazine 12bA in Ar Matrix at 10 K. Compound **12bT/12bA** was cosublimed with Ar at 75 °C for 15 min and condensed on a KBr target at 28 K. The matrix was subsequently cooled to 10 K, and the infrared spectrum of the **12bT** (T)/**12bA** (A) mixture was recorded: IR (Ar, 10 K)/cm⁻¹ 3570 w (T), 3544 w (A), 3111 w (T), 2256 w (A), 2250 w (A), 2173 w (A), 2169 w (A), 2152 w (A), 2139 m (A), 2133 m (A), 1855 w (T), 1594 w (T), 1573 w (A), 1561 w (A), 1540 w (T), 1516 w (A), 1506 m (T), 1479 m (T), 1474 m (T), 1469 s (T), 1443 w (A), 1425 w (A), 1420 w (A), 1401 w (A), 1398 w (A), 1395 m (A), 1391 m (A), 1379 w (A), 1363 m (T), 1356 w (T), 1327 w (A), 1321 w (T), 1316 w (T), 1309 w (T), 1301

m (A/T), 1295 w (A), 1293 w (A), 1288 w (A), 1241 w (T), 1223 w (A), 1196 w (T), 1186 w (A), 1182 w (A), 1165 w (A), 1162 w (A), 1149 w (A/T), 1145 w (T), 1142 w (T), 1107 w (T), 1098 s (T), 1087 w (A/T), 1081 w (T), 1077 w (T), 1073 w (A/T), 1071 w (A), 1064 m (A/T), 1054 w (T), 1049 w (T), 996 w (T), 988 w (T), 974 w (T), 971 s (T), 879 w (T), 851 w (A), 824 w (T), 793 w (T), 772 w (T), 768 w (A), 766 w (A), 764 w (A), 660 m (T), 659 w (T), 603 w (T), 472 w (A), 470 w (A), 468 w (A), 423 w (A). Identification of **12bA** was achieved in a separate experiment by passing **12bT** through an oven at 270 °C (see Figure S1, Supporting Information).

Broadband UV irradiation of the mixture for 30 min resulted in the production of 2-chloro-1-cyanoimidazole **16b** as the predominant product: IR (Ar, 10 K)/cm⁻¹ 3295 w, 3181 w, 3152 w, 2269 s, 2214 w, 2162 w, 2159 w, 2140 w, 2055 w, 1599 w, 1593 w, 1590 w, 1538 m, 1485 s, 1478 w, 1456 w, 1441 w, 1382 m, 1376 w, 1372 w, 1314 w, 1300 w, 1280 m, 1271 m, 1224 w, 1138 w, 1115 w, 1110 w, 1098 m, 1062 w, 1000 w, 993 w, 989 w, 979 w, 975 w, 968 w, 964 w, 944 w, 938 w, 922 w, 920 w, 903 w, 901 w, 898 w, 895 w, 869 w, 867 w, 863 w, 861 w, 791 w, 788 w, 785 w, 776 w, 774 w, 765 w, 760 w, 743 w, 741 w, 735 w, 731 w, 727 w, 726 w, 722 w, 650 w, 637 w, 588 w, 476 w.

See the text and Figures 2 and 3 for photolysis at 222 nm.

FVT of 8-Chlorotetrazolo[1,5-*a*]pyrazine (12bT)/2-Azido-3-chloropyrazine (12bA) with Ar Matrix Isolation at 10 K. The tetrazole was cosublimed with Ar through the FVT oven held at 400 °C, and the product was deposited on a KBr target at 27 K. The matrix was subsequently cooled to 10 K. The IR spectrum of the thermolysis products is shown in Figure S3 (Supporting Information). Four species were identified: azide **12bA**, nitriles **16b** and **18**, and the cyclic carbodiimide **14** (1968 cm⁻¹). When this experiment was repeated at 500 °C, only the nitriles **16b** and **18** survive (Figure S3, Supporting Information): IR (FVT 500 °C, Ar, 10 K)/cm⁻¹ 3515 w, 3487 w, 3483 w, 3474 w, 3467 m, 3460 w, 3457 w, 3451 w, 3153 w, 3141 w, 2951 w, 2903 w, 2889 w, 2864 w, 2854 w, 2268 s, 2257 w, 2249 w, 2240 w, 1581 w, 1573 w, 1547 w, 1541 w, 1537 w, 1533 w, 1528 w, 1488 m, 1486 m, 1483 m, 1480 s, 1468 w, 1456 w, 1453 w, 1450 w, 1441 w, 1439 w, 1430 m, 1419 w, 1413 w, 1380 s, 1373 w, 1344 w, 1326 w, 1324 w, 1299 w, 1278 s, 1271 s, 1256 w, 1194 w, 1181 w, 1138 w, 1136 w, 1104 w, 1098 m, 1091 w, 1064 w, 1060 w, 1045 w, 1014 w, 989 w, 984 w, 966 w, 896 w, 894 w, 866 w, 863 w, 860 w, 852 w, 784 w, 780 w, 778 w, 776 w, 759 w, 731 w, 730 w, 727 w, 726 w, 722 m, 691 w, 651 m, 650 m, 641 w, 637 w, 591 w, 588 w, 579 w, 576 w, 563 w, 549 w, 476 w, 471 w, 444 w.

2-Chloro-4-cyanoimidazole (18). The tetrazole/azide **12bT/12bA** (0.313 g, 2.04 mmol) was sublimed (60 °C, 0.01 hPa) through the FVT oven at 500 °C in the course of 7 h. The light yellow material that collected at the oven exit was removed and then sublimed (oil bath 115 °C, 0.1 hPa) to give 2-chloro-4-cyanoimidazole (**18**) as a white solid in an isolated yield of 69 mg (27%). 2-Chloro-1-cyanoimidazole (**16b**) could not be detected among the crude FVT products by ¹H NMR. Note that the conditions used for preparative FVT are harsher than those for Ar matrix isolation (25 cm pyrolysis tube vs 10 cm; 10⁻² hPa vs 10⁻⁵ hPa). Consequently, much charring took place in the preparative FVT tube, the yield was modest, and complete isomerization of **16b** to **18** took place. Nitrile **18** was crystallized from hexane: mp 226–228 °C dec; ¹H NMR (acetone-*d*₆, 400 MHz) δ 8.01 (s 1H); ¹³C NMR (acetone-*d*₆, 100 MHz) δ 114.0 (s), 114.9 (s), 129.4 (d), 133.5 (s); DEPT-135 NMR (acetone-*d*₆) δ 129.4 (s) ppm (Figures S10–S12, Supporting Information); MS *m/z* 129, 127, 102, 100; IR (KBr)/cm⁻¹ 3129 s, 3056 s, 3010 m, 2944 s, 2900 s, 2871 s, 2847 s, 2819 s, 2760 s, 2723 s, 2662 s, 2627 s, 2568 m, 2508 m, 2470 m, 2438 m, 2376 w, 2271 w, 2243 w, 2193 w, 2127 w, 1771 w, 1683 w, 1563 m, 1547 m, 1512 m, 1496 m, 1436 s, 1377 w, 1334 s, 1296 w, 1274 s, 1236 m, 1191 w, 1177 w, 1138 m, 1098 w, 1008 s, 987 m, 896 m, 847 s, 689 w, 648 s, 631 m, 622 m, 578 w, 569 w, 563 w, 554 w, 492 m, 490 m, 457 w, 419 w; MS *m/z* 129 (M⁺ (³⁷Cl), 27), 127 (M⁺ (³⁵Cl), 93), 102 (36), 100 (100), 75 (18), 66 (20), 53 (21) 47 (30). Anal. Calcd for C₄H₂ClN₃: C, 37.67; H, 1.58; N, 32.95. Found: C, 37.66; H, 1.51; N, 33.23.

Deposition of 2-Chloro-4-cyanoimidazole (18) in Ar at 10 K.

Nitrile **18** was cosublimed at 105 °C with Ar (120 hPa) for 12 min, and the material was deposited on a KBr target at 25 K. The matrix was cooled to 10 K, and the IR spectrum was recorded: IR (Ar, 10 K) cm^{-1} 3486 s, 3478 m, 3270 w, 3244 w, 3237 w, 3168 w, 2968 w, 2267 w, 2257 w, 2250 w, 2247 w, 2243 w, 2240 w, 1557 w, 1554 w, 1547 w, 1543 w, 1493 w, 1488 s, 1430 m, 1418 w, 1412 m, 1342 w, 1328 w, 1324 m, 1271 m, 1264 w, 1259 w, 1237 w, 1188 w, 1181 w, 1175 w, 1150 w, 1145 w, 1125 w, 1097 m, 1077 w, 995 w, 988 w, 968 w, 964 w, 960 w, 958 w, 953 w, 853 w, 850 w, 835 w, 787 w, 779 w, 778 w, 642 w, 638 w, 622 w, 620 w, 611 w, 609 w, 564 w, 560 w, 558 w, 549 m, 512 w, 500 m, 444 w.

Deposition of 5,8-Dimethyltetrazolo[1,5-a]pyrazine (12cT)/2-Azido-3,6-dimethylpyrazine (12cA). The tetrazole **12cT** was passed through the FVT apparatus with Ar at 180–200 °C in order to generate the azide **12cA**, and the mixture was condensed on a KBr target at 20 K. The matrix was subsequently cooled to 10 K, and the infrared spectrum of the **12cT** (**T**)/**12cA** (**A**) mixture was recorded: IR (Ar, 10 K)/ cm^{-1} for tetrazole **12cT** 1501, 1356, 1267, 1217, 1176, 1095, 1052, 1001, 599; IR (Ar, 10 K)/ cm^{-1} for azide **12cA** 2134, 1449, 1381, 1357, 1292, 1225, 1218, 1176, 1125, 1001, 723.

See the text and Figures 5 and 6 for the results of photolyses at 254 and 310–390 nm.

2,5-Dimethylimidazole-1-carbonitrile (**16c**) was obtained by FVT of **12cT/12cA** at 450 °C and deposited in Ar matrix at 10 K. The IR spectrum is shown in Figure S9 (Supporting Information).

ASSOCIATED CONTENT**S Supporting Information**

Difference-IR spectrum showing bands due to **7T** and **7A**; matrix-IR spectra relating to **16b**, **14b**, and **16c**; ^1H and ^{13}C NMR spectra of **18**; calculated structures of conformers of **15a–c** and potential energy diagrams for the reactions **14**→**15**, **15**→**16**, **15**→**17**, **16**→**18**, **Z,Z-15a**→**Z,E-15a**, and **Z,Z-15b**→**Z,E-15b**; Cartesian coordinates, energies, harmonic and anharmonic vibrational data, and imaginary frequencies of transition-state structures. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION**Corresponding Authors**

*E-mail: didier.begue@univ-pau.fr.

*E-mail: wentrup@uq.edu.au.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The Australian Research Council and the University of Queensland supported this work. Computer time for this study was provided by the National Computing Infrastructure facility supported by the Australian Government (MAS grant g01) as well as the computing facilities MCIA (Mésocentre de Calcul Intensif Aquitain) at the Université de Bordeaux and the Université de Pau et des Pays de l'Adour. R.B. thanks the Aventis-Foundation and the Deutsche Akademische Austauschdienst (DAAD) for stipends allowing him to undertake his Diploma Thesis work in Australia.

REFERENCES

- (1) (a) Caramella, P.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6397. (b) Caramella, P.; Gandour, R. W.; Hall, J. A.; Deville, C. G.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 385.
- (2) Bertrand, G.; Wentrup, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 527.
- (3) Bégué, D.; Qiao, G. G.; Wentrup, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5339.
- (4) (a) For early indications of carbenic reactivity of nitrile ylides, see: Padwa, A. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 371. (b) Padwa, A.; Carlsen, P. H. J.; Tremper, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4481. For calculations on nitrile imines, see: (c) Mawhinney, R. C.; Muchall, H. M.; Peslherbe, G. H. *Chem. Commun.* **2004**, 1862–1063. (d) Mawhinney, R. C.; Peslherbe, G. H.; Muchall, H. M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 650–655.
- (5) Bégué, D.; Wentrup, C. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1418.
- (6) Maier, G.; Schmidt, C.; Reisenauer, H. P.; Endlein, E.; Becker, D.; Eckwert, J.; Hess, B. A.; Schaad, L. J. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2337.
- (7) Orton, E.; Collins, S. T.; Pimentel, G. C. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6139. Chapman, O. L.; LeRoux, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 282.
- (8) Inui, H.; Murata, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2628.
- (9) Janulis, E. P., Jr.; Wilson, S. R.; Arduengo, A. J. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 405.
- (10) Wentrup, C.; Fischer, S.; Berstermann, H. M.; Kuzaj, M.; Lüerssen, H.; Burger, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 85.
- (11) (a) Wentrup, C. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 393–404. (b) Wentrup, C. Matrix Studies on Aromatic and Heteroaromatic Nitrenes and their Rearrangements. In *Nitrenes and Nitrenium Ions*; Falvey, D. E., Gudmundsdottir, A. D., Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2013; Chapter 8.
- (12) Bednarek, P.; Wentrup, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9083.
- (13) Kvaskoff, D.; Vosswinkel, M.; Wentrup, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5413.
- (14) Addicott, C.; Wong, M. W.; Wentrup, C. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8538.
- (15) Stanovnik, B.; Tisler, M.; Trcek, N.; Vercek, B. *Vestn. Slov. Kem. Drus.* **1981**, *28*, 45.
- (16) (a) Kokai Tokkyo Koho. JP 57059872 A 19820410, 1982. (b) Watanabe, T.; Nishiyama, J.; Hirate, R.; Uehara, K.; Inoue, M.; Matsumoto, K.; Ohta, A. *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, *20*, 1277.
- (17) Calculations show that the second methyl group in **15c** has little effect on the structure and the IR spectrum.
- (18) Frisch, M. J. et al. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009 (the full reference is available in the Supporting Information).
- (19) Haddad, C. M.; Geise, C. M. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2532.
- (20) Bégué, D.; Baraille, I.; Garrain, P. A.; Dargelos, A.; Tassaing, T. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034102.
- (21) Gohaud, N.; Bégué, D.; Darrigan, C.; Pouchan, C. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 743–754.
- (22) Bégué, D.; Gohaud, N.; Pouchan, C.; Cassam-Chenai, P.; Lievin, J. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164115.
- (23) Huynh-Dinh, T.; Sarfati, R. S.; Gouyette, C.; Igolen, J. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1028.
- (24) Wentrup, C.; Kvaskoff, D. *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 286.

Table des figures

1.1	Schéma représentatif d'une microbatterie	2
1.2	Représentation schématique des phénomènes d'insertion et de conversion [4]	5
1.3	Schéma de substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote trivalent (-N<)	9
1.4	Schéma de substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote divalent (=N-)	9
2.1	Représentation de l'algorithme du champ autocohérent	31
2.2	Schéma des options proposées par les codes de calculs de fonctions d'onde électroniques périodiques	33
2.3	Variation de l'énergie totale calculée en fonction du cut-off appliqué sur l'énergie, dans le cas du composé P_3N_5	35
2.4	Variation de l'énergie totale calculée en fonction de la grille de points- k considérée, dans le cas du composé P_3N_5	35
2.5	Exemple de spectre XPS mesuré sur le composé P_2O_5 : (<i>haut</i>) Bande de valence; (<i>bas</i>) Pic de coeur O1s, désommé en deux composantes	38
2.6	Diagramme des niveaux d'énergie d'intérêt en XPS dans le cas d'un échantillon conducteur : NV représente le niveau du vide et NF le niveau de Fermi	40
2.7	Diagramme des niveaux d'énergie d'intérêt en XPS dans le cas d'un échantillon isolant : NV représente le niveau du vide et NF le niveau de Fermi	40
2.8	Représentation des niveaux énergétiques dans l'atome et dans le solide	41
2.9	Dédoublment du pic de coeur P2p induit par le couplage spin-orbite dans le cas du composé P_2O_5	44
2.10	Mécanisme d'apparition des raies satellites : 1) pic principal, 2, 3) raies satellites	45
2.11	Représentation des structures cristallines Li_xPO_y étudiées : (<i>haut, gauche</i>) γ - Li_3PO_4 ($Pmnb$), (<i>haut, droit</i>) $Li_4P_2O_7$ ($P-1$), (<i>bas</i>) $LiPO_3$ ($P2/n$). Les atomes d'oxygène, de phosphore et de lithium sont respectivement représentés en rouge, mauve et vert.	48
2.12	DOS total (pointillés noirs) et DOS projeté pour les atomes d'oxygène (rouge) et de phosphore (orange) : (<i>haut</i>) γ - Li_3PO_4 , (<i>centre</i>) $Li_4P_2O_7$, (<i>bas</i>) $LiPO_3$	49

2.13	Représentation des configurations électroniques considérées dans le cadre de l'application des méthodes RHF, UHF et ROHF	53
2.14	Représentation des structures pour lesquelles la validité du théorème de Slater-Janak a été vérifiée	54
2.15	Variation de l'énergie orbitalaire ϵ_i en fonction de l'occupation n_i dans s1-Li ₂ PO ₂ N	57
2.16	Variation de l'énergie orbitalaire ϵ_i en fonction de l'occupation n_i dans P ₂ O ₅	58
2.17	Structures s1, s2 et s3-Li ₂ PO ₂ N (de gauche à droite) [53]	60
2.18	Influence du choix du composé de référence pour le calcul des énergies de liaison P2p	62
2.19	Influence du rayon de coupure (Å) sur la convergence des valeurs propres calculées (exemple du système P ₂ O ₅)	63
3.1	Modèles de substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote dopants; (haut) atome d'azote de type N ₂ , (bas) atome d'azote de type N ₃	70
3.2	$\epsilon_i = f(\eta_i)$ for the following core orbitals : (top, left) P2p; (top, right) O1s; (bottom) N1s .	78
3.3	Crystalline Li _x PO _y structures (top, left : γ -Li ₃ PO ₄ , top, right : Li ₄ P ₂ O ₇ and bottom : LiPO ₃) facing a Lewis representation of the respective environments around phosphorus atoms. Red, green and purple atoms respectively refer to oxygen, lithium and phosphorus atoms	80
3.4	Representations of the three Li ₂ PO ₂ N models [7] : (left) s1, (middle) s2, (right) s3	82
3.5	Schematic representation of the effects, on the second coordination sphere around a nitrogen atom (in red), of a chemical modification : (left) Li ₂ PO ₂ N and (right) Li _{1.5} PO _{2.5} N _{0.5}	83
3.6	Computed N1s core peaks of Li ₂ PO ₂ N (black), Li _{1.5} PO _{2.5} N _{0.5} (blue) and structurally modified structures (green); red line stands for the experimental BE and its corresponding uncertainty	84
3.7	Schematic representation of the structural modifications applied to Li ₂ PO ₂ N systems	85
3.8	Commonly accepted scheme for the substitution of oxygen atoms by nitrogen ones during the synthesis of Li _x PO _y N _z : (top) leading to a trivalent nitrogen atom, (bottom) leading to a divalent nitrogen atom . .	92
3.9	Representations of the three crystalline Li _x PO _y structures : (top, left) γ -Li ₃ PO ₄ , (top, right) Li ₄ P ₂ O ₇ and (bottom) LiPO ₃ . Red, green and purple atoms respectively refer to oxygen, lithium and phosphorus atoms.	96
3.10	Original models : (top, left) M1, (top, right) M2, (bottom, left) M3 and (bottom, right) M4; red, green, purple and blue atoms respectively refer to oxygen, lithium, phosphorus and nitrogen atoms.	100
3.11	Figures of the clusters considered for the computation of Raman spectra : (top, left) : C1, (top, right) : C2, (middle, left) : C3, (middle, right) C4, (bottom, left) [PO ₄ ³⁻ , 3 Li ⁺], (bottom, right) [PO ₃ N ⁴⁻ , 4 Li ⁺]	104
3.12	Experimental and simulated Raman spectra : a) experimental spectra, b) experimental interpretation, c) interpretation based on computations; arrows indicate the position and length of experimental peaks . .	107
3.13	Substitution model leading to the formation of divalent and trivalent nitrogen atoms	111

3.14	Substitution model leading to the formation of non-bridging nitrogen atom	112
3.15	Principe de l'algorithme QST2 de recherche d'état(s) de transition	118
3.16	Chemin de diffusion de l'ion lithium dans le cas du cluster C2	119
3.17	Barrières énergétiques calculées par la méthode QST2 (Gaussian09 - PBE/6-31G*) le long du chemin de diffusion considéré, pour le cluster C1	120
3.18	Barrières énergétiques calculées par la méthode QST2 (Gaussian09 - PBE/6-31G*) le long du chemin de diffusion considéré, pour le cluster C2	121
3.19	Barrières énergétiques calculées par la méthode QST2 (Gaussian09 - PBE/6-31G*) le long du chemin de diffusion considéré, pour le cluster C3	122
3.20	Énergies barrière calculées sur les clusters C1, C2 et C3, dans une approche NEB (VASP - PAW/PBE)	125
4.1	Modèle DAS de la surface Si(111) reconstruite 7×7 [21] : (a) vue de dessus, (b) vue de côté. Les atomes de type « adatom » sont représentés en orange, les atomes de type « restatom » en rouge.	134
4.2	Modèles DAS des reconstructions $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, 2×2, 5×5 et 7×7 de la surface Si(111) [21]; les atomes de type « adatom » sont représentés en orange, les atomes de type « restatom » en rouge.	135
4.3	Influence de l'énergie de coupure sur la convergence de l'énergie totale associée au système Si en phase « bulk »	136
4.4	Influence du pavage de la zone de Brillouin sur la convergence de l'énergie totale associée au système Si en phase « bulk »	136
4.5	Influence du nombre de couches d'atomes de silicium du slab sur la convergence de l'énergie de formation de la surface reconstruite 2×2	138
4.6	DOS (« Density of States ») total calculés pour la surface reconstruite 2×2 (haut) et pour la surface reconstruite 5×5 (bas)	139
4.7	Sites tétraédriques de la surface Si(111) correspondant au chemin emprunté par l'ion Li ⁺ au cours du processus de migration	142
4.8	Chemin de migration de l'ion lithium au sein de la surface Si(111) nue; l'énergie associée au site <i>S</i> est posée comme origine des énergies	143
4.9	Charge de Bader sommée sur l'ensemble des atomes constitutifs d'une couche du slab en fonction de la coordonnée <i>z</i> de la couche atomique considérée lorsque l'ion lithium est en position (i) S (noir), (ii) Td1 (rouge), (iii) Td2 (vert), (iv) Td3 (bleu), (v) Td4 (mauve); l'encart reporte spécifiquement la charge de Bader calculée pour l'ion lithium le long du chemin de migration	144
4.10	Chemin de migration de l'ion sodium au sein de la surface Si(111) nue; l'énergie associée au site <i>S</i> est posée comme origine des énergies	147

4.11 (haut) : barrière d'insertion calculées pour les ions Li^+ et Na^+ (DFT/PBE); (bas) : barrières d'insertion calculées par Malý <i>et al.</i> [4] (DFT/PW91)	147
4.12 Charge de Bader sommée sur l'ensemble des atomes constitutifs d'une couche du slab en fonction de la coordonnée z de la couche atomique considérée lorsque l'ion sodium est en position (i) S (noir), (ii) Td1 (rouge), (iii) Td2 (vert), (iv) Td3 (bleu), (v) Td4 (mauve); l'encart reporte spécifiquement la charge de Bader calculée pour l'ion sodium le long du chemin de migration	148
4.13 Structure géométrique optimisée correspondant à l'adsorption du tétraèdre (PO_3N^{4-} , 4Li^+) sur la surface Si(111)-(2×2) : (i) création d'une liaison Si-N (gauche) et (ii) création d'une liaison Si-O (droite). Les interactions les plus courtes relevées (Å) entre deux dimères adsorbés appartenant à des mailles voisines sont reportées pour information.	151
4.14 Isodensité (différence entre la densité convergée et la somme des densités atomiques) dans le cas de l'agrégat C1	154
4.15 Orientations A1(1) et A1(2) des adsorptions considérées pour le cluster [$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, 4Li^+] sur la surface Si(111)-(2×2); dans le but de faciliter la représentation, l'atome <i>adatom</i> est représenté en bleu clair	154
4.16 Orientations A1 et A2 des adsorptions considérées pour le cluster C1 sur la surface Si(111)-(2×2); dans le but de faciliter la représentation, l'atome <i>adatom</i> est représenté en bleu clair	155
4.17 Orientations A1(O) et A1(N) des adsorptions considérées pour le cluster C3 sur la surface Si(111)-(2×2); dans le but de faciliter la représentation, l'atome <i>adatom</i> est représenté en bleu clair	155
4.18 Chemin de migration de l'ion lithium : (i) au sein de la surface Si(111) nue (courbe noire) et (ii) à l'interface C1/Si(111) (courbe rouge)	156
4.19 Énergie calculée en chaque lacune occupée par l'ion lithium, tout au long du chemin de migration : (i) dans le cas de la surface Si(111) nue (rouge) et (ii) dans le cas de l'interface C1/Si(111) (noir); les énergies sont données relativement à l'énergie au point S , posée comme origine des énergies	157
4.20 Charge de Bader sommée sur l'ensemble des atomes constitutifs d'une couche du slab en fonction de la coordonnée z de la couche atomique considérée lorsque l'ion lithium est en position (i) S (noir), (ii) Td1 (rouge), (iii) Td2 (vert), (iv) Td3 (bleu), (v) Td4 (mauve); l'encart reporte spécifiquement la charge de Bader calculée pour l'ion lithium le long du chemin de migration	158
4.21 DOS total calculé pour chacun des systèmes Na_xPO_y : (haut) Na_3PO_4 , (milieu) NaPO_3 , (bas) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	160
4.22 Structures cristallines des systèmes Na_xPO_y : (gauche) Na_3PO_4 , (droit) NaPO_3 , (bas) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	161

Liste des tableaux

1.1	Comparaison des caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques du lithium métallique et du sodium métallique [55]	11
2.1	Données XPS expérimentales relatives à différents dérivés phosphates ; l'ensemble des données XPS a été mesuré dans le cadre de ce travail de thèse, à l'exception des données relatives à γ -Li ₃ PO ₄ [35]. Il est à noter que, du fait du couplage spin-orbite (cf. paragraphe 2.2.1.3), le pic associé à l'orbitale P2p est dédoublé en deux composantes, notées 2p _{3/2} et 2p _{1/2} , de sorte que deux valeurs expérimentales sont reportées dans ce tableau.	42
2.2	Sections efficaces de photoionisation [36] utilisées pour la modulation des DOS (correspondant à la raie d'émission de l'aluminium, Al K α), par type d'orbitale, pour les atomes impliqués dans les structures étudiées	46
2.3	Nombre d'atomes d'oxygène non-équivalents et charge de Bader correspondante, pour chaque structure cristalline Li _x PO _y	48
2.4	Évaluation de la déviation à la linéarité (D) par application du théorème de Slater-Janak aux matériaux Li _x PO _y et Li _x PO _y N _z	56
2.5	Comparaison entre l'intégration numérique (équation 3.2) évaluée par la méthode de Simpson et le calcul de l'intégrale au point milieu ($\epsilon_i(1/2)$)	56
2.6	Valeurs propres (ϵ_i) calculées, en valeur absolue, pour les pics de coeur P2p, comparées aux valeurs expérimentales	60
2.7	Dimensions des supermailles considérées pour le calcul des énergies de liaison des niveaux de coeur, pour quelques-uns des systèmes à l'étude dans ce travail de thèse ; les paramètres de maille de la maille élémentaire sont également reportés, à titre indicatif. Des supermailles 2 \times 2 \times 2 ont été utilisées pour le calcul des énergies de liaison des niveaux de coeur associées aux matériaux de référence (<i>i.e.</i> P ₂ O ₅ , P ₃ N ₅ et KH ₂ PO ₄). 64	
3.1	Deviation from linearity (D) by application of the Slater-Janak theorem in the case of Li _x PO _y and Li _x PO _y N _z materials	78
3.2	First neighbours surrounding the phosphorus atom chosen for the BE calculation, for each Li _x PO _y structure : (nb) stands for non-bridging oxygen atoms, whereas (b) refers to bridging oxygen atoms	79

3.3	Computed facing experimental [3] core level binding energies (BE, in eV) of O1s and P2p core orbitals of γ -Li ₃ PO ₄ , Li ₄ P ₂ O ₇ and LiPO ₃ ; (<i>nb</i>) stands for non-bridging oxygen atoms whereas (<i>b</i>) refers to bridging ones. Reference materials for the calculations are labelled as follows : (^a) KH ₂ PO ₄ , (^b) KH ₂ PO ₄ (P-O ⁻ +Li), (^c) P ₂ O ₅ , (^d) P ₂ O ₅ P2p, (^e) P ₂ O ₅ (P=O)	81
3.4	Computed O1s, N1s and P2p core orbital energies (BE, in eV) for all of the three Li ₂ PO ₂ N compounds; the experimental reference value obtained by Fleutot <i>et al.</i> [3] on Li _{3.25} PO _{3.00} N _{1.00} is given in brackets; (<i>nb</i>) refers to non-bridging oxygen atoms. Reference materials for the calculations are labelled as : (^a) KH ₂ PO ₄ (P-O ⁻ +Li), (^b) P ₃ N ₅ , (^c) P ₂ O ₅	82
3.5	Coordination sphere, number and distance (in Å) of the first neighbours surrounding the nitrogen atom used for BE calculations, in the case of Li ₂ PO ₂ N, Li _{1.5} PO _{2.5} N _{0.5} and Structurally modified systems	83
3.6	Absolute values of the computed eigenenergies ($\epsilon_{i,calc.}^{mat}$) of s1, s2 and s3-Li ₂ PO ₂ N in the case of N1s core orbitals (eV) : N1s (=N-) refers to divalent nitrogen atoms whereas N1s (=N ⁻) refers to non-bridging nitrogen atoms	85
3.7	Computed O1s ((<i>nb</i>) refers to non-bridging kind of oxygen atoms, whereas (<i>b</i>) refers to bridging ones), N1s and P2p core orbital energies (BE, in eV) for doped crystalline Li _x PO _y compounds; experimental values refer to the work by Fleutot <i>et al.</i> [3] while we also report results gathered on Li ₂ PO ₂ N systems [50], for comparison. We used the following reference materials (cf. equation 3.11) : (^a) P ₂ O ₅ and (^b) P ₃ N ₅	96
3.8	First neighbours surrounding the nitrogen atom chosen for the BE calculation for the three doped Li _x PO _y systems	97
3.9	Computed O1s, N1s and P2p core orbital energies (eV) for M1, M2, M3 and M4 model clusters; (<i>b</i>) and (<i>nb</i>) respectively refer to bridging and non-bridging oxygen atoms; we used the following reference materials (cf. equation 3.11) : (^a) P ₂ O ₅ and (^b) P ₃ N ₅	100
3.10	Absolute values of the computed eigenenergies ($\epsilon_{i,calc.}^{mat}$) for our four original Li _x PO _y N _z models (eV)	101
3.11	First neighbours surrounding the nitrogen atom (=N-) chosen for the BE calculation on original models	101
3.12	Computed wavenumbers (cm ⁻¹) and their corresponding assignments and intensities for a [P ₂ O ₇ ⁴⁻ , 4 Li ⁺] cluster; (s) strong, (m) medium, (w) weak, (vw) very weak	102
3.13	Computed Raman wavenumbers (cm ⁻¹) and their corresponding intensities and assignments; (s) strong, (m) medium, (w) weak, (vw) very weak	105
3.14	Weighting applied to simulated spectra in both computational and experimental interpretations	106
3.15	Calculated enthalpies of formation	109
3.16	Reactions likely to lead to trivalent nitrogen atoms, starting from cluster containing non-bridging nitrogen atoms	110
4.1	Taille des mailles et nombre d'atomes correspondant aux reconstructions 2×2, 5×5 et 7×7 de la surface Si(111)	137
4.2	Énergies de formation calculées pour les surfaces reconstruites 2×2, 5×5 et 7×7	137
4.3	Énergies de formation et charges de Bader associées aux différentes lacunes de la surface comblées par l'ion Li ⁺	142

4.4	Énergies barrière E_b (eV) le long du chemin de migration de l'ion Li^+ au sein de la surface $\text{Si}(111)-(2 \times 2)$	143
4.5	Charges de Bader calculées, sommées sur chaque couche d'atome de silicium entourant la lacune comblée par l'ion Li^+ ; les charges de Bader sommées par couches atomiques dans le cas de la surface nue sont reportées pour comparaison	145
4.6	Énergies de formation et charges de Bader associées aux différentes lacunes de la surface comblées par l'ion Na^+	146
4.7	Déplacement maximal (en Å) des atomes de silicium entourant la lacune tétraédrique comblée par (i) un ion Li^+ , (ii) un ion Na^+	148
4.8	Charges de Bader calculées, sommées sur chaque couche d'atome de silicium entourant la lacune comblée par l'ion Na^+ ; les charges de Bader sommées par couches atomiques dans le cas de la surface nue sont reportées pour comparaison	149
4.9	Énergies d'adsorption (eV) et distance d'équilibre (Å) associée pour le modèle $(\text{PO}_4^{3-}, 3\text{Li}^+)$ adsorbé sur la surface $\text{Si}(111)-(2 \times 2)$	151
4.10	Énergies d'adsorption (eV) et distance d'équilibre (Å) associée pour le modèle $(\text{PO}_3\text{N}^{4-}, 4\text{Li}^+)$ adsorbé sur la surface $\text{Si}(111)-(2 \times 2)$	152
4.11	Énergie d'adsorption (E_{ads}), distance $X - \text{Si}$ ($X = \text{N}, \text{O}$) et transfert de charge ($q_{transfert}$) pour chacun des dimères et chacune des orientations envisagés	156
4.12	Charges de Bader calculées, sommées sur chaque couche d'atome de silicium entourant la lacune comblée par l'ion Li^+ ; les charges de Bader sommées par couches atomiques dans le cas de la surface nue sont reportées pour comparaison	157
4.13	Énergies de liaison des niveaux de coeur N1s, P2p et O1s calculées pour le système $\text{Na}_5\text{P}_2\text{O}_6\text{N}159$	