



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation de couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopé ou non pour une utilisation dans des microbatteries au lithium

Astrid Gies

► **To cite this version:**

Astrid Gies. Synthèse et caractérisation de couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopé ou non pour une utilisation dans des microbatteries au lithium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. NNT: . tel-00373321

**HAL Id: tel-00373321**

**<https://theses.hal.science/tel-00373321>**

Submitted on 3 Apr 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°d'ordre : 3109

# THESE

en co-tutelle entre

**L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

et

**L'UNIVERSITE TECHNOLOGIQUE DE  
DARMSTADT**

présentée par **Astrid GIES**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITE : Physico-Chimie de la matière condensée

\*\*\*\*\*

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE  $V_2O_5$   
DOPE OU NON POUR UNE UTILISATION DANS DES  
MICROBATTERIES AU LITHIUM**

\*\*\*\*\*

Soutenue le 14 décembre 2005

Après avis de :

<b>MM.</b>	J. Livage	Professeur	<b>Rapporteurs</b>
	L. Alff	Professeur	

Devant la commission d'examen formée de :

<b>M.</b>	C. Delmas	Directeur de recherche	<b>Président</b>
<b>M.</b>	J. Livage	Professeur	<b>Rapporteurs</b>
<b>M.</b>	L. Alff	Professeur	
<b>M.</b>	A. Levasseur	Professeur	<b>Examineurs</b>
<b>M.</b>	H. Fuess	Professeur	
<b>M.</b>	W. Jaegermann	Professeur	<b>Invités</b>
<b>Mme</b>	D. Gonbeau	Directrice de recherche	
<b>Mlle</b>	B. Pecquenard	Maître de conférence	

*A ma famille  
A tous ceux qui me sont chers*

## Avant propos

*Ce mémoire est le résultat de trois ans de thèse, synonyme de nombreux efforts de ma part, mais également de la part de nombreuses personnes qui y ont participé. C'est donc avec mon enthousiasme le plus vif que je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de ce travail de thèse.*

*Cette dernière étant réalisée en co-tutelle entre le groupe Ionique du Solide, laboratoire commun à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux (ENSCP), et le département Sciences des Matériaux de l'Université Technologique de Darmstadt (TUD) en Allemagne, je voudrais tout d'abord remercier Monsieur Alain Levasseur, professeur à l'ENSCP, et Monsieur Hartmut Fuess, professeur à la TUD, pour avoir co-dirigé cette thèse avec beaucoup d'intérêt et d'enthousiasme. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Jean Etourneau et Monsieur Claude Delmas pour l'accueil qu'ils m'ont réservé en tant qu'ancien et nouveau directeur de l'ICMCB.*

*Je voudrais ensuite exprimer ma reconnaissance à tous les membres du jury pour le temps investi dans l'évaluation de cette étude. Je remercie ainsi :*

- Monsieur Jacques Livage, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris, d'avoir accepté sans réserve de porter un jugement expert en tant que rapporteur de ce travail,*
- Monsieur Lambert Allf, professeur à l'Université Technologique de Darmstadt, pour sa lecture attentive de ce manuscrit en tant que rapporteur,*
- Monsieur Wolfram Jaegermann, professeur à l'Université Technologique de Darmstadt, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en tant qu'examineur et*
- Monsieur Claude Delmas d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Mes sincères remerciements s'adressent également à tous ceux qui ont directement contribué à ce travail à travers de nombreuses occasions :*

- Pour l'aide qu'ils m'ont apporté lors de cette étude, je tiens à remercier l'équipe paloise du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, notamment Madame Danielle Gonbeau, directrice de recherche, et Monsieur Hervé Martinez, maître de conférences, pour avoir suivi ce travail avec beaucoup d'intérêt, ainsi qu'Anass Benayad qui a partagé avec moi les moments joyeux ainsi que les moments difficiles d'une thèse, et ceci jusqu'au bout.*
- Je salue également Michel Lahaye ; un grand merci à lui pour les nombreuses discussions scientifiques et non-scientifiques qui m'ont été très précieuses durant ces dernières années.*
- Mes remerciements vont également à Eric Lebraud et à Rodolphe Decourt pour les analyses effectuées sur mes échantillons.*
- Pour sa disponibilité, sa gentillesse et ses précieuses compétences de bibliothécaire j'exprime ma gratitude à Stéphane Toulin.*

*Durant cette thèse (et même un peu avant) j'ai eu le plaisir de faire partie du groupe Ionique du Solide (mieux connu sous le nom de Yo'Nick). Pour leur accueil (malgré les*

barrières linguistiques du départ), leur bonne humeur et la bonne ambiance je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à :

- Brigitte, qui a suivi ce travail avec beaucoup d'intérêt en tant que responsable de cette thèse,
- Philippe pour les bons moments partagés lors de la pause café matinale et les nombreuses remarques pertinentes...
- Sabine, l'autre fidèle de la pause café, pour m'avoir appris l'importance de la clef 17 dans la vie du vide ainsi que pour sa gentillesse,
- Laurence, Liliane, Cathy, Philippe, Dany, Lydie et Michel pour leur disponibilité et leurs conseils amicaux à différents moments de cette thèse,
- Géraldine, qui a partagé avec moi le bureau et bien plus, merci pour ta bonne humeur pendant tout ce temps et la recette des canelés,
- Magali, l'autre moitié de l'équipe gagnante au Trivial Pursuit, merci de m'avoir fait découvrir les films cultes, même si mes tentatives de la soupe au choux n'étaient pas souvent concluantes,
- Myriam, toujours souriante, merci pour ta bonne humeur,
- Cédric, qui a supporté avec patience le duo infernal et l'opération séduction des Chazel's Angels, merci pour ta gentillesse et ton aide précieux à de nombreuses reprises,
- Nicolas, pour sa disponibilité et pour nous avoir initié au monde du VVD, le seul sport collectif individuel qui se pratique en couple mixte avec un partenaire du même sexe,
- Yohann, à qui je dis un grand merci pour les séances nocturnes lors de la rédaction de sa thèse et sa patience lors des cours de L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X,
- tous les autres intermittents de l'équipe Yo'Nick qui nous ont apporté beaucoup de bonheur lors de leur passage au labo : Chakir (merci pour ton délicieux Tajine), les MAV, Nabil, Marc, Gaël, Kazuyuki et Ismail,
- les nouveaux, notamment Jessica, Olivier et Pierre, ainsi que les plus anciens qui nous ont montré le chemin à suivre (Marie-Hélène, les deux Frédéric, Christophe, Marianne et Reddy).

*Ein Teil dieser Arbeit wurde am Institut für Material- und Geowissenschaften der TUD angefertigt. Mein besonderer Dank gilt daher allen Mitarbeitern des Fachgebietes Strukturforchung, und insbesondere*

- Herrn Prof. Dr. Hartmut Fuess für die Anregung, einen Teil meines Studiums in Bordeaux zu verbringen, und die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Fachgebiet durchzuführen,
- Dr. Joachim Brötz, Dr. David Rafaja, Dr. Ralf Theissmann und Dr. Nathalie Benker-Martz für die Durchführung der Röntgenbeugung unter streifendem Einfall und der transmissionselektronenmikroskopischen Arbeiten,
- Lars, Florian, Jean-Christophe und allen übrigen Mitarbeitern des Fachgebiets für den freundlichen Empfang und die Einladung zu zahlreichen Grillpartys, auch wenn ich stets nur kurze Zeit in Darmstadt verbracht habe.

*« N'est ce pas un devoir pour nous, hommes de sciences, ou de laboratoires, ingénieurs ou techniciens, que de reconnaître l'immense gratitude que les hommes doivent avoir pour les artistes, les poètes ou les musiciens... ? Ce sont eux qui apportent dans un monde trop savant la part du rêve, d'illusion, d'amour, sans lesquels la vie nous paraîtrait bien terne, bien terre à terre, et pour tout dire peu vivable. »*

*Louis Colombier, Bulletin du Cercle d'Etudes des Métaux, 1968*



<b><i>Introduction</i></b>	<b>1</b>
<b><i>I Généralités et contexte bibliographique</i></b>	<b>5</b>
<i>I.1 Les batteries au lithium . . . . .</i>	6
<i>I.1.1 Principe de fonctionnement . . . . .</i>	6
<i>I.1.2 Grandeurs caractéristiques d'un générateur électrochimique . . . . .</i>	7
<i>I.1.3 Les matériaux utilisés dans les batteries au lithium et lithium-ion . . . . .</i>	9
<i>I.1.3.1 Les matériaux d'électrode positive . . . . .</i>	10
<i>I.1.3.2 Les matériaux d'électrode négative . . . . .</i>	13
<i>I.1.3.3 Les électrolytes . . . . .</i>	15
<i>I.2 Les microbatteries au lithium . . . . .</i>	17
<i>I.2.1 Les matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium . . . . .</i>	18
<i>I.2.1.1 Les matériaux d'électrode positive . . . . .</i>	18
<i>I.2.1.2 Les matériaux d'électrode négative . . . . .</i>	19
<i>I.2.1.3 Les électrolytes . . . . .</i>	19
<i>I.2.2 Etat de l'art académique et industriel . . . . .</i>	20
<i>I.3 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et son intérêt pour une utilisation en tant qu'électrode positive . . . . .</i>	24
<i>I.3.1 Structure cristalline . . . . .</i>	24
<i>I.3.2 Synthèse de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> . . . . .</i>	25
<i>I.3.2.1 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> massif . . . . .</i>	26
<i>I.3.2.2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en couches minces . . . . .</i>	27
<i>I.3.3 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en tant qu'électrode positive dans les batteries et microbatteries au lithium . . . . .</i>	32



---

I.3.3.1	Le système $Li_x V_2 O_5$ . . . . .	32
I.3.3.2	Les couches minces de $V_2 O_5$ en tant que matériau d'électrode positive . . . . .	35
<b>II</b>	<b>Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces de <math>V_2 O_5</math></b>	<b>39</b>
II.1	Les méthodes d'élaboration PVD . . . . .	40
II.1.1	Les différents types de pulvérisation cathodique . . . . .	40
II.1.1.1	La pulvérisation cathodique à diode continu (dc) . . . . .	40
II.1.1.2	La pulvérisation cathodique radio-fréquence (rf) . . . . .	41
II.1.1.3	La pulvérisation radio-fréquence à effet magnétron . . . . .	43
II.1.1.4	La pulvérisation réactive . . . . .	43
II.2	Les méthodes de caractérisation . . . . .	44
II.2.1	La Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) . . . . .	46
II.2.1.1	Le principe de la spectroscopie RBS . . . . .	46
II.2.1.2	Les conditions expérimentales . . . . .	49
II.2.2	La Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS) . . . . .	50
II.2.2.1	Le principe de la spectroscopie XPS . . . . .	50
II.2.2.2	Les conditions expérimentales . . . . .	53
II.2.2.3	L'étude des composés de référence . . . . .	55
II.2.3	L'étude des propriétés électrochimiques . . . . .	55
II.2.3.1	La préparation de la batterie . . . . .	56
II.2.3.2	Les conditions de test pour le cyclage en mode galvanostatique . . . . .	56
II.2.3.3	L'analyse par voltamétrie cyclique . . . . .	59
<b>III</b>	<b>Les couches minces de <math>V_2 O_5</math> pur</b>	<b>61</b>
III.1	Synthèse des couches minces de $V_2 O_5$ pur par pulvérisation cathodique . . . . .	62
III.1.1	Le dispositif utilisé dans ce travail . . . . .	62
III.1.2	Les conditions de dépôt . . . . .	62
III.1.2.1	La préparation de la cible . . . . .	62
III.1.2.2	Les substrats . . . . .	64
III.1.2.3	Le dépôt . . . . .	64
III.2	Influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés physico-chimiques . . . . .	65

III.2.1	<i>Les propriétés chimiques : composition et degrés d'oxydation . . .</i>	66
III.2.2	<i>La vitesse de dépôt . . . . .</i>	69
III.2.3	<i>La morphologie . . . . .</i>	71
III.2.4	<i>Les propriétés structurales . . . . .</i>	74
III.2.4.1	<i>Etude par diffraction des rayons X (DRX) . . . . .</i>	74
III.2.4.2	<i>Etude par microscopie électronique à transmission (TEM) . . . . .</i>	80
III.2.4.3	<i>Etude par spectroscopie Raman . . . . .</i>	81
	<i>Résumé . . . . .</i>	83
III.3	<i>Influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés électrochimiques . . . . .</i>	84
III.3.1	<i>Etude par cyclage galvanostatique . . . . .</i>	84
III.3.2	<i>Une comparaison du premier cycle pour <math>V_2O_5</math> massif et sous forme de couches minces . . . . .</i>	89
III.3.3	<i>Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) . . . . .</i>	96
III.3.3.1	<i>Analyse du processus redox au cours du premier cycle . . . . .</i>	96
III.3.3.2	<i>Comparaison du premier cycle pour <math>V_2O_5</math> massif et sous forme de couche mince . . . . .</i>	105
III.3.3.3	<i>Etude de la tenue en cyclage . . . . .</i>	106
III.3.3.4	<i>Etude de l'interface électrode positive/électrolyte liquide . . . . .</i>	114
	<i>Résumé . . . . .</i>	120
III.4	<i>Influence des conditions de cyclage sur les propriétés électrochimiques . . . . .</i>	122
III.4.1	<i>Bornes de potentiel . . . . .</i>	122
III.4.2	<i>Densité de courant . . . . .</i>	127
III.4.3	<i>Temps de relaxation . . . . .</i>	134
III.4.4	<i>Nature de l'électrolyte . . . . .</i>	137
	<i>Discussion et conclusion . . . . .</i>	138
<b>IV</b>	<b><i>Les couches minces de <math>V_2O_5</math> dopé</i></b>	<b>143</b>
IV.1	<i>Contexte bibliographique et intérêt du dopage . . . . .</i>	144
IV.1.1	<i>Dopage de <math>V_2O_5</math> massif . . . . .</i>	144
IV.1.2	<i>Les couches minces de <math>V_2O_5</math> dopé . . . . .</i>	144
IV.1.3	<i>Choix des dopants utilisés dans ce travail . . . . .</i>	145
IV.2	<i>Synthèse des couches minces de <math>V_2O_5</math> dopé par co-pulvérisation cathodique . . . . .</i>	145
IV.2.1	<i>Le dispositif utilisé dans ce travail . . . . .</i>	145

IV.2.2	<i>Les avantages et les inconvénients de cette technique . . . . .</i>	145
IV.2.3	<i>Les conditions de dépôt . . . . .</i>	147
IV.3	<i>Les couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopé à l'argent . . . . .</i>	148
IV.3.1	<i>Les propriétés physico-chimiques . . . . .</i>	148
IV.3.1.1	<i>Les propriétés chimiques . . . . .</i>	148
IV.3.1.2	<i>La morphologie . . . . .</i>	153
IV.3.1.3	<i>Les propriétés structurales . . . . .</i>	155
IV.3.1.4	<i>La conductivité électronique . . . . .</i>	157
IV.3.2	<i>Les propriétés électrochimiques . . . . .</i>	159
IV.3.2.1	<i>Etude des performances électrochimiques par cyclage gal- vanostatique . . . . .</i>	160
IV.3.2.2	<i>Analyse du processus redox par XPS . . . . .</i>	163
	<i>Résumé . . . . .</i>	165
IV.4	<i>Les couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopé au fer . . . . .</i>	168
IV.4.1	<i>Les propriétés physico-chimiques . . . . .</i>	168
IV.4.1.1	<i>Les propriétés chimiques . . . . .</i>	168
IV.4.1.2	<i>La morphologie . . . . .</i>	169
IV.4.1.3	<i>Les propriétés structurales . . . . .</i>	171
IV.4.2	<i>Etude des performances électrochimiques par cyclage galvanostatique</i>	172
	<i>Résumé . . . . .</i>	177
	<i>Conclusion . . . . .</i>	178
	<b><i>Conclusion générale et perspectives</i></b>	<b>181</b>
	<b><i>Zusammenfassung (Résumé allemand)</i></b>	<b>187</b>
	<b><i>Table des figures</i></b>	<b>193</b>
	<b><i>Liste des tableaux</i></b>	<b>203</b>
	<b><i>Références bibliographiques</i></b>	<b>207</b>

*Le développement récent et l'utilisation croissante de systèmes électroniques miniaturisés ont causé une très forte demande en microsources d'énergie performantes. Cette avancée technologique importante est à l'origine des études entreprises depuis les années 1980 sur les microbatteries au lithium rechargeables. Une microbatterie au lithium est un accumulateur dont les électrodes et l'électrolyte se présentent sous forme de couches minces ; l'épaisseur d'une telle batterie est de l'ordre d'une dizaine de micromètres (sans prendre en compte l'encapsulation nécessaire pour protéger le lithium). Les microbatteries sont élaborées par dépôts successifs du collecteur de courant, de l'électrode positive, de l'électrolyte solide et de l'électrode négative, souvent constituée de lithium métallique.*

*Le principe de fonctionnement de ce nouveau type de batterie est le même que celui des batteries au lithium, qui alimentent aujourd'hui la plupart de nos téléphones et ordinateurs portables. Les applications envisagées des microbatteries sont très variées. A l'heure actuelle, une réelle demande pour ces batteries miniaturisées apparaît, notamment dans le domaine des cartes à puces afin de sécuriser leur utilisation et d'avoir une auto-alimentation de la carte afin de pouvoir lui conférer de nouvelles fonctions [1]. Une autre application « de niche » actuellement à l'étude concerne le domaine biomédical et consiste à associer des microbatteries au lithium à des microélectrodes afin d'assurer un monitoring du nerf cochléaire lors des interventions chirurgicales ORL à la base du crâne de manière à conserver l'intégrité de ce nerf. Il est également envisagé d'associer des microbatteries à des implants médicaux (ou des patches) afin de délivrer de façon contrôlée des médicaments ou bien de les intégrer dans des microdispositifs munis de caméra afin de sonder le corps humain.*

La première microbatterie a été développée en 1983 par K. Kanehori et al. [2]. L'électrode positive était constituée d'une couche mince de  $TiS_2$  ; ce matériau sous forme massive est alors considéré comme l'archétype des matériaux d'électrode positive pour les batteries au lithium. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur les différents composants des microbatteries au lithium, notamment sur l'électrode positive et sur l'électrolyte, afin d'améliorer les performances de ces batteries. Depuis peu, des études ont également été entreprises sur les matériaux d'électrode négative afin de pouvoir remplacer le lithium métallique et ainsi de palier à ses deux problèmes majeurs : une température de fusion relativement basse ( $\approx 181\text{ }^\circ\text{C}$ ) et une grande réactivité vis-à-vis de l'humidité et de l'air.

Dans ce contexte, le groupe Ionique du Solide a réalisé de nombreuses études dans ce domaine portant sur l'élaboration et la caractérisation à la fois de couches minces d'électrodes positive et négative, mais aussi d'électrolyte. Ces études ont conduit au dépôt d'un brevet en 1988 sur des microbatteries du type  $Li / \text{verre à base de borate} / TiO_xS_y$  [3]. L'électrode positive est obtenue par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de  $TiS_2$ . Grâce à un transfert de technologie, ce brevet est actuellement exploité par la société française HEF, basée à St. Etienne. Cette dernière a développé une machine pilote qui est capable de produire environ 300 microbatteries complètes par jour. Il existe également plusieurs petites entreprises américaines (start-up), parfois issues de groupes de recherche académiques, qui semblent être, d'après la publicité séduisante de leur site internet, sur le point de commercialiser les premières microbatteries au lithium.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent donc dans le contexte de ce développement technologique important et ont porté sur la synthèse et la caractérisation de couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé, utilisables comme électrode positive dans des microbatteries au lithium.  $V_2O_5$  et plus généralement les oxydes de métaux de transition à structure lamellaire comme par exemple  $LiCoO_2$  et ses dérivés [4] ou à structure spinelle comme  $LiMn_2O_4$  [5] ont suscité des travaux de recherche intensifs, car ils sont plus prometteurs que les sulfures grâce à une plus grande stabilité chimique, des potentiels plus élevés par rapport au couple redox  $Li/Li^+$  et des capacités en décharge plus grandes.

Plusieurs objectifs ont été définis au début de cette étude. Le premier a été d'élaborer des couches minces de  $V_2O_5$  par pulvérisation cathodique et d'étudier l'influence des conditions de dépôt, notamment de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène, sur les propriétés physico-chimiques des couches minces obtenues. Ensuite, les propriétés

---

électrochimiques des différentes couches minces obtenues ont été analysées afin de pouvoir relier ces dernières aux conditions de dépôt et aux propriétés physico-chimiques, notamment à la structure et à la morphologie des couches minces.

Un deuxième objectif a été de mener une étude systématique par spectroscopie XPS des mécanismes d'oxydo-réduction intervenant lors de l'intercalation et désintercalation du lithium dans les couches minces de  $V_2O_5$  et d'analyser l'interface couche mince/électrolyte liquide.

Un troisième objectif a consisté à élaborer par co-pulvérisation cathodique (en utilisant deux cibles) des couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent ou au fer afin d'améliorer leurs performances électrochimiques et d'analyser l'influence de l'élément dopant sur ces dernières ainsi que sur les propriétés physico-chimiques. Dans le cas de  $V_2O_5$  massif, de nombreuses études ont montré l'influence favorable d'un tel dopage sur les propriétés électrochimiques du matériau [6–9]. Par contre, très peu d'études ont été réalisées sur des couches minces de  $V_2O_5$  dopé. La méthode de co-pulvérisation est actuellement encore peu développée, et un temps considérable a été consacré à l'étude et à l'optimisation des différents paramètres de dépôt.

Ce manuscrit se divise en quatre parties. Le premier chapitre sera consacré au principe de fonctionnement d'une batterie au lithium ainsi qu'aux grandeurs caractéristiques de cette dernière. Après un bref rappel historique, les matériaux utilisés dans les batteries et les microbatteries au lithium seront rappelés. Afin de présenter le contexte bibliographique de cette étude, les états de l'art académique et industriel dans le domaine des microbatteries au lithium seront plus particulièrement détaillés. Ce chapitre décrira également la structure, les méthodes de synthèse et les propriétés électrochimiques de  $V_2O_5$  sous forme massive ou de couches minces.

Le deuxième chapitre présentera les différentes techniques d'élaboration des couches minces par PVD (Physical Vapour Deposition). Nous détaillerons en particulier le principe de la pulvérisation cathodique radio-fréquence à effet magnétron qui a été utilisée pour préparer nos couches minces. Nous rappellerons également les principes de base ainsi que les conditions opératoires des principales techniques utilisées dans ce travail pour caractériser les couches minces et notamment la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS), la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), le cyclage galvanostatique et la voltamétrie cyclique.

Le troisième chapitre portera sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces

de  $V_2O_5$  pur. Il présentera le dispositif de pulvérisation cathodique utilisé pour la synthèse des couches minces ainsi que la caractérisation des propriétés physico-chimiques et électrochimiques de ces dernières afin d'établir une corrélation entre les conditions de dépôt et les propriétés obtenues. Une partie de ce chapitre sera également consacrée à l'analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) du processus d'oxydo-réduction intervenant lors du cyclage des couches minces et à l'étude de l'interface couche mince/électrolyte liquide.

Le quatrième chapitre décrira tout d'abord la machine de co-pulvérisation utilisée pour déposer des couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent ou au fer dans le but d'améliorer les performances électrochimiques des couches minces. Les propriétés physico-chimiques et électrochimiques seront présentées ainsi que l'influence de l'élément dopant sur ces dernières.

Cette thèse a été réalisée en co-tutelle et les travaux présentés dans ce manuscrit sont donc le fruit d'une collaboration entre le département Sciences des Matériaux de l'Université Technologique de Darmstadt (TUD) en Allemagne et le groupe Ionique du Solide, laboratoire commun à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et à l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (ENSCP).

# CHAPITRE I

## Généralités et contexte bibliographique

*Ce chapitre présente quelques généralités sur les batteries et microbatteries au lithium ainsi que le contexte bibliographique de cette étude. Dans un premier temps, le principe de fonctionnement d'une batterie au lithium, les grandeurs caractéristiques permettant d'évaluer ses performances électrochimiques ainsi que les matériaux utilisés sont rappelés. Dans un second temps, nous nous focalisons sur les microbatteries au lithium et nous rappelons les différents matériaux utilisés dans ces dernières puis nous dressons un état de l'art académique et industriel. Les couches minces de  $V_2O_5$  faisant l'objet de cette étude, la dernière partie est consacrée à ce matériau sous forme massive ou de couche mince. Les propriétés structurales ainsi que la synthèse à l'état massif ou en couche mince et ses propriétés électrochimiques en tant que matériau d'électrode positive sont détaillées.*

### Sommaire

<b>I.1</b>	<b>Les batteries au lithium</b>	<b>6</b>
<b>I.2</b>	<b>Les microbatteries au lithium</b>	<b>17</b>
<b>I.3</b>	<b><math>V_2O_5</math> et son intérêt pour une utilisation en tant qu'électrode positive</b>	<b>24</b>



## I.1 Les batteries au lithium

### I.1.1 Principe de fonctionnement

*Un générateur électrochimique est un système constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte, ce dernier étant un conducteur ionique et un isolant électronique. Le principe de fonctionnement de ce générateur est basé sur la conversion d'une énergie chimique résultant des réactions d'oxydo-réduction en énergie électrique. Si le système est rechargeable, c'est-à-dire que les réactions d'oxydo-réduction sont réversibles, il est appelé générateur secondaire ou bien accumulateur, dans le cas contraire il est dit générateur primaire ou pile. Une batterie est constituée d'un ensemble de plusieurs accumulateurs, mais par abus de langage, le terme « batterie » est souvent utilisé pour désigner un accumulateur.*

*La Figure I.1 présente le principe de fonctionnement d'une batterie au lithium. L'électrode négative est constituée de lithium métallique et l'électrode positive d'un matériau hôte capable d'intercaler des ions  $\text{Li}^+$ . Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte liquide ou solide. Lors de la décharge, l'électrode négative est le siège d'une réaction d'oxydation conduisant à une libération d'électrons et d'ions  $\text{Li}^+$ . Ces électrons, qui sont acheminés par l'intermédiaire d'un collecteur de courant, traversent le circuit extérieur (en créant ainsi le courant électrique utilisable) et s'insèrent dans le matériau hôte de l'électrode positive, tandis que les ions  $\text{Li}^+$  traversent l'électrolyte afin de s'intercaler dans le matériau hôte. L'électrode positive subit ainsi une réaction de réduction provoquée par l'intercalation simultanée des électrons et des ions  $\text{Li}^+$ . Lors de la charge, le phénomène inverse se produit, conduisant à une oxydation du métal de transition constituant l'électrode positive et à une réduction de l'électrode négative. Si ces réactions d'oxydo-réduction sont parfaitement réversibles, le système revient à l'état initial.*

*Néanmoins, les batteries utilisant une électrode constituée de lithium métallique posent des problèmes de sécurité liés à la forte réactivité de ce dernier vis-à-vis de l'humidité. Son utilisation ne peut donc être envisagée qu'en présence d'un électrolyte non aqueux. De plus, lorsque le lithium est associé à un électrolyte liquide, il a tendance au fur et à mesure des cycles décharge/charge à former des dendrites qui finissent par induire un court-circuit à l'intérieur de la batterie. Dans les années 90, une solution a été proposée consistant à*

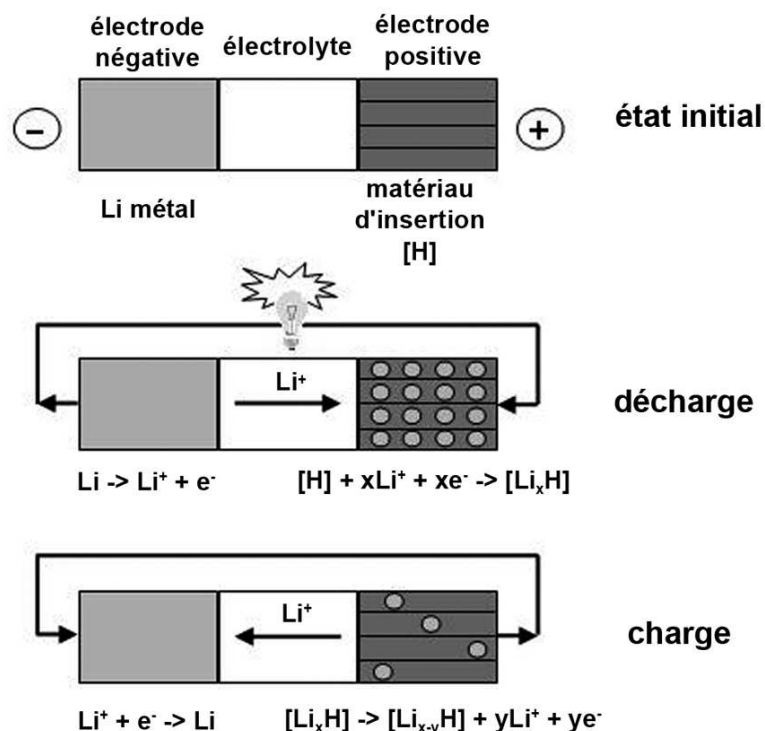


Fig. I.1 – Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium.

remplacer le lithium métallique par un composé capable d'intercaler réversiblement des ions  $\text{Li}^+$ , ce qui a conduit aux batteries lithium-ion aussi appelées batteries « rocking-chair ».

### I.1.2 Grandeurs caractéristiques d'un générateur électrochimique

Les performances d'un générateur électrochimique sont caractérisées par sa capacité  $Q$ , son énergie  $W$  et sa puissance  $P$ , qui peuvent être rapportées soit à la masse du matériau actif, soit à sa surface ou à son volume. La capacité des couches minces étudiées dans ce travail sera rapportée à leur masse (capacité massique exprimée en  $\text{mAh/g}$ ). Du point de vue de l'application, la durée de vie en cyclage d'un générateur électrochimique est également une grandeur importante. Elle se définit par le nombre de cycles décharge/charge pour lequel la capacité reste supérieure à la moitié de la valeur initiale. Elle est fortement liée à la réversibilité de la réaction d'intercalation et donc aux processus d'oxydo-réduction.

#### Capacité

La capacité d'un générateur électrochimique représente la quantité d'électricité fournie, elle est donnée par l'équation de Faraday :

$$Q = \int_0^t I \cdot dt \quad (\text{I.1})$$

où

$I [A]$  est le courant qui traverse le générateur.

$t [h]$  est la durée du passage du courant.

L'unité de la capacité est  $Ah$ , mais elle peut également être exprimée en capacité massique, en capacité surfacique ou en capacité volumique.

A partir de l'équation de Faraday il est possible de calculer le nombre de moles d'électrons  $\Delta x$  insérés par unité formulaire dans le matériau hôte, qui est souvent assimilé au nombre d'ions  $Li^+$  insérés par mole de matériau actif :

$$Q = \frac{I \cdot t}{m} = \frac{\Delta x \cdot F}{3600 \cdot M} \iff \Delta x = \frac{Q \cdot 3600 \cdot M}{F} \quad (\text{I.2})$$

où

$m[g]$  est la masse active du matériau hôte.

$M[g/mol]$  est la masse molaire du matériau actif.

$\Delta x$  est le nombre d'électrons insérés par mole de matériau actif.

$F$  est la constante de Faraday. Elle est égale à  $96500 C$ .

## Energie

L'énergie d'un générateur électrochimique est donnée par la relation suivante :

$$W = \int_0^t U \cdot I \cdot dt \quad (\text{I.3})$$

où

$U[V]$  est le potentiel du générateur par rapport au potentiel du couple redox  $Li/Li^+$  (dans la suite de ce manuscrit, la notation  $V/Li$  sera utilisée).

$I[A]$  est le courant qui traverse le générateur.

$t[h]$  est la durée du passage du courant.

L'énergie d'un générateur est exprimée en  $Wh$ .

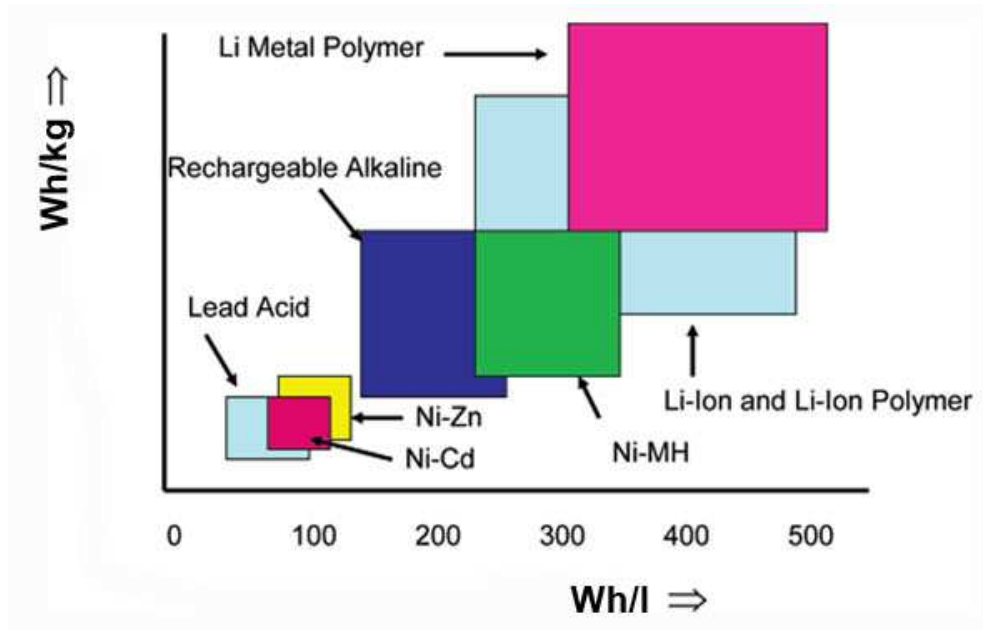


Fig. I.2 – Capacité de stockage de l'énergie pour différents types de batteries.

### Puissance

La puissance d'un générateur électrochimique est définie comme étant l'énergie fournie par unité de temps et s'exprime par la relation suivante :

$$P = \int_0^t \frac{U \cdot I}{t} \cdot dt \quad (\text{I.4})$$

La Figure I.2 représente de manière schématique l'aptitude à stocker de l'énergie pour les différents types de batteries disponibles commercialement. De par leur faible masse, les batteries au lithium et lithium-ion sont particulièrement intéressantes puisqu'elles présentent des énergies massiques élevées.

### I.1.3 Les matériaux utilisés dans les batteries au lithium et lithium-ion

Le lithium est souvent utilisé dans les batteries car ce métal alcalin présente de nombreux avantages. Tout d'abord, le lithium est le métal le plus réducteur ( $E^\circ_{Li/Li^+} = -3.04 \text{ V}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH)). De plus, il est très léger ( $M = 6.94 \text{ g/mol}$ ) conduisant à une capacité massique très élevée.

Le lithium fut utilisé pour la première fois en tant qu'électrode négative au début des années 70, à la suite de la découverte de l'intercalation réversible de certains métaux al-

calins dans les dichalcogénures de métaux de transition tels que  $TaS_2$  ou  $TiS_2$ . Ce dernier a été utilisé comme électrode positive dans une batterie au lithium, développée et commercialisée par Exxon à partir de 1972 [10]. Cependant, ce système se montra par la suite peu viable en raison de la forte réactivité chimique du lithium vis-à-vis de l'électrolyte, conduisant à des phénomènes de croissance dendritique lors des cycles décharge/charge répétés et ainsi à des court-circuits au sein de la batterie.

Au début des années 80, des études menées sur les oxydes de métaux de transition, notamment chez Bell Laboratories, ont mis en évidence des capacités et des potentiels plus élevés par rapport à ceux des dichalcogénures. Dans ce contexte, J. Goodenough et al. ont proposé des matériaux à structure lamellaire de type  $Li_xMO_2$  ( $M = Co, Ni$  ou  $Mn$ ) [11].

Afin de s'affranchir des problèmes de sécurité induits par l'utilisation du lithium métallique, deux solutions ont été proposées. La première consistait à remplacer le lithium par des alliages tels que  $LiAl$ . Néanmoins, comme ce type de matériau subit de grands changements de volume lors de l'intercalation/désintercalation des ions  $Li^+$ , la durée de vie de ces électrodes est très limitée. Une deuxième solution a consisté à remplacer le lithium par un matériau d'insertion, tel qu'un composé d'insertion du carbone, conduisant donc à des batteries dites batteries lithium-ion ou « rocking-chair ». La première batterie de ce type a été commercialisée en 1991 par Sony, utilisant du graphite comme électrode négative et  $LiCoO_2$  comme électrode positive. Aujourd'hui, ce dernier constitue toujours l'électrode positive de la plupart des batteries lithium-ion alimentant nos ordinateurs et téléphones portables [12, 13].

Après ce bref rappel historique non exhaustif du développement des batteries au lithium et lithium-ion, les paragraphes suivants sont consacrés aux différents matériaux utilisés comme électrode positive et négative ainsi qu'aux électrolytes employés dans ces batteries.

### I.1.3.1 Les matériaux d'électrode positive

Afin de pouvoir être utilisé dans des batteries au lithium, le matériau d'électrode positive doit respecter un certain nombre de critères :

- une bonne conductivité ionique permettant la diffusion des ions  $Li^+$  de la surface vers l'intérieur du matériau,
- une bonne conductivité électronique,
- une capacité massique élevée,
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte,
- un potentiel standard élevé par rapport à celui du couple redox  $Li/Li^+$ ,

- peu de modifications structurales lors de l'intercalation et désintercalation du lithium, conduisant à une bonne réversibilité de la réaction d'intercalation.

Selon le type de batterie (batterie au lithium métal ou batterie lithium-ion), les matériaux utilisés comme électrode positive sont différents. Dans le cas des batteries lithium-ion, l'électrode négative est souvent constituée par du carbone et ne contient donc pas de lithium. Par conséquent, le matériau d'électrode positive doit être la source d'ions  $\text{Li}^+$ , comme par exemple  $\text{LiCoO}_2$ . Dans le cas des batteries au lithium métal, l'électrode négative est constituée de lithium métallique et le matériau d'électrode positive peut donc être un composé ne contenant pas de lithium, tel que par exemple  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

### **Les dichalcogénures de métaux de transition**

Comme nous l'avons rappelé précédemment, les premiers matériaux étudiés comme électrode positive ont été des matériaux lamellaires de type dichalcogénures de métaux de transition des groupes IVB, VB et VIB. Parmi ces matériaux,  $\text{TiS}_2$  est apparu comme le candidat le plus prometteur car c'est le composé le plus léger et le moins coûteux parmi les dichalcogénures de métaux de transition. Ce matériau a été beaucoup étudié par M. S. Whittingham chez Exxon dans les années 70 [10].

### **Les oxydes de métaux de transition à structure lamellaire**

Parmi les oxydes de métaux de transition, deux ont été principalement étudiés comme matériau d'électrode positive dans des batteries au lithium métal. Il s'agit des oxydes de vanadium ou de manganèse fonctionnant à un potentiel d'environ 3 V/Li.

Les oxydes de vanadium sont en général faciles à préparer et possèdent des capacités réversibles élevées, dues à la possible réduction des ions vanadium jusqu'au degré d'oxydation +III, permettant ainsi l'intercalation de plus d'un ion  $\text{Li}^+$  par atome de vanadium. Parmi les oxydes de vanadium les plus étudiés figurent  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  [14, 15],  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  [16, 17] ainsi que  $\text{V}_2\text{O}_5$  et ses dérivés [9, 18–20]. Les capacités réversibles de ces composés varient de 180 à 360 mAh/g.

Les oxydes de manganèse à structure lamellaire de type  $\text{MnO}_2$  ont été très étudiés car ils sont peu coûteux et moins toxiques que les oxydes de vanadium [13, 21]. Néanmoins ils sont moins performants en cyclage et possèdent des capacités moins élevées de l'ordre de 150 à 180 mAh/g, correspondant à l'intercalation de 0.5 à 0.6 ions  $\text{Li}^+$  par atome de

manganèse.

*Les matériaux à structure lamellaire les plus étudiés à l'heure actuelle pour une application dans les batteries lithium-ion sont  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  et leurs dérivés. Ces matériaux fonctionnent à un potentiel élevé d'environ 4 V/Li [4, 13].*

*$\text{LiCoO}_2$  est le matériau le plus utilisé dans les batteries lithium-ion qui alimentent actuellement la plupart de nos ordinateurs et téléphones portables. Ce matériau a été proposé la première fois par J. Goodenough et al. en 1980 [11] et fait encore à l'heure actuelle l'objet de nombreuses études [22, 23]. Sa capacité est de l'ordre de 140 mAh/g et il présente une très bonne tenue en cyclage. Le gisement du cobalt sur la terre étant limité, le prix de cet élément est très élevé. De nombreux travaux de recherche visent donc actuellement à remplacer  $\text{LiCoO}_2$  par d'autres matériaux aussi performants, mais moins coûteux.*

*Un des candidats possibles est le composé isostructural de  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , qui est tout aussi performant mais moins cher. Cependant, à l'état délithié, ce matériau subit une décomposition exothermique à 200 °C, ce qui peut poser des problèmes de sécurité pour la batterie. Afin de contourner ces derniers, de nombreuses études sont actuellement menées sur des composés substitués de type  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  [24] et  $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  [25].*

### **Les oxydes de métaux de transition à structure spinelle**

*Le spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est un matériau peu cher et non toxique. Sa capacité est de l'ordre de 120 mAh/g, donc plus faible que celles des oxydes lamellaires, et sa tenue en cyclage est également moins bonne [5]. Néanmoins, de nombreux travaux de recherche sont menés afin d'améliorer les performances électrochimiques de ce matériau, par exemple par une substitution partielle de Mn par Co ou Cr [26, 27].  $\text{LiNiVO}_4$  est un autre type de spinelle étudié. Ce dernier possède un potentiel élevé de 5 V/Li et présente des capacités de l'ordre de 100 mAh/g [28].*

### **Les oxydes de métaux de transition à polyanions**

*Les phosphates de métaux de transition sont étudiés depuis environ 20 ans, et la découverte du transport ionique dans une famille de matériau appelée NASICON (Na super-ionic conductors) a rendu ce type de matériau intéressant pour une utilisation comme électrode positive dans des batteries au lithium. Parmi ces matériaux, les composés de type olivine se sont montrés particulièrement prometteurs [29]. Ils sont construits*

à partir de polyèdres ( $MO_6$ ), où  $M$  est le métal de transition, et de tétraédres ( $XO_4$ )<sup>m-</sup> avec  $X = P, S, V, As, Mo$  ou  $W$ ). Dans ce contexte,  $LiFePO_4$  semble être un matériau intéressant car peu cher et non toxique. Il présente une capacité de l'ordre de 170 mAh/g et fonctionne à un potentiel moyen de 3.4 V/Li. La conductivité électronique de ce type de matériau étant limitée, un revêtement avec du carbone et/ou une réduction de la taille des grains est nécessaire afin de s'approcher de la capacité théorique [30].

### I.1.3.2 Les matériaux d'électrode négative

*Les critères définissant une bonne électrode négative sont les suivants :*

- une grande capacité réversible à bas potentiel,
- une faible chute de la capacité après la recharge,
- une capacité massique élevée,
- une bonne cyclabilité,
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte,
- une bonne conductivité électronique et ionique.

#### ***Le lithium métallique***

Comme nous l'avons vu précédemment, le lithium présente de nombreux avantages pour une utilisation comme électrode négative. Ce métal alcalin est en effet très léger, conduisant à une capacité massique très élevée de l'ordre de 3870 mAh/g. De plus, c'est le métal le plus réducteur avec un potentiel standard de -3.04 V (à 25 °C) par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène (ENH). Ceci permet de l'associer à de nombreux matériaux d'électrode positive afin d'avoir des batteries au lithium ayant une différence de potentiel comprise entre 2.5 et 5 V selon le matériau d'électrode positive choisi.

Cependant, le lithium possède quelques inconvénients, rendant difficile son utilisation dans une batterie commerciale, notamment sa forte réactivité chimique vis-à-vis de l'air et de l'humidité et la formation de dendrites lors des cycles répétés décharge/charge effectués en électrolyte liquide.

C'est pourquoi depuis une vingtaine d'années, les recherches se sont orientées vers d'autres matériaux intercalant réversiblement les ions lithium utilisables dans des batteries commerciales. Nous pouvons citer entre autres :



### **Les composés d'insertion carbonés**

*A l'heure actuelle, les composés d'insertion du carbone constituent les électrodes négatives les plus utilisées dans les batteries commerciales lithium-ion. Ceci est dû aux avantages que présente le carbone en tant qu'électrode négative, notamment son bas potentiel standard de l'ordre de 0.2 V/Li et sa bonne stabilité structurale lors de l'intercalation et désintercalation des ions  $Li^+$ , qui se traduit par une bonne stabilité en cyclage. Les composés les plus performants sont le graphite, les carbones hydrogénés et les carbones durs (non-graphitisables), qui se distinguent par leurs modes d'intercalation du lithium (intercalation réversible du lithium, adsorption du lithium par des atomes d'hydrogène ou adsorption des ions lithium dans les nanopores). Les capacités de ces matériaux carbonés sont de l'ordre de 340 à 380 mAh/g. Actuellement, les études menées sur les composés d'insertion du carbone visent une amélioration de leurs performances électrochimiques soit par des moyens chimiques comme des procédés pyrolytiques, soit par des moyens physiques comme le broyage mécanique [12, 31].*

### **Les alliages de lithium**

*Depuis les années 80, de nombreux travaux de recherche sont également consacrés à l'étude des alliages formés par le lithium avec certains éléments comme par exemple le silicium [32], l'aluminium [33, 34], l'étain [35] ou l'antimoine [35]. Ils fonctionnent à des potentiel de 0.15 à 0.9 V/Li et possèdent des capacités massiques comprises entre 300 et 2000 mAh/g. Cependant, ces composés présentent une très mauvaise tenue en cyclage lors des décharges effectuées à des profondeurs importantes, due à une forte variation volumique lors du cyclage, allant jusqu'à 200 % dans certains cas, ce qui provoquent des fissures dans le matériau. Afin de s'affranchir de ce problème, deux solutions ont été proposées : soit on utilise une matrice électrochimiquement inactive qui compense les expansions volumiques du matériau, ou bien on utilise des nanoparticules, ce qui rend négligeable les variations de volume par rapport à la taille des particules.*

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

*En 1996, la société japonaise Fujifilm Celltech Co., Ltd. a annoncé la commercialisation sous le nom de STALION d'une batterie lithium-ion utilisant un oxyde composite à base d'étain amorphe comme électrode négative [36]. Ce matériau fonctionne à un potentiel de l'ordre de 0.5 V/Li et possède une capacité massique d'environ 600 mAh/g, deux fois plus élevée que celle du graphite. L'intercalation du lithium dans ce matériau se*

déroule en deux étapes. Tout d'abord, il s'agit d'une décomposition irréversible de l'oxyde d'étain afin de former du  $\text{Li}_2\text{O}$  et de l'étain métallique. Ensuite, le lithium forme d'une manière réversible un alliage avec l'étain métallique, conduisant à des nanodomains de  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  repartis dans la matrice de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Cette annonce a suscité un intérêt considérable pour de nouveaux oxydes à base d'étain, comme par exemple  $\text{SnO}$  [37],  $\text{SnO}_2$  [38] ou encore  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$  [39].

### **Les oxydes de métaux de transition**

Récemment, divers oxydes de métaux de transition de type  $\text{MO}$  ( $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$ , etc.) ont été étudiés en vue d'une utilisation en tant qu'électrode négative [40, 41]. Ces oxydes sont caractérisés par une capacité massique de l'ordre de 700 mAh/g et une très bonne tenue en cyclage. Le mécanisme de l'intercalation du lithium diffère du mécanisme d'intercalation classique et ressemble à celui mis en évidence dans le cas des oxydes à base d'étain. En effet, il s'agit de la réduction du cation jusqu'à l'état métallique et de la formation simultanée de  $\text{Li}_2\text{O}$  lors de la décharge, les nanoparticules métalliques étant dispersées dans la matrice formée par  $\text{Li}_2\text{O}$ . Par la suite et contrairement aux oxydes à base d'étain, le lithium ne forme pas d'alliage avec le métal. Lors de la charge suivante, les nanoparticules métalliques sont réoxydées, cela s'accompagne de la décomposition de la matrice de  $\text{Li}_2\text{O}$ . De nombreux oxydes à base de titane comme par exemple  $\text{TiO}_2$  [42],  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  [43] et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [44] intercalent également de manière réversible du lithium. Ils fonctionnent à des potentiels relativement élevés d'environ 1.5 V/Li et possèdent des capacités massiques de l'ordre de 100 à 200 mAh/g, qui sont faibles par rapport aux autres matériaux étudiés. Des oxydes mixtes de vanadium amorphes comme  $\text{Li}_x\text{MVO}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cd}$  ou  $\text{Zn}$ ) [45],  $\text{MV}_2\text{O}_{6+\delta}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$  ou  $\text{Co}$ ) [46] ou  $\text{MVO}_4$  ( $M = \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$  ou  $\text{Y}$ ) [47] présentent également des propriétés intéressantes pour une application en tant qu'électrode négative. Fonctionnant dans une gamme de potentiel de 3 à 0.02 V/Li, certains peuvent intercaler environ 7 à 8 ions  $\text{Li}^+$  par élément de transition et possèdent ainsi des capacités massiques élevées supérieures à 800 mAh/g. Les candidats les plus prometteurs sont notamment  $\text{MnV}_2\text{O}_{6.96}$ ,  $\text{InVO}_4$ ,  $\text{FeVO}_4$  et  $\text{LiNiVO}_4$ .

#### **I.1.3.3 Les électrolytes**

Le rôle de l'électrolyte dans une batterie au lithium est d'assurer le transport des ions lithium entre l'électrode négative et l'électrode positive. Il doit ainsi respecter un certain nombre de critères :

- une conductivité ionique élevée et une conductivité électronique faible afin d'assurer le transport ionique et de limiter les phénomènes d'auto-décharge,
- une grande inertie chimique vis-à-vis des composants de la batterie, notamment les électrodes et les séparateurs,
- une large fenêtre de potentiel de stabilité électrochimique afin d'éviter toute décomposition de l'électrolyte lors de l'utilisation de la batterie,
- une large fenêtre de stabilité thermique permettant l'utilisation de la batterie à des températures variées.

La stabilité électrochimique de l'électrolyte est primordiale pour son application dans une batterie au lithium dans une large gamme de potentiel car les matériaux d'électrode négative sont fortement réducteurs et ceux de l'électrode positive fortement oxydants. Dans le cas des électrolytes liquides, une décomposition partielle de ces derniers à la surface électrolyte/électrode négative se produit au premier cycle, conduisant ainsi à la formation d'une couche de passivation aussi appelée Solid Electrolyte Interface (SEI). Cette dernière a été mise en évidence notamment pour le lithium métallique [48] et les composés carbonés [49]. Une fois cette couche de passivation protectrice formée, toute décomposition ultérieure de l'électrolyte est évitée. Récemment, des études ont également mis en évidence la formation d'une telle couche de passivation à l'interface électrode positive/électrolyte liquide.

Les électrolytes utilisés dans les batteries au lithium sont soit des électrolytes liquides non aqueux, soit des électrolytes polymères.

### **Les électrolytes liquides [50]**

A l'heure actuelle, la plupart des batteries au lithium utilise des électrolytes liquides non aqueux. Ces derniers sont en général constitués d'un sel de lithium dissout dans un ou plusieurs solvants organiques. Les solvants organiques les plus utilisés sont des carbonates comme le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC), l'éthyl-méthyl carbonate (EMC) et le propyl-méthyl carbonate (PMC). Les sels de lithium les plus connus sont  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  et  $\text{LiPF}_6$ . Ce dernier est le plus utilisé actuellement, alors que  $\text{LiBF}_4$  présente de bonnes performances à des températures de l'ordre de 50 °C.

Néanmoins, les batteries à base d'électrolyte liquide subissent une perte irréversible de capacité au premier cycle, due à la formation de la SEI, et sont instables à des températures élevées. Afin de s'affranchir de ces problèmes et d'améliorer les performances

des électrolytes liquides, il a été proposé d'utiliser des additifs tels que le carbonate de vinylène (VC) [51].

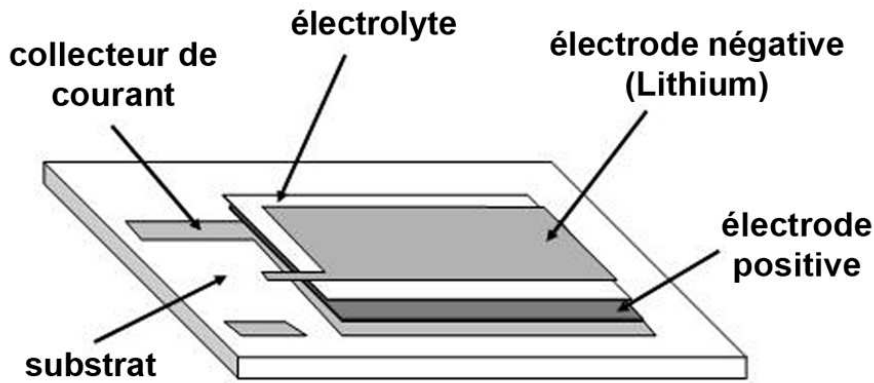
### **Les électrolytes polymères [50]**

Les électrolytes polymères sont constitués d'un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$  ou  $\text{LiClO}_4$ ), incorporé dans une matrice polymère comme par exemple le polyacétonitrile (PAN). La conductivité ionique de ces polymères est de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-3}$  S/cm, mais pour atteindre cette dernière, la batterie doit fonctionner à une température minimale de l'ordre de 60 °C.

## **I.2 Les microbatteries au lithium**

Les dimensions des batteries au lithium présentées dans le paragraphe précédent sont imposées par les méthodes de préparation des matériaux massifs et le procédé de fabrication de la batterie elle-même. Elles peuvent être réduites au maximum jusqu'à une taille de l'ordre du millimètre dans le cas des piles bouton. Cependant, depuis ces deux dernières décennies l'utilisation croissante de systèmes électroniques miniaturisés a suscité une très forte demande en nouveaux systèmes électrochimiques rechargeables possédant une masse et un encombrement réduits. Ceci est à l'origine du développement des microbatteries au lithium tout solide, dont les électrodes et l'électrolyte solide sont déposés sous forme de couches minces avec des épaisseurs de l'ordre du micromètre, l'épaisseur totale avoisinant 10 à 20  $\mu\text{m}$  (en l'absence d'encapsulation). Les applications envisagées des microbatteries au lithium sont nombreuses et concernent notamment le domaine des cartes à puce afin de pouvoir sécuriser les transactions ou encore le secteur des systèmes de micro-électromécanique (MEMS). En 2001, le marché global des MEMS avoisinait les 14 milliards de dollars [52]. Dans le domaine biomédical, l'intégration des microbatteries à des dispositifs médicaux implantables permettra d'assurer un monitoring lors d'interventions chirurgicales, de délivrer des médicaments ou de sonder l'intérieur du corps humain (artères,...) à l'aide de dispositifs comportant une microcaméra. De plus, il est envisagé d'équiper des détecteurs d'agents chimiques et biologiques avec une microbatterie.

Les microbatteries au lithium sont préparées par dépôts successifs d'un collecteur de courant, de l'électrode positive, de l'électrolyte et de l'électrode négative. Ensuite intervient une encapsulation de la batterie afin de la protéger vis-à-vis de l'humidité. Le schéma d'une telle microbatterie au lithium est représenté sur la Figure I.3. Le dépôt des couches



**Fig. I.3** – Schéma d'une microbatterie au lithium représentant l'empilement des différentes couches minces.

minces fait appel à des techniques de CVD (dépôt chimique en phase vapeur) ou de PVD (dépôt physique en phase vapeur). A l'heure actuelle, la technique de pulvérisation cathodique est la plus utilisée, de même que l'évaporation thermique pour le dépôt du lithium. Ces techniques facilitent l'intégration des microbatteries dans des microsystèmes car elles sont couramment utilisées dans le domaine de la microélectronique. Le principe de la pulvérisation cathodique, qui a été utilisée dans ce travail pour la synthèse des couches minces étudiées, sera détaillé au chapitre II.

Malgré l'intérêt porté par de nombreux groupes de recherche industriels et académiques à ce type de batterie, aucune microbatterie au lithium n'est commercialisée à ce jour. C'est pourquoi, à l'heure actuelle des travaux de recherche intensifs sont poursuivis afin d'améliorer les différentes couches minces constituant les microbatteries.

## I.2.1 Les matériaux utilisés dans les microbatteries au lithium

### I.2.1.1 Les matériaux d'électrode positive

La plupart des couches minces étudiées comme matériau d'électrode positive dérivent de matériaux massifs déjà reconnus pour leurs bonnes performances électrochimiques.  $TiS_2$  fut le premier matériau utilisé dans une microbatterie au lithium [53]. Par ailleurs, dans les années 1980, notre groupe de recherche a développé une microbatterie au lithium tout solide qui utilisait du  $TiS_2$  (en fait un oxysulfure de titane) comme électrode positive. Ceci a conduit au dépôt d'un brevet en 1988 qui est actuellement exploité par la société française HEF [3, 54]. Les oxydes de métaux de transition tels que  $LiCoO_2$  [55–57],  $LiMn_2O_4$  [55, 58]

et  $V_2O_5$  [58, 59] ont ensuite été étudiés comme matériaux d'électrode positive. Depuis peu, les travaux de recherche s'orientent également vers l'étude de couches minces à base de composés de type olivine. Il s'agit de couches minces de  $LiFePO_4$  [60] ou  $LiCoPO_4$  [61] qui fonctionnent à des potentiels relativement élevés de l'ordre de 5 V. Néanmoins, ces matériaux possèdent une faible conductivité électronique, ce qui nécessite l'ajout de carbone dans la couche pour obtenir de bonnes performances électrochimiques.

### I.2.1.2 Les matériaux d'électrode négative

Le lithium métallique est à l'heure actuelle le matériau le plus utilisé en tant qu'électrode négative dans les microbatteries au lithium en raison de ses multiples avantages rappelés dans la partie I.1.3.2. Néanmoins, afin de s'affranchir de ses inconvénients (forte réactivité chimique vis-à-vis de l'eau et de l'air, température de fusion basse d'environ 181 °C qui le rend incompatible avec certains procédés utilisés en microélectronique), les travaux de recherche s'orientent actuellement vers d'autres matériaux d'électrode négative pour remplacer le lithium métallique. Ainsi des couches dérivées de matériaux massifs, déjà utilisés comme électrode négative dans des batteries lithium-ion, ont été étudiées comme par exemple les oxydes d'étain [62–64]. Récemment, notre groupe de recherche a préparé des couches minces de type  $LiNiVO_4$  avec une capacité de l'ordre de 1100 mAh/g [65]. D'autres travaux de recherche se sont orientés sur des couches minces à base de silicium présentant une morphologie colonnaire et des capacités élevées, supérieures à 500 mAh/g [66–71].

Tous ces matériaux ont pour avantage de pouvoir être déposés par pulvérisation cathodique, ce qui n'est pas le cas du lithium métallique qui doit être déposé par évaporation thermique.

### I.2.1.3 Les électrolytes

Les électrolytes utilisés dans les microbatteries au lithium sont, contrairement aux batteries massives, des électrolytes dits « solides » déposés sous forme de couches minces. Ce sont principalement des matériaux inorganiques comme des verres à base d'oxydes, préparés par pulvérisation cathodique. L'électrolyte est le composant le plus critique dans une microbatterie au lithium car il doit idéalement posséder une conductivité ionique de l'ordre d'au moins  $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm à température ambiante et être chimiquement et électrochimiquement stable vis-à-vis des matériaux d'électrodes négative et positive, jusqu'à des potentiels de l'ordre de 5 V/Li. La conductivité ionique des électrolytes solides

est inférieure à celle d'un électrolyte liquide (environ  $1 \cdot 10^{-2}$  S/cm à température ambiante), mais cette faible valeur est compensée par la faible épaisseur de la couche mince d'électrolyte.

Les meilleures conductivités ioniques ont été obtenues avec des couches minces de verres sulfures comme par exemple dans le système  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$  avec une conductivité ionique d'environ  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm [72]. Cependant, ces matériaux sont très hygroscopiques et donc difficiles à manipuler. A l'heure actuelle, l'électrolyte le plus utilisé dans les microbatteries au lithium est un phosphate de lithium appelé LiPON de composition  $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$  qui possède une conductivité ionique de l'ordre de  $3.3 \cdot 10^{-6}$  S/cm [73]. Récemment, des résultats prometteurs ont également été obtenus dans notre groupe de recherche dans le système  $(1-x)\text{LiBO}_2\text{-}x\text{Li}_2\text{SO}_4$  avec un borate appelé LiBSO ayant une conductivité ionique de l'ordre de  $2.5 \cdot 10^{-6}$  S/cm [74] et avec un nouvel électrolyte à base de sulfure appelé LiSON de composition  $\text{Li}_{0.29}\text{S}_{0.28}\text{O}_{0.35}\text{N}_{0.09}$ , possédant une conductivité ionique élevée de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5}$  S/cm [75], un ordre de grandeur supérieur au LiPON.

## I.2.2 Etat de l'art académique et industriel

Depuis la première réalisation d'une microbatterie au lithium par K. Kanehori et al. en 1983 [2], de nombreux groupes de recherche académiques et industriels ont mené des études sur les microbatteries complètes ou ses composants (électrode ou électrolyte). Cette partie du manuscrit a pour but de donner un bref rappel quasi-exhaustif des différents groupes travaillant sur les microbatteries au lithium.

### **Le groupe Ionique du Solide, ICMCB-ENSCP, France**

Depuis les années 1980, le groupe Ionique du Solide travaille sur les différents matériaux d'électrodes et d'électrolyte ainsi que sur les microbatteries complètes. Ceci a conduit en 1988 au dépôt d'un brevet, actuellement exploité par la société HEF [3, 54]. L'électrode positive est constituée d'un oxysulfure de titane  $\text{TiO}_y\text{S}_z$ , déposé par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de  $\text{TiS}_2$ . L'électrolyte est un verre à base de borate de composition  $(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.38}(\text{Li}_2\text{O})_{0.31}(\text{Li}_2\text{SO}_4)_{0.31}$  ayant une conductivité ionique d'environ  $1 \cdot 10^{-7}$  S/cm à température ambiante. L'électrode négative est du lithium métallique. La capacité de ces microbatteries atteint les 130 à 200  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$  lorsqu'elles sont cyclées entre 2.8 et 1.6 V/Li. Actuellement, le groupe continue à travailler sur les différents matériaux d'électrodes positive et négative et sur les électrolytes solides [65, 74–77].

site web : [www.icmcb.u-bordeaux.fr](http://www.icmcb.u-bordeaux.fr)

**HEF, St. Etienne, France**

HEF représente la seule société européenne proposant des prototypes avancés de microbatteries au lithium tout solide. Elle exploite le brevet déposé par le groupe Ionique du Solide et a transféré la technologie du laboratoire au stade pré-industriel en développant une machine pilote. Cette dernière est capable de fabriquer environ 300 microbatteries au lithium par jour.

site web : [www.hef.fr](http://www.hef.fr)

**Eveready Battery Company, Ohio, Etats-Unis**

Dans les années 1990, ce groupe de recherche de S. D. Jones et J. R. Akridge était très actif dans le domaine des microbatteries au lithium. Il a développé une microbatterie en utilisant  $TiS_2$  comme électrode positive et du lithium métallique comme électrode négative. L'électrolyte solide est un dérivé du système  $6LiI-4Li_3PO_4-P_2S_5$  ayant une conductivité ionique de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5}$  S/cm lorsque les microbatteries sont cyclées entre 2.8 et 1.4 V/Li. La capacité de ces microbatteries avoisine les 200  $\mu Ah/mg$ . Cette microbatterie n'a jamais été commercialisée, et l'activité de recherche de ce groupe dans le domaine des microbatteries semble actuellement en stagnation.

site web : [www.eveready.com](http://www.eveready.com)

**Oak Ridge Micro-Energy, Tennessee et Utah, Etats-Unis**

Cette entreprise a été créée par J. B. Bates et exploite les licences des brevets déposés par ce dernier et son équipe du laboratoire Oak Ridge National Laboratory. Il s'agit des microbatteries au lithium, mais aussi des microbatteries lithium-ion. Les microbatteries au lithium utilisent du  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O_4$  ou  $V_2O_5$  amorphe comme électrode positive, du lithium métallique comme électrode négative et du LiPON comme électrolyte solide (rappelons d'ailleurs que ce dernier fut découvert par J. B. Bates et son équipe en 1992). Dans le cas des batteries lithium-ion, l'électrode positive est constituée de  $LiCoO_2$  et le lithium métallique est remplacé par  $Sn_3N_4$  ou  $Zn_3N_2$  ou encore par une couche mince métallique comme par exemple du cuivre, sur laquelle le lithium est déposé lors de la charge initiale, formant ainsi l'électrode négative « in-situ ». Ces microbatteries sont cyclées entre 4.2 et 3.0 V/Li et possèdent des capacités de l'ordre de 100  $\mu Ah/cm^2$ .

site web : [www.oakridgemicro.com](http://www.oakridgemicro.com)



### ***Excellatron, Atlanta, Etats-Unis***

*Cette entreprise semble être très avancée vers une commercialisation des microbatteries au lithium. Ses travaux s'appuient sur les études de J. B. Bates et son équipe. Elle propose des microbatteries au lithium et lithium-ion, utilisant du  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou  $\text{V}_2\text{O}_5$  amorphe comme électrode positive et du LiPON comme électrolyte. L'électrode négative est constituée soit par du lithium métallique, soit par du  $\text{Sn}_3\text{N}_4$ . En utilisant du  $\text{LiCoO}_2$  comme électrode positive, la capacité mentionnée est d'environ  $65 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ , quand le cyclage est effectué entre 4.2 et 3.0 V/Li. Pour une électrode positive de  $\text{V}_2\text{O}_5$  amorphe, la microbatterie est cyclée entre 3.5 et 1.5 V/Li, conduisant à une capacité d'environ  $115 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ .*

*site web : [www.excellatron.com](http://www.excellatron.com)*

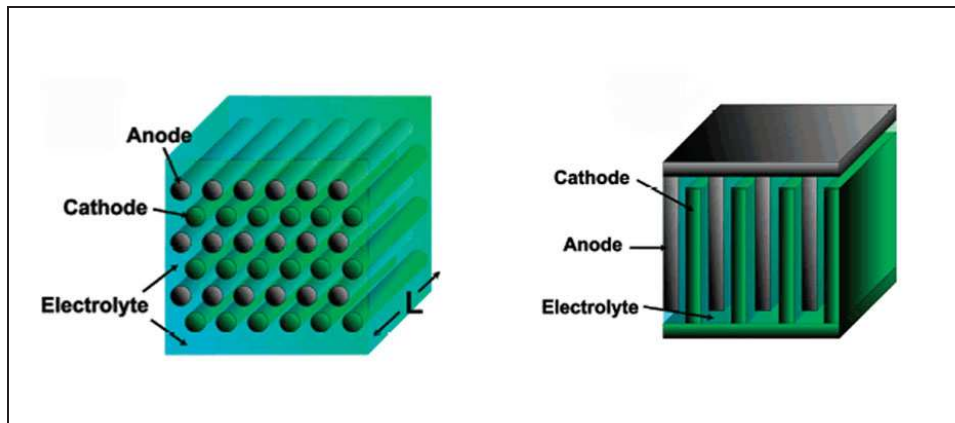
### ***Cymbet, Minnesota, Etats-Unis***

*Cette entreprise développe et fabrique des microbatteries lithium-ion en utilisant les licences des brevets de J. B. Bates et de son équipe. L'électrode positive est donc constituée du  $\text{LiCoO}_2$  et l'électrolyte solide est du LiPON. Les performances électrochimiques sont également similaires, avec une capacité de l'ordre de  $100 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$  quand la batterie est cyclée entre 4.2 et 3.0 V/Li.*

*site web : [www.cymbet.com](http://www.cymbet.com)*

*Depuis quelques temps, les recherches sur les microbatteries au lithium s'orientent également vers des prototypes ayant de nouvelles architectures tridimensionnelles, appelés les microbatteries 3D. A l'heure actuelle, la meilleure microbatterie planaire (2D) possède une capacité réversible de  $200 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$  [78], ce qui est relativement faible. Afin d'alimenter des MEMS, des dispositifs médicaux implantables ou des circuits microélectroniques pendant de longues périodes, il est nécessaire d'avoir une source d'énergie présentant une densité d'énergie plus élevée, d'où l'idée de préparer une microbatterie avec une architecture 3D. En effet, la capacité d'une batterie en couche mince est directement proportionnelle à la surface et à l'épaisseur de l'empilement électrode négative/électrolyte/électrode positive. L'idée consiste donc à augmenter le rapport surface/volume des électrodes. A l'heure actuelle, deux types d'architecture 3D ont été proposés :*

- plots verticaux, connectés à un substrat, avec une structure en feuillets de la batterie formée autour de ces plots, comme cela est illustré sur la Figure I.4 [52, 79, 80],*
- dépôt de couches d'électrodes et d'électrolyte dans un substrat (graphite, silicium,...)*



**Fig. I.4** – Exemples de deux architectures différentes d'une microbatterie 3D avec une structure en feuillets [52].

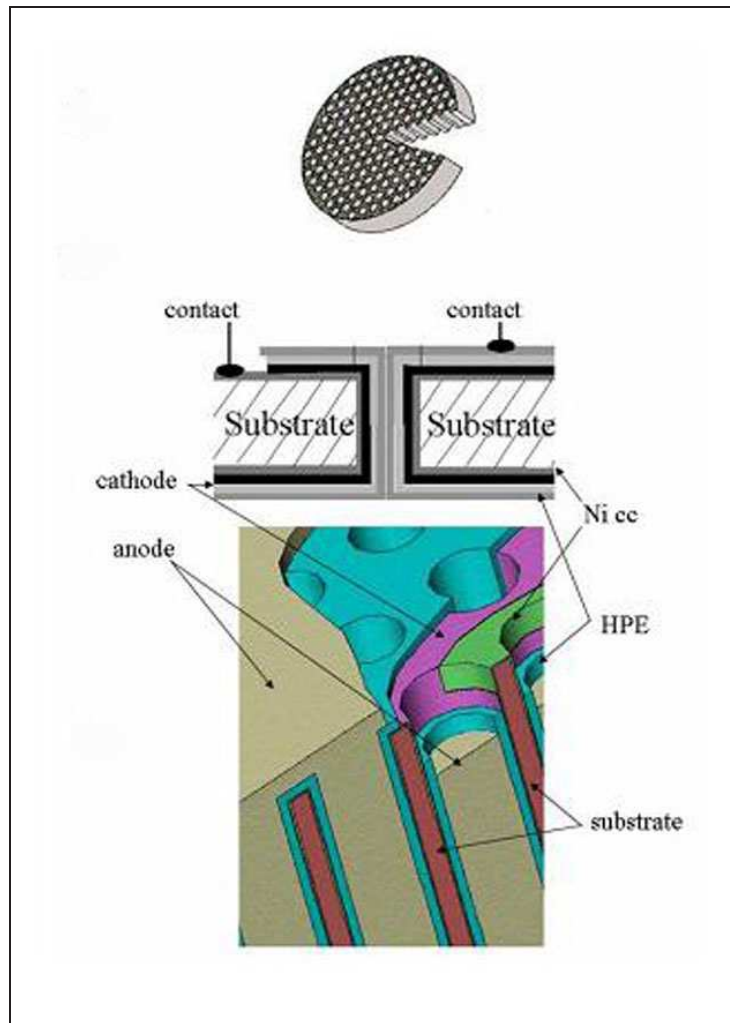
troué, utilisé comme électrode négative et collecteur de courant, comme cela est montré sur la Figure I.5 [81, 82].

La plupart des méthodes utilisées pour préparer les couches minces, incluant les méthodes physiques telles que la pulvérisation et la pyrolyse par spray, ne sont pas adaptées à la réalisation des structures 3D pour lesquelles la couche mince doit s'adapter au contour de la surface imposé par exemple par le substrat. Dans le cas d'une architecture 3D avec des plots verticaux, deux techniques ont principalement été utilisées : la microlithographie et l'écriture directe laser. Ces dernières permettent d'obtenir une excellente résolution de l'ordre du micromètre sans utiliser de masques. Si nous considérons l'architecture basée sur un substrat poreux, les techniques de sol-gel, de dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) et d'électrodéposition semblent bien adaptées.

Il semblerait que le graphite soit préféré comme matériau d'électrode négative. Plusieurs matériaux d'électrode positive ont été testés tels que  $\text{MoO}_x\text{S}_y$  préparé par un procédé simple d'électrodéposition qui conduit à des couches compactes, adhérentes et homogènes. Concernant les électrolytes, deux types ont principalement été utilisés :

- un électrolyte polymère composite à base de PEO, d'un sel de lithium et de nanoparticules d'alumine ou de silice,
- un gel polymérique hybride constitué par une membrane de PVdF imbibée d'un sel de lithium dissous dans un électrolyte EC : DEC.

Les meilleurs résultats obtenus avec une microbatterie 3D avoisinent des capacités de l'ordre de  $2000 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ , ce qui est en bon accord avec l'augmentation de la surface



**Fig. I.5** – Exemple d'architecture d'une microbatterie 3D utilisant un substrat troué [81, 82].

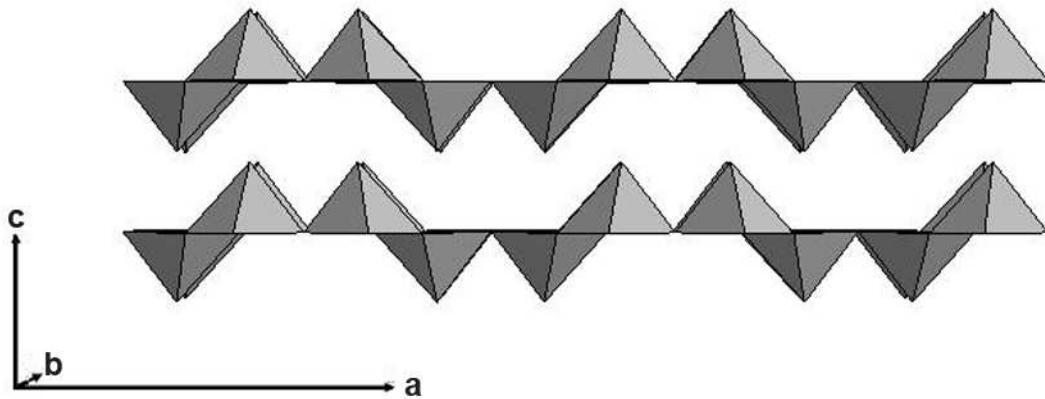
spécifique d'un facteur 20 environ. Par ailleurs, une société américaine (Enable IPC, pour Intellectual Property Commercialization) semble être sur le point de lancer des premières batteries ayant une architecture 3D sur le marché.

site web : [www.enableipc.com](http://www.enableipc.com)

## I.3 $V_2O_5$ et son intérêt pour une utilisation en tant qu'électrode positive

### I.3.1 Structure cristalline

$V_2O_5$  cristallise dans une structure orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pmmn(59)$ . Les paramètres de maille sont  $a = 11.512(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.564(1) \text{ \AA}$  et  $c = 4.368(1) \text{ \AA}$  [83].



**Fig. I.6** – Représentation de la structure en feuillets de  $V_2O_5$  selon des polyèdres de coordination  $VO_5$ .

Sa structure lamellaire peut être décrite par une succession de paires de pyramides  $VO_5$  à base à peu près carrée partageant une arête. Dans ces pyramides, le vanadium est entouré de cinq atomes d'oxygène dont quatre se trouvent à une distance d'environ  $2 \text{ \AA}$ , alors que le cinquième est situé dans la position apicale à une distance plus courte d'environ  $1.54 \text{ \AA}$  (cela correspond à une liaison vanadyle). Deux paires de pyramides sont liées entre elles par une arête et créent ainsi des doubles chaînes en zig-zag le long de l'axe  $b$ . Ces chaînes sont reliées les unes aux autres par des sommets le long de l'axe  $a$  et forment ainsi un feuillet (Figure I.6). Il est également possible de décrire la structure en utilisant des octaèdres  $VO_6$  très irréguliers; le sixième atome d'oxygène se trouve à une distance plus grande d'environ  $2.79 \text{ \AA}$ . Cette liaison est une liaison de type Van der Waals perpendiculaire au plan  $(a, b)$  qui assure la cohésion entre les feuillets.

Cette structure présente donc un caractère très marqué avec deux types de tunnel, l'un orienté perpendiculairement au plan  $(a, b)$  et le second parallèlement à l'axe  $b$ .

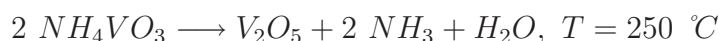
### I.3.2 Synthèse de $V_2O_5$

Dans ce paragraphe, diverses techniques de synthèse de  $V_2O_5$  aussi bien sous forme massive que sous forme de couches minces sont détaillées. Les couches minces étudiées dans ce travail étant déposées par pulvérisation cathodique, cette technique de dépôt fera l'objet d'une description détaillée dans le chapitre II.

### I.3.2.1 $V_2O_5$ massif

#### *Réaction à haute température sous air*

$V_2O_5$  est l'oxyde de vanadium le plus stable à l'air. Il peut être préparé par traitement thermique à environ 660 °C sous oxygène d'une poudre de vanadium métallique. Ceci conduit à la formation de  $V_2O_5$ , souvent mélangé avec des oxydes sous-stoechiométriques de type  $V_nO_{2n+1}$ . Il est possible de synthétiser  $V_2O_5$  pur et stoechiométrique en effectuant un traitement thermique du composé  $NH_4VO_3$  à 250 °C sous air [84] selon la réaction suivante :



#### *Réaction par voie sol-gel*

La voie sol-gel est une technique de synthèse basée sur une réaction de polymérisation inorganique qui a lieu à température ambiante. C'est une méthode de chimie douce qui permet notamment de synthétiser des matériaux très purs et stoechiométriques. Dans le cas de  $V_2O_5$ , cette voie de synthèse est connue depuis plus de 100 ans. Elle a été décrite la première fois par A. Ditte. Ce dernier chauffait du  $NH_4VO_3$  dans un creuset de platine et le faisait réagir avec du  $HNO_3$  à chaud. Ensuite, il versait ce mélange dans de l'eau et observait la formation d'un sol rougeâtre, identifié comme étant du  $V_2O_5$ .

La synthèse de  $V_2O_5$  par voie sol-gel consiste en l'hydrolyse suivie d'une polycondensation de précurseurs inorganiques ou métal-organiques. Selon les précurseurs utilisés, deux modes de synthèse existent :

- la voie inorganique, partant d'un sel minéral dans un milieu aqueux,
- la voie métal-organique, partant d'un alcoxyde dissout dans un solvant organique.

La voie de synthèse la plus utilisée est la voie inorganique à partir d'une solution aqueuse de métavanadate de sodium,  $NaVO_3$ . Dans cette dernière,  $NaVO_3$  est solvato par des molécules d'eau. La solution passe ensuite à travers une résine échangeuse d'ions. On obtient ainsi par échange ionique une solution d'acide vanadique,  $HVO_3$ . Il se produit ensuite une polymérisation spontanée conduisant en quelques heures à la formation d'un gel de couleur rouge-marron de composition  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ . Après une évaporation d'eau, on obtient un xérogel de composition finale  $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$  [20, 85].

Ce dernier est très poreux et présente une structure en rubans plats. Si le gel est déposé sur une surface plane, les rubans s'orientent de façon anisotrope parallèlement à la surface. Le xérogel possède une structure lamellaire relativement ouverte qui permet

*l'intercalation d'une large variété de cations métalliques comme par exemple  $Fe^{3+}$  [86] ou  $Na^+$  [87]. Cette dernière s'effectue par un échange ionique  $H^+$ /cation.*

*A partir du gel  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , il est également possible d'obtenir un aérogel. Pour cela, un échange des molécules d'eau présentes dans la structure avec de l'acétone et du  $CO_2$  sous forme liquide est réalisé. Ensuite, une évaporation dans un milieu supercritique (sous  $CO_2$  liquide à une pression élevée) est effectué, conduisant à la formation de l'aérogel. Ce dernier présente une forte porosité et ainsi une surface spécifique bien plus grande que celle du xérogel [88, 89].*

*Les xérogels et aérogels de  $V_2O_5$  sont considérés comme des candidats prometteurs pour une utilisation en tant qu'électrode positive dans des batteries au lithium, car leurs grandes surfaces spécifiques permettent l'intercalation d'un taux considérable de lithium (jusqu'à 4 ions lithium par unité formulaire  $V_2O_5$  dans le cas de l'aérogel), conduisant ainsi à des capacités élevées par rapport à celle de  $V_2O_5$  cristallisé.*

### **I.3.2.2 $V_2O_5$ en couches minces**

*$V_2O_5$  a également été préparé sous forme de couches minces par différentes techniques de dépôt.*

#### ***Les méthodes PVD (Physical Vapour Deposition)***

*Les principales techniques de dépôt PVD utilisées pour synthétiser des couches minces de  $V_2O_5$  sont la pulvérisation cathodique, le dépôt par ablation laser et l'évaporation thermique.*

#### ***La pulvérisation cathodique***

*Des couches minces de  $V_2O_5$  ont été obtenues par pulvérisation cathodique par de nombreux groupes de recherche afin de caractériser leurs propriétés électrochimiques [90–94] et optiques [95, 96]. En effet, les couches minces de  $V_2O_5$  possèdent un réel intérêt pour une application dans des microbatteries au lithium ou dans des dispositifs électrochromes ou optiques. Elles ont été déposées à partir d'une cible de vanadium métallique [94, 95, 97–100], de  $V_2O_5$  céramique [91–93, 96, 101, 102] ou de  $V_2O_3$  céramique [103], soit sous une atmosphère d'argon pur, soit sous un mélange argon/oxygène. Il s'avère que les conditions de dépôt comme par exemple la nature de la cible, la pression totale, la pression partielle d'oxygène et la température des substrats influencent beaucoup les propriétés chimiques et structurales des couches minces ainsi obtenues.*

*Une cible de  $V_2O_3$  céramique n'a été que très rarement utilisée pour déposer des couches minces de  $V_2O_5$ . Cette voie de synthèse nécessite de travailler à une pression totale élevée de 10 Pa, avec une faible pression partielle d'oxygène et de chauffer les substrats à une température de 500 °C [103].*

*Dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$  déposées à partir d'une cible de vanadium métallique, une forte pression partielle d'oxygène lors du dépôt est nécessaire afin d'obtenir des couches de  $V_2O_5$  stoechiométriques [104]. Si le dépôt est réalisé à température ambiante, c'est-à-dire sans chauffer intentionnellement les substrats, les couches minces de  $V_2O_5$  obtenues sont amorphes [90]. Par contre, si le dépôt est effectué sur des substrats chauffés à une température supérieure à 200 °C, cela conduit à des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisées [97, 104].*

*Pour les couches minces déposées à partir d'une cible de  $V_2O_5$  céramique, la pression partielle d'oxygène semble avoir une forte influence sur les propriétés structurales des couches obtenues. Il est ainsi possible de préparer des couches minces amorphes (faible pression partielle d'oxygène) ou cristallisées (forte pression partielle d'oxygène) [93, 96, 101, 102].*

*Dans les deux derniers cas (cible de vanadium métallique ou cible de  $V_2O_5$  céramique), il faut noter que la cristallinité des couches minces reste faible par rapport à celle des matériaux massifs. Cependant, aucune étude systématique reliant les conditions de dépôt aux propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  n'a été jusqu'à présent réalisée. De plus, les résultats, même obtenus dans des conditions de dépôt comparables, sont très différents et parfois contradictoires d'un groupe de recherche à l'autre. Ceci semblerait indiquer que les propriétés des couches minces obtenues seraient très sensibles même à de petites variations des différents paramètres de dépôt ainsi qu'à la géométrie de l'appareil de pulvérisation utilisé.*

### *Le dépôt par ablation laser*

*Le dépôt par ablation laser, couramment appelé Pulsed Laser Deposition (PLD), consiste à évaporer un matériau à l'aide d'un laser irradiant une cible. Le dépôt s'effectue soit sous vide, soit en présence d'un gaz (à pression réduite) comme par exemple de l'oxygène. Cette technique de dépôt a été employée par plusieurs groupes de recherche afin d'obtenir des couches minces de  $V_2O_5$ .*

*J. M. McGraw et al. ont déposé des couches minces de  $V_2O_5$  pour une application*

dans les batteries au lithium en utilisant une cible de  $V_2O_5$  céramique et un laser KrF, dont la longueur d'onde était de 248 nm. En fonction de la température des substrats et de la pression d'oxygène lors du dépôt, des couches amorphes ou cristallisées sont obtenues [105, 106]. Des couches minces de  $V_2O_5$  ont également été préparées par ce groupe en utilisant une cible de  $V_2O_3$  [107]. En effectuant des dépôts à 200 °C avec cette même cible de  $V_2O_3$ , on obtient des couches amorphes en absence d'oxygène et des couches cristallisées en présence d'oxygène.

G. J. Fang et al. ont obtenu des couches minces à partir d'une cible de  $V_2O_5$  en utilisant un laser XeCl dont la longueur d'onde était de 308 nm. Ces couches ont ensuite été caractérisées en vue d'une application dans des dispositifs électrochromes [108–110]. Des couches cristallisées ont été obtenues sous oxygène et pour une température de substrat de 200 °C.

Un avantage majeur des dépôts par ablation laser provient du fait qu'il est possible de préparer des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, sous oxygène à une température relativement basse de 200 °C [105, 110, 111]. Cependant, l'inconvénient de cette technique est qu'elle n'est pas utilisable dans une application industrielle, par exemple pour le dépôt d'une microbatterie sur un système de microélectronique.

#### *Le dépôt par évaporation*

Le dépôt de couches minces par évaporation consiste à sublimer ou évaporer un matériau sous vide. Ceci conduit à la formation d'une vapeur qui est transportée du creuset contenant le matériau de départ vers un substrat. Ainsi, la vapeur se condense sur le substrat et forme une couche mince. Dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$ , les méthodes les plus utilisées sont l'évaporation thermique et l'évaporation par canon à électrons.

R. T. R. Kumar et al. ont déposé des couches minces de  $V_2O_5$  par évaporation thermique à partir d'une poudre de  $V_2O_5$  afin d'étudier l'influence de la température du substrat sur les propriétés structurales des couches obtenues [112, 113]. Il s'avère qu'une température inférieure ou égale à 300 °C conduit à des couches amorphes, alors que les couches déposées à une température supérieure sont cristallisées avec une orientation préférentielle selon la direction [00l].

Des résultats tout à fait similaires ont été obtenus par C. V. Ramana et al. et C. Julien et al. sur des couches minces de  $V_2O_5$  obtenues par évaporation par canon à électrons à partir d'une poudre de  $V_2O_5$ . Ils ont mis en évidence que les couches déposées à des



températures de substrat élevées d'environ 300 °C ou à des pressions partielles d'oxygène importantes sont cristallisées et stoechiométriques en oxygène, alors que des températures et pressions d'oxygène plus basses conduisent à des couches amorphes et sous-stoechiométriques en oxygène [114–116]. Ces couches ont fait l'objet d'une étude en vue d'une utilisation dans des batteries au lithium [117].

Des couches minces de  $V_2O_5$  déposées par évaporation thermique ont également été étudiées par Z. S. Guan et al. pour une utilisation dans des dispositifs électrochromes [118].

Le dépôt par évaporation présente néanmoins quelques inconvénients. En effet, les couches minces obtenues par évaporation sont de faible densité et peu lisses, et la morphologie semble être difficile à contrôler. Ceci pourrait provoquer des problèmes d'interface avec l'électrolyte solide.

### **Les méthodes CVD (Chemical Vapour Deposition)**

Le dépôt en phase vapeur est une technique de synthèse qui est basée sur la réaction chimique d'un ou de plusieurs précurseurs en phase gazeuse. Ces derniers sont introduits dans un réacteur et ensuite transportés vers la zone de dépôt par un courant gazeux constitué d'un gaz inerte comme l'argon ou l'hélium. Dans la zone de dépôt, les différents précurseurs réagissent entre eux et forment ainsi un matériau solide. Ce dernier est ensuite déposé sous forme de couche mince sur un substrat placé dans la zone de dépôt. Il existe plusieurs variantes du dépôt chimique en phase vapeur, dont quelques unes ont été utilisées afin de synthétiser des couches minces de  $V_2O_5$  pour une utilisation dans des batteries au lithium.

A. Mantoux et al. ont utilisé un procédé ALD (Atomic Layer Deposition) afin de synthétiser des couches minces de  $V_2O_5$  à partir d'un précurseur métal-organique liquide,  $VO(C_3H_7)_3$ , et de l'oxygène dans une gamme de température de 300 à 350 °C. Les couches minces ainsi obtenues sont un mélange de plusieurs oxydes de vanadium tels que  $VO_2$ ,  $V_3O_7$ ,  $V_4O_7$  et  $V_6O_{13}$ . Afin d'obtenir des couches minces de  $V_2O_5$  stoechiométrique, un traitement thermique des couches à une température de 500 °C pendant 2 h sous oxygène est nécessaire [119].

### **Combustion Flame Chemical Vapour Deposition, CF-CVC**

Cette technique a été utilisée par A. Singhal et al. et consiste à mélanger de l'oxygène, le précurseur ( $VO(C_3H_7)_3$ ) et un gaz combustible comme par exemple  $C_2H_2$  dans un réacteur, dans lequel se trouve une flamme. Dans la zone chaude de la flamme a lieu

une pyrolyse du mélange gazeux, conduisant à la formation du  $V_2O_5$ . Ce dernier est ensuite condensé sous forme de nanoparticules sur un substrat refroidi [120].

#### *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, PECVD*

P. Liu et al. ont utilisé cette méthode en partant de  $VOCl_3$  comme précurseur, mélangé avec de l'oxygène et de l'hydrogène. La réaction chimique est activée à l'aide d'un plasma. Cette technique permet de diminuer la température de synthèse, et des couches minces de  $V_2O_5$  amorphes sont ainsi déposées à une température de substrat de 25 °C [121]. Par ailleurs, le même groupe de recherche a utilisé cette voie de synthèse pour préparer des couches minces de  $LiV_2O_5$  en ajoutant à ce procédé un précurseur lithié,  $(CF_3)_2CHOLi$  [122]. La méthode PECVD a également été employée par D. Barreca et al. pour élaborer du  $V_2O_5$  nanocristallisé avec une forte orientation préférentielle selon la direction  $[00l]$  [123].

#### *Metal Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD*

H. Watanabe et al. ont synthétisé des couches minces de  $V_2O_5$  peu cristallisées et sous-stoechiométriques en oxygène en partant d'un précurseur de  $VO(C_5H_7O_2)_2$  et de l'oxygène. La réaction chimique est activée par microondes, et les couches ainsi obtenues sont déposées sur un substrat à une température d'environ 290 °C [124].

#### *Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition, APCVD*

Cette technique de synthèse a été utilisée par T. D. Manning et al. en partant d'un précurseur de  $VCl_4$ . Ce dernier réagit ensuite dans un réacteur avec de l'eau. En fonction du rapport  $H_2O/VCl_4$  et de la température de substrat, plusieurs oxydes de vanadium tels que  $VO_2$ ,  $V_6O_{13}$  ou bien  $V_2O_5$  sont obtenus. Afin de déposer des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, un rapport  $H_2O/VCl_4$  égal à 10/1 et une gamme de température de 450 à 475 °C sont nécessaires [125].

Presque tous les types de matériaux peuvent être synthétisés par dépôt CVD, ce qui représente un grand avantage de cette technique de dépôt. Néanmoins, le coût élevé des précurseurs (qui, en plus, sont souvent toxiques) rend difficile l'utilisation de cette technique à grande échelle.

### **Les méthodes par voie sol-gel**

Il est également possible de préparer des couches minces de  $V_2O_5$  à partir d'un gel de  $V_2O_5$ , en utilisant les deux techniques de dépôt suivantes :

- *Spin-coating* : une petite quantité de gel (ou de solution d'alcoxyde) est placée sur un substrat qui tourne à une vitesse élevée. Sous l'effet de la rotation, le gel est étalé d'une façon homogène sur toute la surface du substrat et forme ainsi une couche mince de gel. Ensuite, une évaporation d'eau est réalisée afin d'obtenir une couche mince de  $V_2O_5$  [126–128].
- *Dip-coating* : cette méthode consiste à tremper le substrat dans le gel, conduisant à la formation d'une couche mince de gel à la surface du substrat. En réalisant ensuite une évaporation d'eau, on obtient une couche mince de  $V_2O_5$  [88, 129].

### **I.3.3 $V_2O_5$ en tant qu'électrode positive dans les batteries et microbatteries au lithium**

Depuis les années 1970,  $V_2O_5$  était considéré comme un matériau prometteur pour une utilisation comme électrode positive dans des batteries au lithium grâce aux nombreux avantages que présente ce matériau :

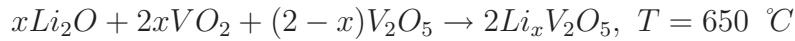
- une structure lamellaire permettant l'intercalation d'un taux considérable de lithium (jusqu'à 3 ions  $Li^+$  par unité formulaire, voire même 4 dans le cas des aérogels).
- une capacité massique élevée de l'ordre de 147 Ah/kg pour l'intercalation d'un ion  $Li^+$  par  $V_2O_5$  et une grande énergie spécifique (pouvant atteindre 900 Wh/kg pour la phase  $\omega - Li_3V_2O_5$ ).
- plusieurs degrés d'oxydation des ions vanadium accessibles.
- un potentiel standard de l'ordre de 3.5 V/Li.

De plus, comme nous l'avons rappelé précédemment,  $V_2O_5$  peut être préparé sous forme de couches minces par de nombreuses méthodes de synthèse.

#### **I.3.3.1 Le système $Li_xV_2O_5$**

La possibilité d'intercaler des ions  $Li^+$  dans la structure lamellaire de  $V_2O_5$  a été mis en évidence dans les années 1960 par J. Galy et al., qui ont étudié les bronzes de vanadium de formule  $M_xV_2O_5$  ( $M = Li, Na, K, Ag$  et  $Cu$ ) [130]. Les bronzes de vanadium de type  $Li_xV_2O_5$  avec  $0 < x \leq 1$  ont été obtenus soit par réduction chimique de  $V_2O_5$  par  $LiH$  [130],  $LiI$  [131] ou encore une solution de *n*-Butyllithium [132], soit par une réaction

à l'état solide à haute température en suivant la réaction décrite ci-dessous [130] :



Dans les années 1970, l'intercalation du lithium dans  $V_2O_5$  par voie électrochimique à température ambiante a été décrite pour la première fois par M. S. Whittingham en 1976 [133]. Quelques années plus tard, une étude complète du système  $Li_xV_2O_5$  dans le domaine  $0 < x \leq 1$  a été réalisée par D. W. Murphy et al. [134] et P. G. Dickens et al. [135]. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont porté sur  $V_2O_5$  sous forme massive ou en couches minces en vue d'une utilisation dans des batteries et microbatteries au lithium, conduisant à une bonne connaissance du système  $Li_xV_2O_5$  avec  $0 < x \leq 3$ .

L'intercalation du lithium dans la structure lamellaire de  $V_2O_5$  introduit des modifications structurales et conduit à des transformations de phases. Pour un taux de lithium intercalé inférieur à 1, il y a formation topotactique de trois phases  $\alpha - Li_xV_2O_5$ ,  $\varepsilon - Li_xV_2O_5$  et  $\delta - Li_xV_2O_5$ . La structure de ces phases est relativement proche de celle de  $V_2O_5$ , la seule différence provient d'un plissement des feuillet d'autant plus prononcé que la teneur en lithium est élevée, ainsi qu'une augmentation de la distance interfeuille. La Figure I.7 représente la structure de  $V_2O_5$  ainsi que celle de la phase  $\varepsilon - Li_xV_2O_5$ . L'intercalation du lithium est parfaitement réversible jusqu'à un taux de lithium égal à 1 [18, 131, 136]. Un diagramme de phases représentant les domaines d'existence des différentes phases lithiées ainsi que les domaines biphasés est représenté sur la Figure I.8.

Lorsque l'intercalation du lithium est poursuivie au delà de  $x$  égal à 1, une réorganisation des polyèdres de vanadium se produit car dans la phase  $\delta - Li_xV_2O_5$  tous les sites disponibles pour les ions lithium sont occupés. Cette réorganisation se traduit par une transformation structurale irréversible conduisant à la formation de la phase  $\gamma - Li_xV_2O_5$  [138, 139]. Cette transformation nécessite des ruptures de liaison et des rotations de  $180^\circ$  d'un certain nombre de polyèdres. En effet, la phase  $\gamma$  présente un plissement des feuillet plus important que pour la phase  $\delta$ , et les pyramides  $VO_5$  pointent alternativement vers le haut et vers le bas alors que dans la phase  $\delta$ , elles pointent par paires successivement dans l'une ou l'autre direction. La Figure I.9 représente la structure de la phase  $\gamma - Li_xV_2O_5$ . Lorsque cette phase a été complètement formée, elle peut être cyclée réversiblement dans le domaine de composition  $0 < x < 2$ .

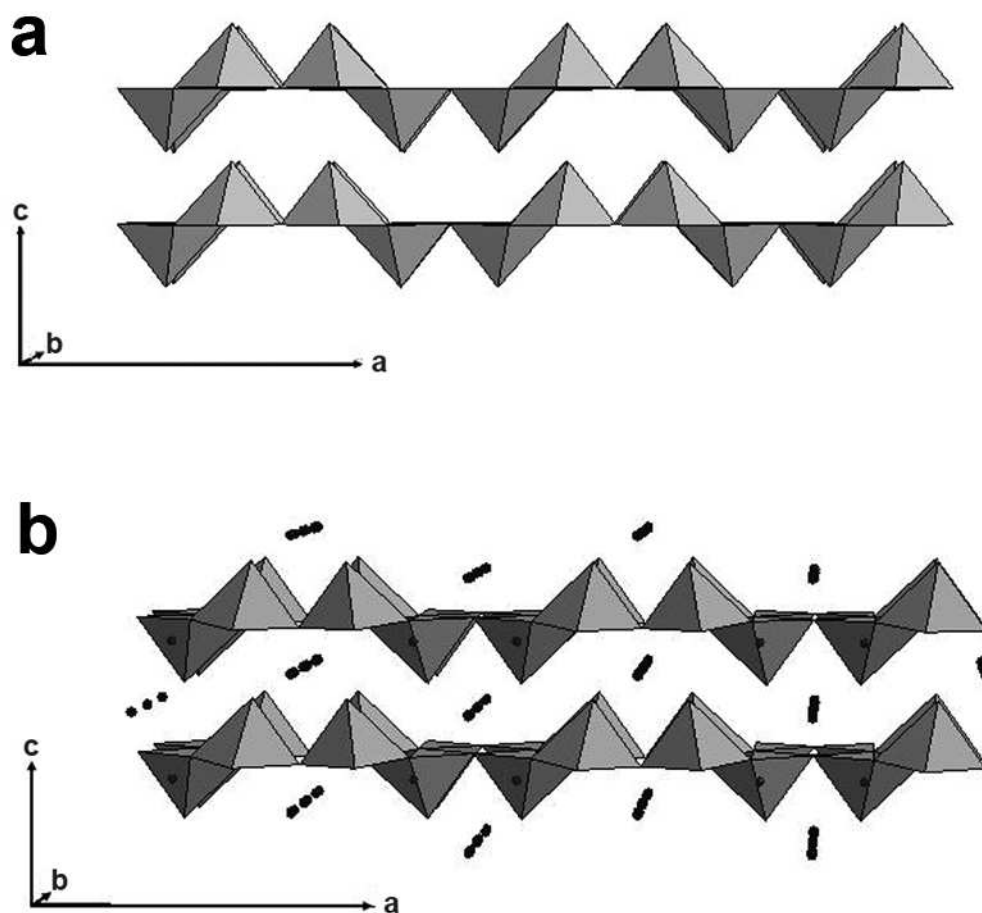


Fig. I.7 – Représentation de la structure de  $V_2O_5$  (a) ainsi que celle de la phase  $\epsilon - Li_xV_2O_5$  (b).

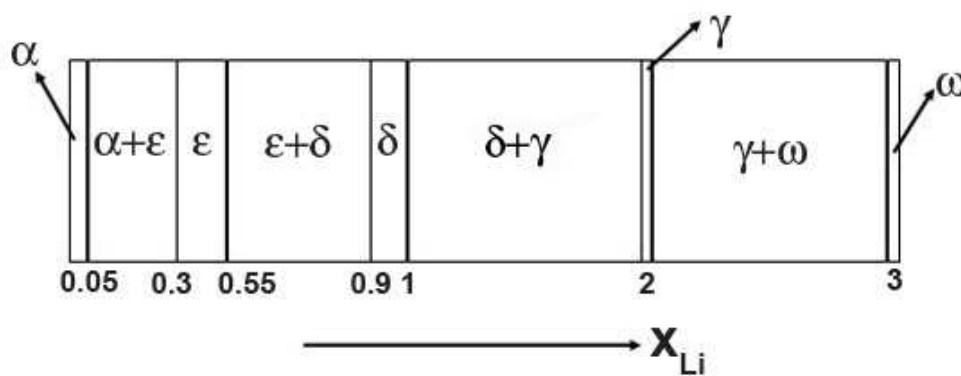
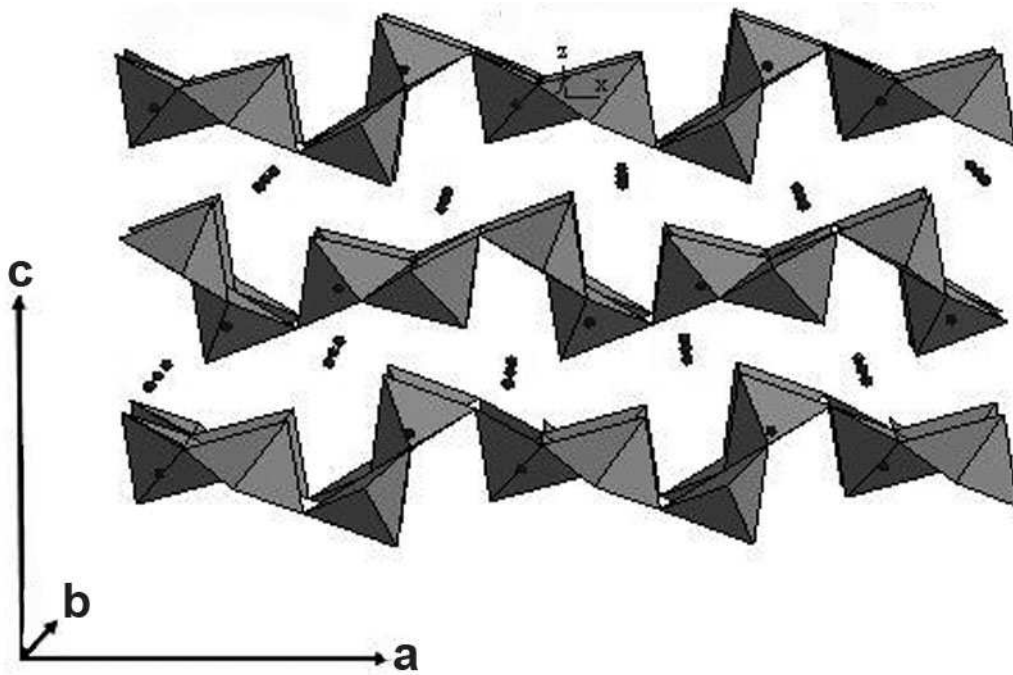


Fig. I.8 – Diagramme de phases schématique des différentes phases  $Li_xV_2O_5$  d'après [137].



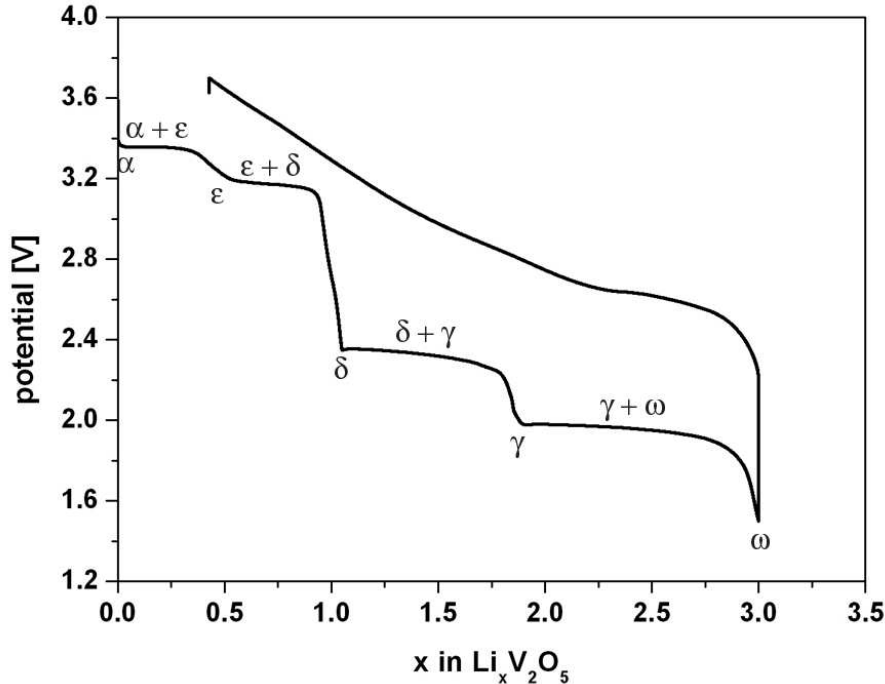
**Fig. I.9** – Représentation de la structure de la phase  $\gamma - Li_x V_2 O_5$ .

L'intercalation de trois ions lithium dans  $V_2O_5$  conduit à la formation irréversible de la phase  $\omega - Li_3 V_2 O_5$ , qui possède une structure cubique de type NaCl. L'existence de cette phase a été mise en évidence par C. Delmas et al. au début des années 1990 [132, 140]. La présence simultanée des ions  $Li^+$ ,  $V^{4+}$  et  $V^{3+}$  dans la structure introduit de fortes distorsions locales qui se traduisent par l'existence de pics larges et mal résolus sur le diffractogramme des rayons X. Dans cette phase, le lithium peut être intercalé et désintercalé réversiblement sur un large domaine de composition ( $0.1 < x < 2.8$ ) [18, 132].

La Figure I.10 représente la courbe de cyclage (premier cycle de décharge et de charge) obtenu en mode galvanostatique pour  $V_2O_5$  massif. Elle illustre l'évolution du potentiel en fonction du nombre d'ions lithium intercalés dans le matériau. Les différentes transitions de phases ayant lieu lors de l'intercalation sont également reportées sur la courbe de cyclage. Elles se traduisent par la présence de quatre plateaux de potentiel, chacun étant caractéristique d'un domaine biphasé.

### I.3.3.2 Les couches minces de $V_2O_5$ en tant que matériau d'électrode positive

Les performances électrochimiques intéressantes de  $V_2O_5$  et la facilité de synthèse de ce dernier sous forme de couches minces ont suscité de nombreuses recherches en vue d'une utilisation dans des microbatteries au lithium.



**Fig. I.10** – Courbe de cyclage en mode galvanostatique obtenue pour  $\text{V}_2\text{O}_5$  massif, faisant apparaître quatre plateaux, chaque plateau correspondant à un domaine biphasé.

Différentes études ont été réalisées sur des microbatteries complètes qui utilisent des couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  obtenues par pulvérisation cathodique comme électrode positive, du LiPON comme électrolyte solide et du lithium métallique comme électrode négative [58, 59, 141]. Ces travaux mentionnent de bonnes tenues en cyclage qui soulignent l'intérêt des couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  amorphe pour une utilisation en tant qu'électrode positive dans ces systèmes et une capacité élevée de l'ordre de  $120 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ .

Des nombreuses études ont été réalisées sur des couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  amorphe ou cristallisé, déposées par pulvérisation cathodique, afin d'analyser l'influence des différents paramètres de dépôt sur les propriétés électrochimiques des couches obtenues. Il semble que les couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallisé possèdent des capacités en décharges plus élevées que les couches minces amorphes, mais qu'une meilleure tenue en cyclage est obtenue pour ces dernières [91, 92, 101, 102, 104]. Il convient de noter que les valeurs de capacité observées par les différents groupes de recherche varient fortement d'une étude à l'autre et semblent être très sensibles aux différentes conditions de dépôt.

Des couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallisé ou amorphe ont également été obtenues par ablation laser et ensuite été caractérisées en vue d'une utilisation comme matériau d'électrode positive. Les couches cristallisées avec l'axe  $c$  parallèle au substrat sont caractérisées par des capacités en décharge élevées de l'ordre de  $340 \text{mAh}/\text{g}$  pour un cyclage entre

4.1 et 2.0 V/Li et une bonne tenue en cyclage [107]. Le même groupe de recherche a également déposé des couches amorphes, dont la capacité est de l'ordre de 346 mAh/g pour un cyclage entre 4.1 et 1.5 V/Li [107].

Des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, déposées par CVD, présentent des capacités en décharge de l'ordre de 250 mAh/g lorsque le cyclage est effectué entre 3.8 et 2.2 V/Li [119].

De très bonnes performances électrochimiques ont été obtenues pour des aérogels et xérogels de  $V_2O_5$  sous forme de couches minces. La synthèse de ces dernières par voie sol-gel permet l'obtention de matériaux peu cristallisés et poreux ayant des surfaces spécifiques très élevées. Ainsi, dans le cas des aérogels, l'intercalation (par voie chimique et électrochimique) de quatre ions  $Li^+$  par unité formulaire a été observée, conduisant à des énergies spécifiques élevées de l'ordre de 1600 Wh/kg [88, 126]. Concernant les xérogels, une étude a mis en évidence l'intercalation réversible de deux ions  $Li^+$  dans le matériau pour un cyclage entre 3.5 et 2.0 V/Li ; cependant, ces couches minces possèdent une mauvaise tenue en cyclage, probablement dû à un problème d'adhérence de la couche au substrat [142]. Une étude récente a montré l'influence de la température du traitement thermique des couches minces après le dépôt et mis en évidence l'importance de la teneur en eau présente dans le xérogel sur les performances électrochimiques des couches [143]. Le meilleur résultat a été observé pour une couche de composition  $V_2O_5 \cdot 0.3H_2O$ . Ce matériau possède une capacité initiale de l'ordre de 275 mAh/g et une capacité réversible de 185 mAh/g après 50 cycles.





## CHAPITRE II

# Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces de $V_2O_5$

*Dans une première partie, nous présenterons la technique de pulvérisation cathodique qui a été la technique utilisée dans ce travail pour préparer nos couches minces. La seconde partie concerne les différentes techniques de caractérisation des couches minces de  $V_2O_5$  employées dans cette étude. Certaines techniques comme la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) et les analyses électrochimiques comme par exemple le cyclage galvanostatique feront l'objet d'une présentation plus développée.*

### Sommaire

---

<b>II.1 Les méthodes d'élaboration PVD</b> . . . . .	<b>40</b>
<b>II.2 Les méthodes de caractérisation</b> . . . . .	<b>44</b>

---

## II.1 Les méthodes d'élaboration PVD

*Les principales techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) sont la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique sous vide, l'ablation laser et l'épitaxie par jet moléculaire. Les couches minces de  $V_2O_5$  étudiées dans ce travail ayant été élaborées par pulvérisation cathodique, la première partie sera plus particulièrement consacrée à cette technique de dépôt.*

### II.1.1 Les différents types de pulvérisation cathodique

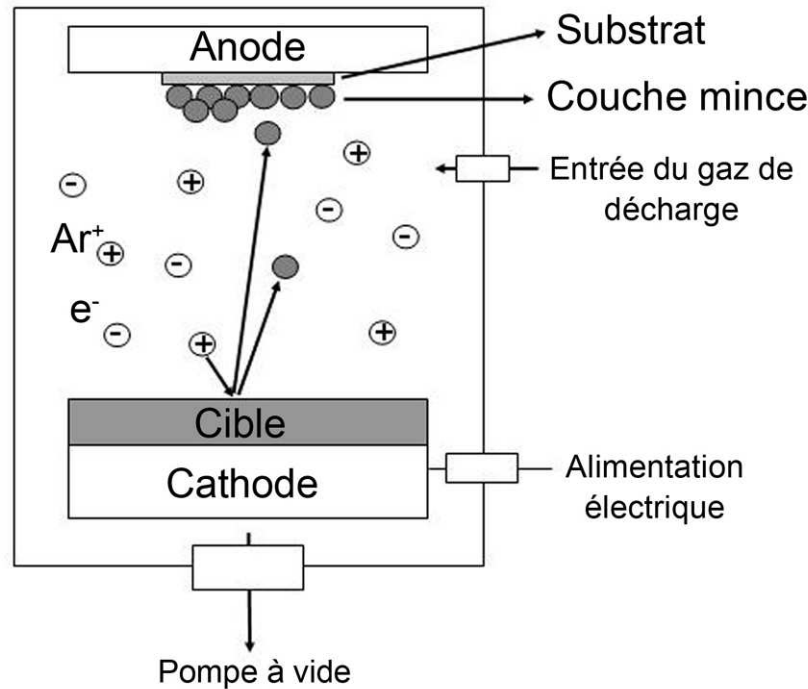
*Le phénomène de pulvérisation fut découvert en 1852 par W. R. Grove. Ce dernier remarqua la création d'un dépôt du métal constituant les deux électrodes dans un tube à décharge sur les parois de ce dernier. Pour des raisons technologiques, le développement et l'utilisation de ce phénomène pour le dépôt de couches minces sont restés très limités à cette époque, et cette technique a été principalement utilisée pour préparer des couches minces de matériaux réfractaires. Depuis les années 1950, la pulvérisation a repris de l'importance comme technique de dépôt de couches minces, notamment avec le fort développement de la microélectronique.*

*La pulvérisation cathodique repose sur un principe simple qui consiste à éjecter des particules d'une cible sous l'impact d'atomes ionisés. Les particules éjectées se déposent ensuite sur un substrat placé en vis-à-vis de la cible sur lequel croît une couche mince. Une différence de potentiel appliquée entre la cible et le porte-substrat provoque l'ionisation du gaz de décharge. Le gaz utilisé est un gaz neutre appelé gaz de décharge, il s'agit en général de l'argon en raison de son inertie chimique, sa faible énergie d'ionisation et son faible prix.*

*En réalité, il existe deux procédés différents : la pulvérisation à diode continue (dc) et la pulvérisation radio-fréquence (rf).*

#### II.1.1.1 La pulvérisation cathodique à diode continu (dc)

*La pulvérisation cathodique dc, dont le principe est présenté sur la Figure II.1, est la technique la plus simple parmi les différents types de pulvérisation cathodique et permet de déposer des couches minces de matériaux conducteurs. Elle consiste à éjecter de la matière à partir d'une cible qui est fixée sur une électrode (cathode) portée à une tension négative et refroidie par une circulation d'eau. La deuxième électrode (anode) est placée en face de la cathode, à quelques centimètres. En appliquant une différence de potentiel entre les deux*



**Fig. II.1** – Principe de la pulvérisation cathodique de dc

électrodes, cela provoque l'ionisation du gaz de décharge dans des conditions de pression favorables, et un plasma est ainsi créé contenant des électrons et des ions positifs. Les ions positifs sont ensuite, sous l'effet du champ électrique, accélérés vers la cible qui est polarisée négativement. L'impact de ces ions sur la cible provoque l'éjection d'atomes ou de molécules de cette dernière qui se déposent sur un substrat placé en vis-à-vis de la cible et conduit ainsi à la croissance d'une couche mince.

Dans le cas d'une cible isolante, l'accumulation des charges positives à la surface de la cible induit une polarisation de cette dernière qui n'est pas compensée par l'apport d'électrons provenant du circuit extérieur; cela provoque l'extinction du plasma et l'arrêt du processus de pulvérisation. Afin de pulvériser des cibles isolantes, il convient d'utiliser un courant alternatif qui permet d'alterner la polarité de la cible; il s'agit de la pulvérisation cathodique radio-fréquence.

### II.1.1.2 La pulvérisation cathodique radio-fréquence (rf)

En utilisant la pulvérisation cathodique rf, dont le principe est représenté sur la Figure II.2, le champ électrique continu est remplacé par un champ électrique alternatif à haute fréquence (13.56 MHz). Cette technique permet la pulvérisation de matériaux iso-

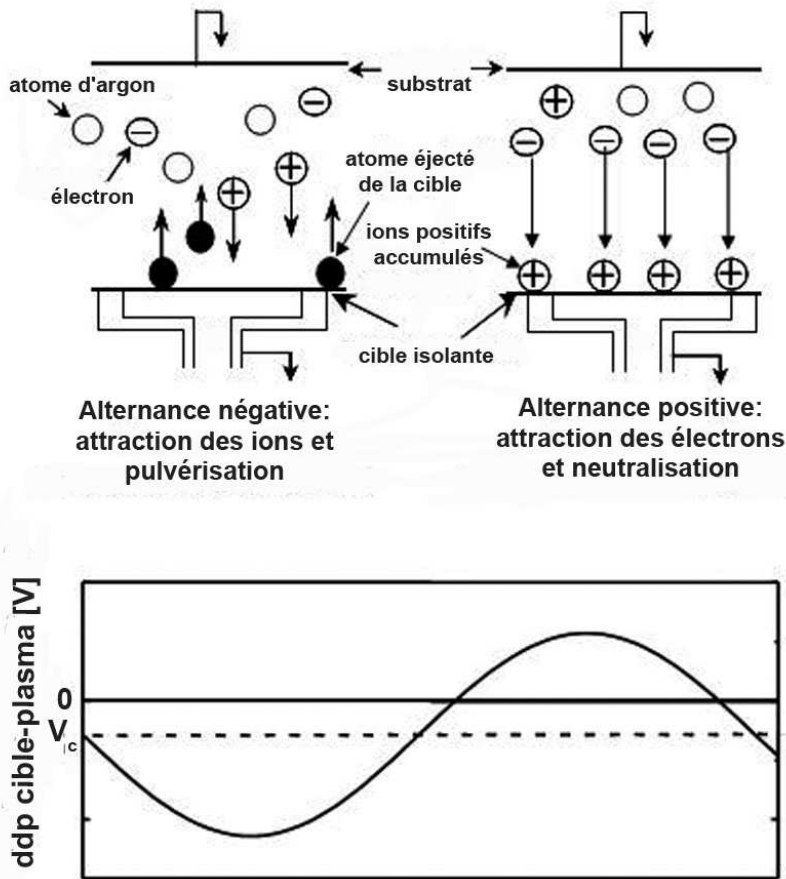


Fig. II.2 – Principe de la pulvérisation cathodique rf

lants, mais aussi de matériaux conducteurs. Le principe de fonctionnement repose sur la différence de mobilité des électrons et des ions positifs dans un champ électrique alternatif à haute fréquence conduisant à une polarisation négative de la cible appelée tension d'auto-polarisation  $V_c$ . Les ions, contrairement aux électrons, sont pratiquement immobiles dans le champ haute fréquence et ne sont sensibles qu'à la présence de la tension d'auto-polarisation, entraînant ainsi la pulvérisation de la cible en la chargeant positivement. Les électrons, sensibles au champ haute fréquence, neutralisent la cible durant l'alternance négative.

Cette technique a été employée dans cette étude afin de déposer nos diverses couches minces de  $V_2O_5$  à partir d'une cible céramique isolante de  $V_2O_5$ .

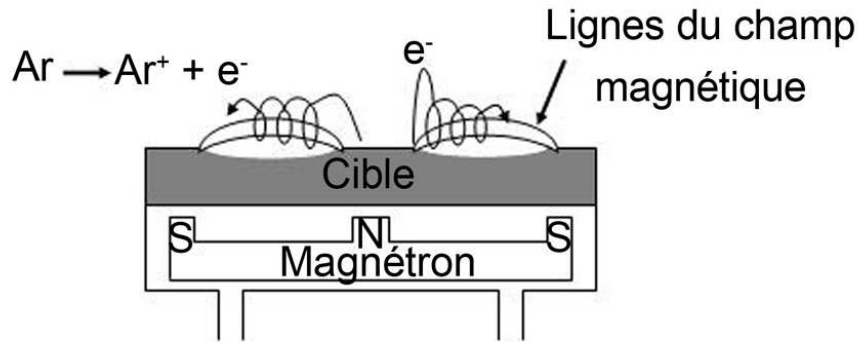


Fig. II.3 – Schéma d'une cathode magnétron

### II.1.1.3 La pulvérisation radio-fréquence à effet magnétron

Dans le cas de la pulvérisation à effet magnétron, des aimants permanents sont placés sous la cathode, appelée alors cathode magnétron, afin de créer un champ magnétique parallèlement à la surface de la cible et perpendiculairement au champ électrique (Figure II.3). Ce champ magnétique permet de concentrer les électrons secondaires dans un espace proche de la cible et sur des trajectoires circulaires. Ce confinement d'électrons près de la cible permet d'augmenter les chances d'ioniser un atome de gaz au voisinage de la cible et de créer une zone de plasma intense. Il est ainsi possible d'augmenter considérablement la vitesse de dépôt, même à des pressions très basses. Néanmoins, le confinement des électrons dans certaines zones de la cible a pour inconvénient de provoquer une érosion non uniforme de la surface de la cible.

Dans ce travail, tous les dépôts ont été réalisés à l'aide d'une cathode magnétron.

### II.1.1.4 La pulvérisation réactive

La pulvérisation réactive consiste à remplacer le gaz de décharge neutre, tout ou en partie, par un gaz chimiquement réactif. Cette technique peut être utilisée pour pulvériser un métal en présence d'un gaz réactif (par exemple de l'oxygène, qui conduit à un oxyde, ou de l'hydrogène, qui produit un hydrure), ou bien pour pulvériser un composé en présence d'un gaz réactif pour maintenir sa composition. La pulvérisation réactive nécessite l'utilisation de débitmètres massiques pour contrôler finement la proportion des gaz introduits dans l'enceinte. Nous verrons dans le chapitre III, que la pression partielle d'oxygène dans

*l'enceinte joue un rôle primordial sur la composition, la morphologie et la structure de nos couches minces.*

## II.2 Les méthodes de caractérisation

*Afin d'analyser nos couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé, un ensemble de techniques de caractérisation complémentaires a été employé. Il convient de noter que la caractérisation de couches minces s'avère souvent difficile. En effet, les faibles masses et épaisseurs de ces dernières empêchent souvent l'utilisation de certaines techniques employées pour la caractérisation des matériaux massifs ou alors l'information accessible par ces techniques est réduite. C'est le cas par exemple pour l'étude par diffraction des rayons X, où la faible épaisseur des couches minces conduit à des intensités souvent très faibles. Afin de surmonter cette limitation, il est possible de réaliser des analyses notamment en incidence rasante, ce qui permet de sonder une quantité de matière plus importante (de telles expériences ont pu être réalisées à l'Université Technologique de Darmstadt). Par ailleurs, le choix du substrat sur lequel la couche est déposée dépend fortement de la technique de caractérisation envisagée. Le Tableau II.1 regroupe les différentes techniques utilisées pour caractériser les couches minces de  $V_2O_5$ , l'information accessible par cette technique ainsi que le type de substrat utilisé.*

*La plupart de ces études ont été réalisées dans le cadre de collaborations :*

- avec L. Serani et P. Moretto du Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG) pour les études de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS).*
- avec M. Lahaye du Centre Commun de Microanalyse et Analyse de Surfaces (Ce-CaMa) et D. Bernard de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) pour les analyses par spectroscopie Auger (AES) et l'imagerie 3D des électrons secondaires.*
- avec E. Lebraud de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) pour certaines études par diffraction de rayons X.*
- avec D. Rafaja et J. Brötz de l'Université Technologique de Darmstadt (Allemagne) pour les analyses par diffraction de rayons X en incidence rasante.*
- avec R. Theissmann du département Sciences des Matériaux de l'Université Technologique de Darmstadt (Allemagne) pour les analyses par microscopie électronique à transmission (TEM).*

Technique de caractérisation	Information obtenue	Substrat utilisé
Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	Composition chimique	Carbone vitreux
Spectroscopie des électrons Auger (AES)	Analyse semi-quantitative de la composition chimique et homogénéité de cette dernière en fonction de l'épaisseur	Disques d'acier inoxydable (inox)
Diffraction des rayons X (DRX)	Information sur le degré de cristallisation des couches minces et identification des phases présentes	Silicium (100)
Microscopie électronique à transmission (TEM)	Etude de la microstructure et mise en évidence de l'existence de nanodomains cristallisés	Grilles de cuivre recouvertes d'une couche de carbone avec trous
Spectroscopie Raman	Informations structurales	Silicium (100) et disques d'acier inoxydable (inox)
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Etude de la morphologie et détermination approximative de l'épaisseur	Feuille d'aluminium
Profilomètre	Détermination précise de l'épaisseur	Silicium (100)
Mesure de conductivité électronique par la méthode des 4 pointes	Conductivité électronique	Lame de verre
Cyclage galvanostatique / Voltamétrie cyclique	Détermination des performances électrochimiques (capacité et tenue en cyclage)	Disques d'acier inoxydable (inox)
Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)	Degré d'oxydation et information sur l'environnement local des éléments ; analyse semi-quantitative	Disques d'acier inoxydable (inox)

**Tab. II.1** – Récapitulatif des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail ainsi que des informations obtenues et des substrats utilisés



- avec R. Decourt de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) pour les mesures de conductivité électronique.
- avec A. Benayad, H. Martinez et D. Gonbeau du Laboratoire de Physico-Chimie moléculaire (LPCM) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour pour les analyses par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS).

Dans ce qui suit, seules les techniques principales de cette étude seront plus particulièrement développées, notamment les spectroscopies RBS et XPS ainsi que les analyses électrochimiques.

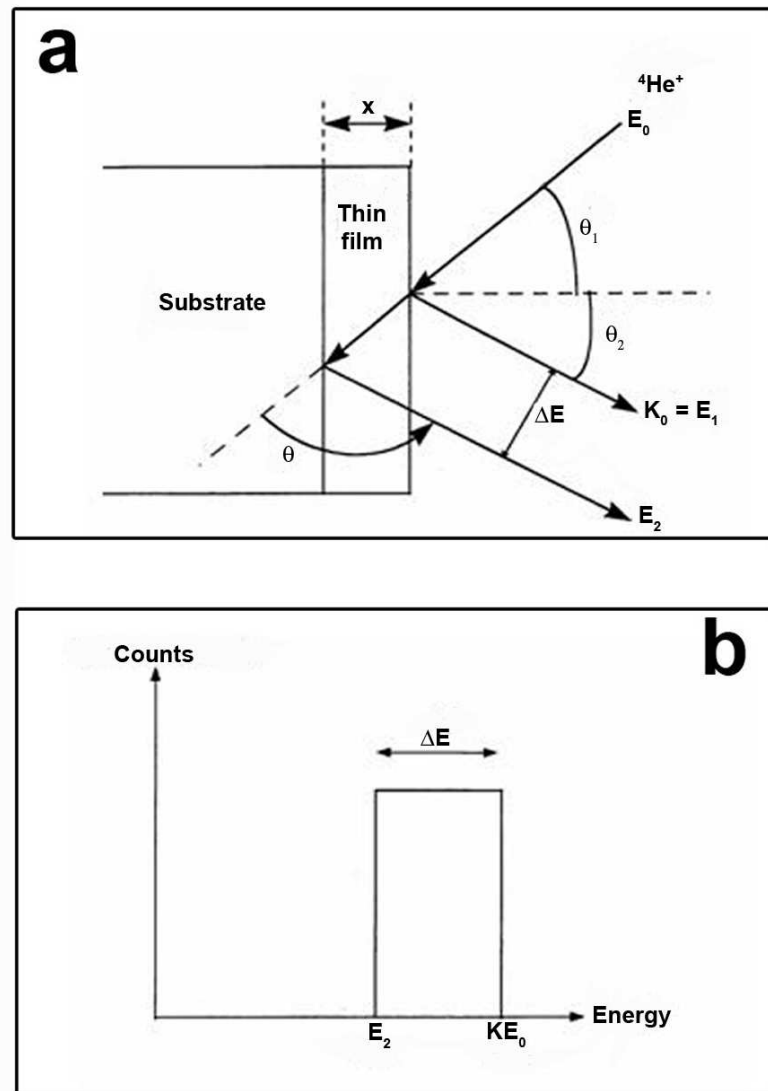
## II.2.1 La Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, RBS) est une méthode d'analyse élémentaire non-destructive particulièrement bien adaptée pour l'étude des couches minces. Elle permet un dosage simultané de tous les éléments présents dans la couche. Cette technique est bien adaptée à l'analyse d'éléments lourds ; pour étudier des éléments légers comme par exemple le lithium, le carbone, l'azote ou l'oxygène, d'autres méthodes nucléaires comme l'analyse par réaction nucléaire (NRA) sont plus pertinentes.

### II.2.1.1 Le principe de la spectroscopie RBS

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford est une méthode quantitative qui permet d'identifier et de doser les différents éléments constituant une couche mince, sur une épaisseur de plusieurs centaines d'Angströms. Elle consiste à bombarder un matériau par un faisceau de particules de haute énergie (de 1 à 5 MeV), généré dans le cas présent par un accélérateur Van de Graaf, et de mesurer ensuite les énergies des particules rétrodiffusées. Les particules incidentes sont rétrodiffusées par choc élastique avec les atomes de la couche ; leur énergie et leur direction sont alors modifiées. En mesurant l'énergie des particules rétrodiffusées, il est possible d'en déduire la nature de l'élément sondé ainsi que la composition et l'épaisseur de la couche étudiée. Le principe de la spectroscopie RBS est représenté sur la Figure II.4. Le spectre ainsi obtenu donne pour chaque élément détecté un pic dont la largeur est proportionnelle à l'épaisseur  $x$  de la couche et dont l'aire est proportionnelle au nombre d'atomes détectés par unité de surface  $N$ .

Les trois paramètres les plus importants pour la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford sont le facteur cinématique  $K$ , la perte d'énergie  $\Delta E$  et l'aire du pic  $A$ . En effet, ces trois valeurs permettent de déterminer la nature de l'élément sondé, l'épaisseur  $x$  de la couche et le nombre d'atomes par unité de surface  $N$ .



**Fig. II.4** – a) Principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.  $E_0$  correspond à l'énergie des particules incidentes avant la collision,  $E_1$  est l'énergie des ions rétrodiffusés à la surface de la couche mince et  $E_2$  correspond à l'énergie des ions rétrodiffusés après avoir parcouru l'épaisseur  $x$  de la couche mince. b) Spectre RBS théorique d'une couche mince constituée d'un seul élément.

### Le facteur cinématique $K$

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

$$E_1 = K \cdot E_0 \quad (\text{II.1})$$

La détermination du facteur cinématique  $K$  suppose que la collision entre les ions et les atomes de la couche mince soit élastique. Quand un ion incident  ${}^4\text{He}^+$ , de masse  $M_1$  et de

vitesse constante, subit une collision avec un atome immobile de masse  $M_2$ , son énergie est transférée à l'atome immobile. La collision est supposée élastique si l'ion incident possède une énergie très supérieure aux énergies des liaisons covalentes qui existent entre les atomes de la couche, et si les réactions nucléaires et résonnantes sont absentes. Le facteur cinématique  $K$  est donné par la relation suivante :

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

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

### La perte d'énergie $\Delta E$

L'ion rétrodiffusé à la surface de la couche possède une énergie  $E_1$ ,  $E_2$  est l'énergie de l'ion rétrodiffusé à la surface du substrat après avoir parcouru l'épaisseur  $x$  de la couche. Le spectre RBS donne pour chaque élément un pic qui est caractérisé par une perte d'énergie. Cette perte d'énergie est donnée par la relation suivante :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = KE_0 - E_2 = \varepsilon \cdot N \cdot x \quad (\text{II.3})$$

$N$  est le nombre d'atomes par unité de surface et  $\varepsilon$  est le facteur de section efficace d'arrêt.  $\varepsilon$  est relié à l'angle  $\theta_1$ , formé par le faisceau d'ions incidents et la normale à la couche, et à l'angle  $\theta_2$ , formé par la normale à la couche et le faisceau rétrodiffusé. Le facteur de section efficace d'arrêt  $\varepsilon$  est donné par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \cdot \left[ \left( \frac{K}{\cos \theta_1} \right) \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{in} + \left( \frac{1}{\cos \theta_2} \right) \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{out} \right] \quad (\text{II.4})$$

$\frac{dE}{dx} \Big|_{in}$  représente l'énergie perdue lorsque les ions traversent vers l'intérieur de la couche,  $\frac{dE}{dx} \Big|_{out}$  représente l'énergie perdue lorsque les ions traversent la couche vers l'extérieur.

Connaissant la perte d'énergie  $\Delta E$  et le facteur de section efficace d'arrêt, on peut déterminer l'épaisseur  $x$  de la couche.

### **L'aire du pic $A$**

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

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot x \quad (\text{II.5})$$

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

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{A_A}{A_B} \cdot \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \quad (\text{II.6})$$

$N_A$  est le nombre d'atomes de l'élément  $A$  par unité de surface,  $N_B$  est le nombre d'atomes de l'élément  $B$  par unité de surface,  $A_A$  est l'aire du pic de l'élément  $A$  et  $A_B$  est l'aire du pic de l'élément  $B$ .

#### **II.2.1.2 Les conditions expérimentales**

Le faisceau utilisé est constitué d'ions  ${}^4\text{He}^+$  d'une énergie de 2 MeV, afin de rester dans le domaine énergétique où le modèle de Rutherford est applicable. Le courant de faisceau est de l'ordre de 30 nA et la charge d'acquisition est de 30 à 40  $\mu\text{C}$  ; ces conditions permettent d'obtenir une bonne résolution des pics. Les échantillons ont été placés dans une chambre d'analyse sous ultravide. Le détecteur de 25 mm<sup>2</sup> a été placé à 100 mm de l'échantillon à analyser et à un angle de 15° par rapport au faisceau incident. Avant chaque série d'expériences, une calibration a été réalisée avec trois étalons (carbone, silicium et or déposé sur silicium) dont les facteurs cinématiques sont bien connus. Cette calibration permet d'établir la relation canal du détecteur/énergie. Les expériences ont été effectuées sur des couches minces déposées sur un substrat de carbone vitreux, l'épaisseur du dépôt étant de l'ordre de 100 nm. La détermination quantitative de la composition des couches minces étudiées a été réalisée à l'aide du logiciel RUMP [144].

Des spectres RBS obtenus pour des couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dopé à l'argent seront présentés dans le chapitre IV.3.1.1.

## II.2.2 La Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) a été développée à partir des années 50 par l'équipe de K. Siegbahn à Uppsala en Suède. Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de Physique en 1981. Depuis ces dernières décennies, cette technique s'est imposée comme une des techniques principales pour l'analyse de surface, voire du coeur du matériau si ce dernier est fracturé sous vide. La profondeur d'analyse de cette technique est de l'ordre de 50 Å. Elle permet d'obtenir des informations sur la charge formelle de l'élément analysé ainsi que sur son environnement local (nature des premiers voisins).

Les analyses par XPS de ce travail ont été réalisées en collaboration avec A. Benayad, H. Martinez et D. Gonbeau du Laboratoire de Physico-Chimie moléculaire (LPCM) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

### II.2.2.1 Le principe de la spectroscopie XPS

La spectroscopie XPS consiste à analyser l'énergie des électrons émis par un matériau soumis à un rayonnement X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des orbitales profondes (niveaux de coeur dont l'énergie est inférieure à 20 eV) et des orbitales de valence.

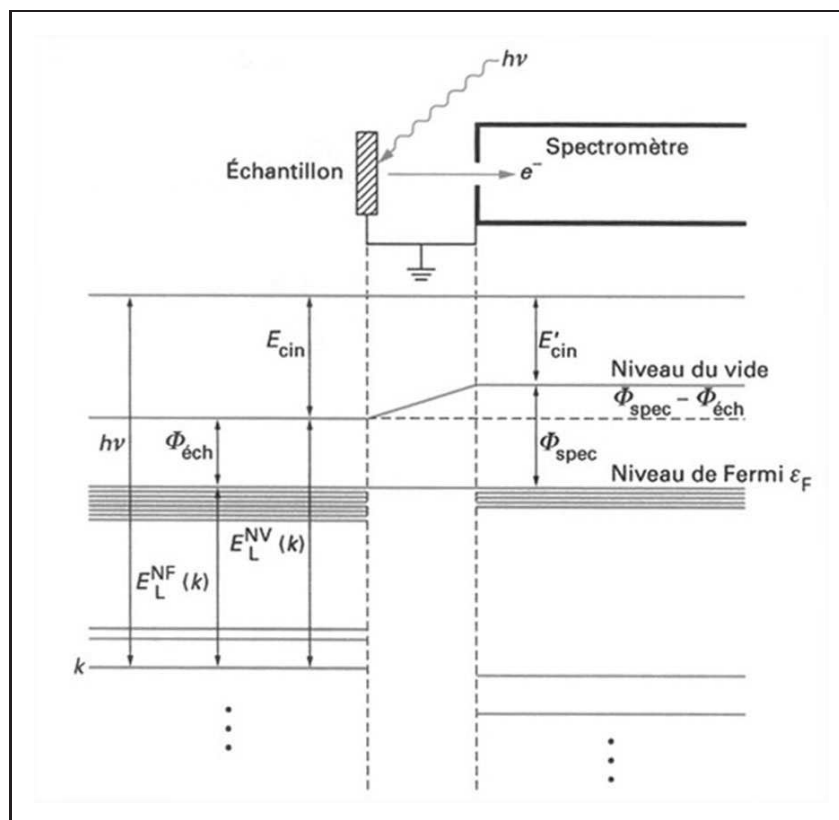
L'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X et donc par un flux de photons monoénergétiques d'une énergie connue :

$$E = h \cdot \nu \quad (\text{II.7})$$

Dans le domaine d'énergie considéré en XPS, les photons incidents subissent une absorption par effet photoélectronique. En effet, les photons interagissent avec les électrons atomiques en cédant la totalité de leur énergie à ces électrons qui sont éjectés de leurs orbitales. L'énergie de ces photoélectrons émis est analysée à l'aide d'un spectromètre et se répartit entre l'énergie de liaison  $E_L$  correspondant à l'éjection d'un électron d'une orbitale de coeur de l'atome et l'énergie cinétique  $E_{cin}$  :

$$h \cdot \nu = E_L + E_{cin} + \Phi_e \implies E_{cin} = h \cdot \nu - E_L - \Phi_e \quad (\text{II.8})$$

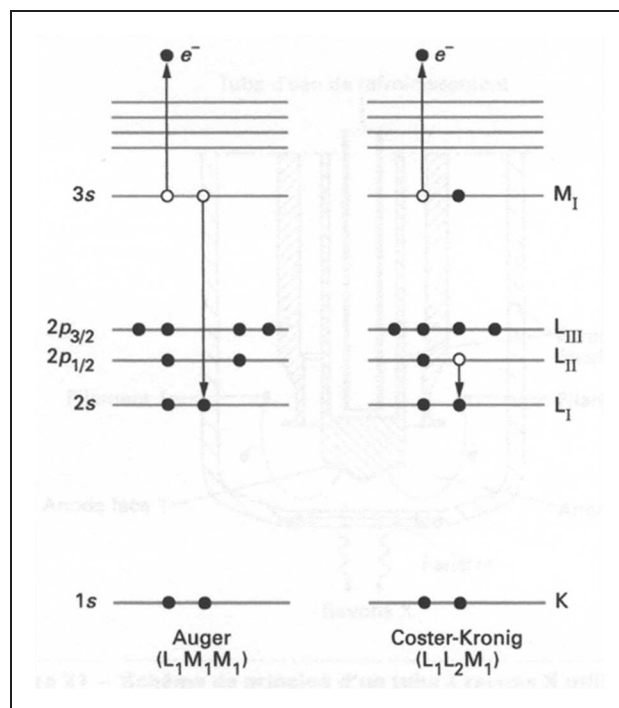
$\Phi_e$  est le travail d'extraction de l'électron pour quitter la surface de l'échantillon. Ce



**Fig. II.5** – Diagramme d'énergie pour un échantillon en équilibre thermodynamique avec le spectromètre.

paramètre est caractéristique du spectromètre. La Figure II.5 représente le diagramme d'énergie pour un échantillon en équilibre thermodynamique avec le spectromètre. Le niveau du vide du spectromètre est séparé du niveau de Fermi (qui correspond au dernier niveau occupé) par  $\Phi_e$ . Ce niveau correspond au zéro de l'échelle des énergies cinétiques  $E_{cin}$  dans le spectromètre.

Si l'énergie d'excitation  $h \cdot \nu$  et le travail d'extraction  $\Phi_e$  sont connus, la mesure de l'énergie cinétique  $E_{cin}$  des photoélectrons permet de déterminer l'énergie de liaison  $E_L$  de ces derniers. Elle est caractéristique des atomes présents dans le matériau étudié et des orbitales de coeur. Les spectres XPS représentent la variation du nombre de photoélectrons en fonction de l'énergie de liaison  $E_L$ . L'observation d'un pic provient d'une transition entre un état final ionisé (système à  $N - 1$  électrons) et un état initial neutre (système à  $N$  électrons). Après la photoionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental par un réarrangement électronique. Un électron d'un niveau électronique supérieur comble la lacune laissée par le photoélectron. L'énergie de cette désexcitation peut être dissipée sous forme d'un photon (fluorescence X) ou par l'émission d'un deuxième électron, appelé électron Auger. Le mécanisme de la transition Auger est représenté sur la Figure II.6. La formation d'électrons Auger rajoute des pics sur le spectre XPS.



**Fig. II.6** – Schéma de la transition Auger.

Le spectre induit par l'émission des photoélectrons se divise en deux régions, les raies de coeur et la bande de valence. Les raies de coeur proviennent de l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique. La bande de valence est une visualisation de la densité des états électroniques occupés du matériau.

### Le déplacement chimique

L'intérêt de la spectroscopie XPS repose sur le fait que l'énergie de liaison des niveaux de coeur d'un atome dans un matériau dépend de son degré d'oxydation et de son environnement chimique (nature des premiers voisins). Dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome plus électronégatif et l'atome plus électropositif se retrouve ainsi appauvri en électrons. Extraire un électron d'une orbitale de coeur de l'atome le plus électropositif demande donc plus d'énergie, conduisant à des énergies cinétiques diminuées. Sur le spectre XPS, le pic de cet atome se retrouve ainsi à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, le pic de l'atome plus électronégatif se retrouve à une énergie de liaison plus faible. La comparaison des énergies de liaison obtenues pour un atome étudié avec des composés de référence permet de déterminer le déplacement chimique et le degré d'oxydation de cet atome.

Orbitale	L	S	$J = L \pm S$	$I = 2J + 1$ (Intensités relatives)
s	0	1/2	1/2	-
p	1	1/2	1/2, 3/2	1 : 2
d	2	1/2	3/2, 5/2	2 : 3
f	3	1/2	5/2, 7/2	3 : 4

Tab. II.2 – Résumé des paramètres des multiplets

### ***Le couplage spin-orbite et les multiplets de spin***

Comme explicité précédemment, le processus de la photoionisation correspond à une transition entre un état initial et un état final ce qui conduit à un pic dans le spectre XPS. En réalité, plusieurs états finaux peuvent exister, conduisant à l'apparition de plusieurs pics supplémentaires dans le spectre. Ceci est dû au couplage spin-orbite. Si un électron célibataire se trouve dans une orbitale dégénérée (p, d, f,...), le moment angulaire de spin  $S$  et le moment angulaire orbital  $L$  peuvent se coupler pour former deux nouveaux états, dont le moment magnétique résultant  $J$  est donné par la relation suivante :

$$J = |L \pm S| \quad (L = 0, 1, 2, \dots \text{ et } S = 1/2) \quad (\text{II.9})$$

Ainsi, le couplage spin-orbite est responsable de la présence de deux raies d'intensité proportionnelle à  $2J + 1$ . L'écartement de ces multiplets de pics est proportionnelle au numéro atomique. Le Tableau II.2 résume les paramètres de multiplets pour les orbitales s, p, d et f.

#### **II.2.2.2 Les conditions expérimentales**

Des couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé ont été analysées avant et après un décapage mécanique sous ultravide :

- après décapage : analyse du coeur des couches minces afin de déterminer la composition chimique et les degrés d'oxydation des différents éléments pour les matériaux de départ et les couches lithiées.
- avant décapage : analyse de la surface des couches minces afin d'étudier l'interface électrolyte/couche mince.



Le décapage mécanique a été réalisé à l'aide d'une lame de rasoir. Il a été privilégié par rapport à un décapage ionique par bombardement avec des ions  $Ar^+$  afin d'éviter toute réduction éventuelle (ou autres modifications), comme cela a déjà été observé dans le cas des couches minces d'oxydes ou d'oxysulfures de titane [145, 146]. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Surface Science Instruments, modèle 301, en utilisant la raie  $K\alpha$  de l'aluminium d'énergie 1486.6 eV pour irradier l'échantillon. Les échantillons ont été analysés dans une chambre d'analyse sous ultravide à une pression de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-8}$  Pa. Le diamètre de la surface irradiée est de 600 nm et la profondeur analysée d'environ 50 Å. La calibration du spectromètre a été effectuée en utilisant les raies de photoémission de l'or ( $Au 4f_{7/2} = 83.9$  eV par référence au niveau de Fermi) et du cuivre ( $Cu 2p_{3/2} = 932.5$  eV par référence au niveau de Fermi). Pour la raie  $Au 4f_{7/2}$ , une largeur à mi-hauteur de 0.86 eV a été observée. Les spectres ont été enregistrés à une énergie passante de 50 eV.

Les spectres ont été traités par une simulation à l'aide des logiciels développés par Surface Science Instruments. Afin de désommer les spectres, différentes procédures peuvent être distinguées comme l'opération de lissage, la soustraction du bruit de fond et la résolution du spectre en plusieurs composantes. L'exploitation finale du spectre requiert l'estimation des caractéristiques de chacune de ces composantes comme l'intensité, l'énergie etc. La procédure générale consiste à :

- préciser les positions énergétiques, les largeurs de bande à mi-hauteur et, dans le cas de doublet, l'écart entre les composantes du doublet.
- imposer les rapports entre les largeurs à mi-hauteur et les intensités des composantes par rapport aux composés de référence.
- utiliser le nombre minimum de composantes pour désommer le pic.
- effectuer une synthèse de ces pics pour obtenir un spectre simulé qui sera ensuite comparé au spectre expérimental.

La fonction représentative de chaque composante est une combinaison de fonctions à caractère gaussien et lorentzien ; un mélange de 80 % de fonction gaussienne et de 20 % de fonction lorentzienne a été adopté dans ce travail. Le spectre théorique est ajusté sur le spectre expérimental par une méthode des moindres carrés.

Il est important de noter que les raisonnements sur les degrés d'oxydation seront menés à partir des charges formelles entières, sachant qu'en réalité beaucoup de nuances peuvent

Composé de référence	V2p <sub>3/2</sub> (V <sup>5+</sup> )	V2p <sub>3/2</sub> (V <sup>4+</sup> )	V2p <sub>3/2</sub> (V <sup>3+</sup> )
	Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	517.4 - (1.2)	-	-
VO <sub>2</sub>	-	516.2 - (1.8)	-
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	515.0 - (1.8)

**Tab. II.3** – Energies de liaison [eV] et largeurs à mi-hauteur des différents composés de référence pour le vanadium.

Composé de référence	Ag3d <sub>5/2</sub> (Ag <sup>+</sup> )	Ag3d <sub>5/2</sub> (Ag <sub>mét.</sub> )
	Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]
Ag <sub>2</sub> O	368.0 - (1.0)	-
Ag métallique	-	368.6 - (0.9)

**Tab. II.4** – Energies de liaison [eV] et largeurs à mi-hauteur des différents composés de référence pour l'argent.

exister et des degrés d'oxydation intermédiaires sont possibles. En l'état actuel, il n'est pas possible de quantifier ces derniers.

### II.2.2.3 L'étude des composés de référence

Afin de pouvoir déterminer les degrés d'oxydation des ions vanadium et argent dans les couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur ou dopé, une étude XPS préliminaire de différents composés de référence a été réalisée. Leurs caractéristiques respectives sont regroupées dans les Tableaux II.3 et II.4. Les matériaux de référence sont respectivement : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour le vanadium et Ag<sub>2</sub>O et Ag métallique pour l'argent.

### II.2.3 L'étude des propriétés électrochimiques

L'étude électrochimique des couches minces a été réalisée en grande partie par cyclage galvanostatique afin d'évaluer leurs performances électrochimiques comme la capacité et la tenue en cyclage, ces deux caractéristiques étant importantes pour une éventuelle utilis-

tion dans des microbatteries au lithium. Le cyclage a été effectué en utilisant un électrolyte liquide afin de faciliter l'étude des couches lithiées par spectroscopie XPS et ainsi étudier les processus d'oxydo-réduction intervenant lors de l'intercalation du lithium.

### II.2.3.1 La préparation de la batterie

Pour l'étude électrochimique, les couches minces ont été déposées sur un disque d'acier inoxydable (inox) de 13 mm de diamètre, préalablement poli, nettoyé et séché. Les couches minces ont généralement une épaisseur de 400 à 500 nm. Le lithium utilisé comme électrode négative est du lithium métallique se présentant sous forme d'un disque de 10 mm de diamètre et de 0.3 mm d'épaisseur. L'électrolyte est une solution molaire d'un sel de lithium dans un solvant organique. Dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$  pur, il s'agit de  $LiAsF_6$  dissous dans de l'éthyl-méthyl carbonate (EMC); pour l'étude des couches minces de  $V_2O_5$  dopé, du  $LiPF_6$  dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC) et de diéthyl carbonate (DEC) est utilisé. Le changement d'électrolyte au cours de ce travail a été nécessaire car  $LiAsF_6$  a été interdit à la vente en raison de sa toxicité. Les chaînes électrochimiques utilisées dans ce travail sont donc du type suivant :

$Li / 1M LiAsF_6$  (EMC) ou  $1M LiPF_6$  (EC/DEC) / couche mince de  $V_2O_5$  pur ou dopé

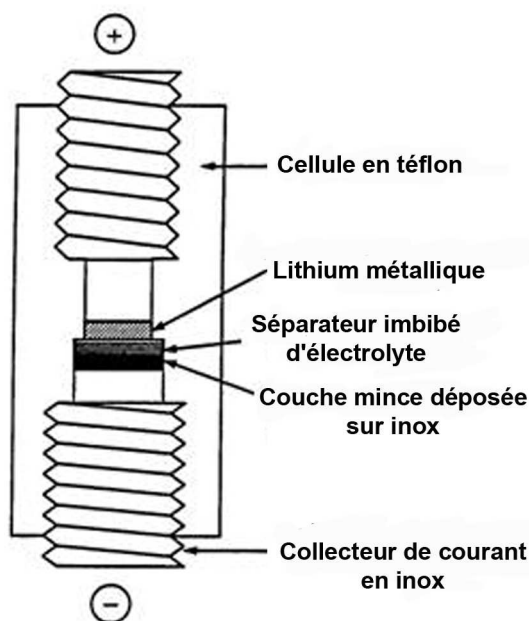
Différents matériaux d'intercalation ont été utilisés comme électrode positive :

- des couches minces de type  $V_2O_5$ ,  $Ag_x V_2O_5$  et  $Fe_x V_2O_5$ .
- des pastilles de  $V_2O_5$  massif (99.99 %, Aldrich), constituées de 88 % de matière active, 10 % de noir de carbone et 2 % de téflon (pourcentages massiques).

Les deux électrodes et l'électrolyte sont ensuite assemblés en boîte à gants sous atmosphère d'argon dans un container en téflon représenté en Figure II.7. Afin d'éviter tout risque de court-circuit, les électrodes sont séparées par trois couches de séparateur constitué de papier en fibre de verre et imprégné d'électrolyte liquide. Le container en téflon est ensuite placé dans un container en verre étanche, muni de passages électriques.

### II.2.3.2 Les conditions de test pour le cyclage en mode galvanostatique

Les propriétés électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé ont été testées en mode galvanostatique en utilisant deux types de banc de cyclage : un appareil conçu au



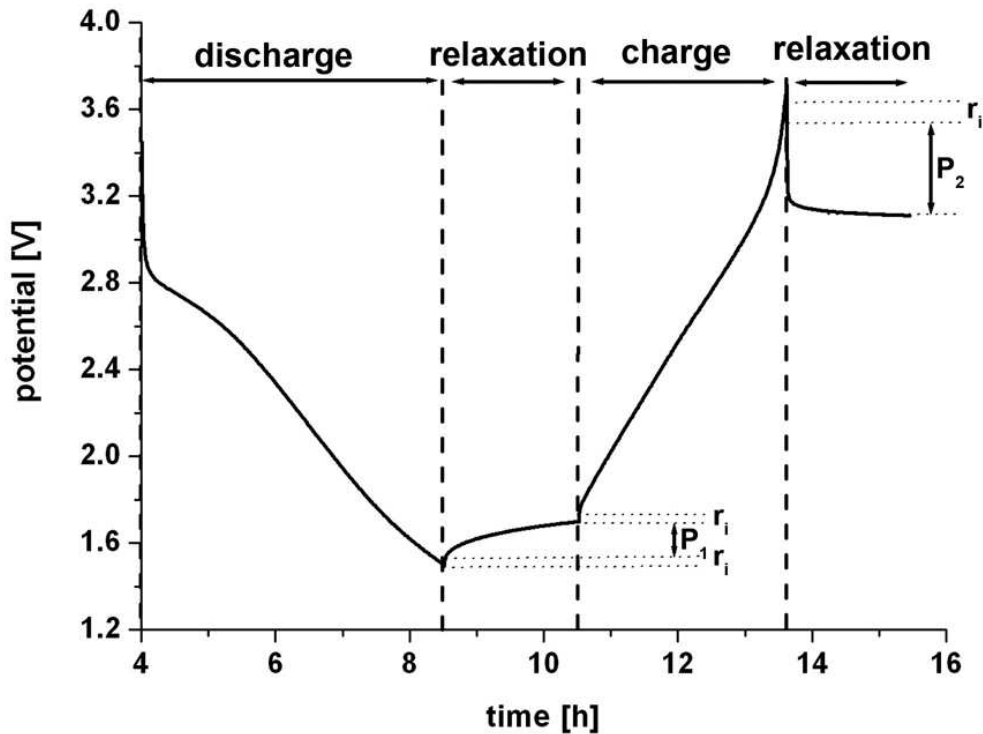
**Fig. II.7** – Schéma d'une batterie pour tester les performances électrochimiques des couches minces en électrolyte liquide.

laboratoire (Battlab) et un appareil commercial (Biologic VMP). Afin de pouvoir comparer les performances électrochimiques des différentes couches minces, des conditions standard de cyclage ont été fixées. Ce cyclage standard a été effectué dans des bornes de potentiel de  $[3.7 - 1.5 \text{ V/Li}]$  et sous une densité de courant de  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , correspondant à un courant de  $20 \mu\text{A}$ . Un cycle standard type correspond donc aux étapes suivantes :

- une relaxation initiale de 4 h
- une décharge jusqu'à  $1.5 \text{ V/Li}$
- une relaxation de 2 h
- une charge jusqu'à  $3.7 \text{ V/Li}$
- une relaxation de 2 h

La fenêtre de potentiel définie pour le cyclage standard  $[3.7 - 1.5 \text{ V/Li}]$  est celle qui correspond aux meilleures performances électrochimiques, comme nous le verrons à la fin du chapitre III. De plus, nous avons choisi cette gamme de potentiel afin de pouvoir étudier les modifications structurales ainsi que les processus d'oxydo-réduction intervenant lors de l'intercalation du lithium dans le matériau.

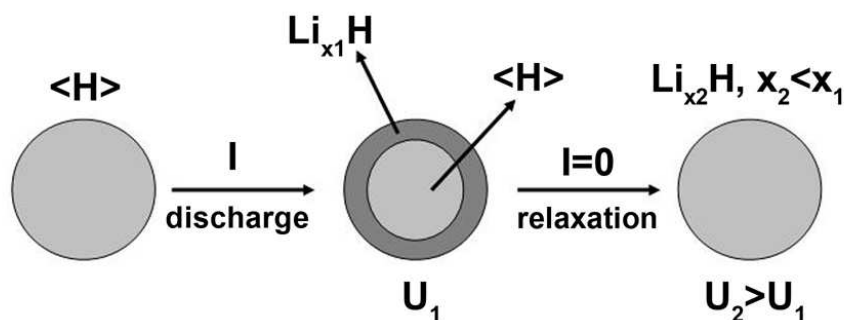
Un tel cycle est schématiquement représenté sur la Figure II.8. Lors de la décharge, les ions lithium sont intercalés dans le matériau et le potentiel diminue. Ensuite est imposée une relaxation de 2 heures. Pendant cette relaxation, les ions lithium diffusent au sein du



**Fig. II.8** – Evolution du potentiel en fonction du temps au cours d'un cycle galvanostatique.  $r_i$  correspond à la chute ohmique,  $P_1$  et  $P_2$  sont respectivement la polarisation en fin de décharge et de charge.

matériau, provoquant ainsi une augmentation du potentiel (polarisation  $P_1$ ), qui s'ajoute à la chute ohmique  $r_i$  causée par la résistance interne de la batterie. Lors de la charge et de la relaxation suivante, le phénomène inverse se produit. Le processus intervenant lors des relaxations peut être décrit comme un processus d'homogénéisation dans les grains du matériau, comme il est illustré sur la Figure II.9. Au cours de la décharge, les ions lithium s'intercalent dans le matériau hôte  $[H]$  et forment une couche riche en lithium près de la surface du grain  $[Li_{x_1}H]$ . Pendant la relaxation, les ions lithium vont diffuser vers le coeur du matériau. Cette diffusion du lithium de la couche superficielle riche en lithium vers le coeur du grain cause un appauvrissement en lithium de cette couche, ce qui va se traduire par une augmentation du potentiel ( $U_2 > U_1$ ). La teneur moyenne en lithium  $x_2$  du grain homogénéisé est inférieure à celle de la couche initialement riche en lithium ( $x_1$ ).

Pour l'étude des matériaux massifs, le courant a été fixé à  $200 \mu A$  afin de compenser leurs masses actives beaucoup plus grandes par rapport à celles des couches minces. Dans le cas des couches minces, compte tenu de l'incertitude sur la masse et l'épaisseur de ces dernières, il en résulte une incertitude de l'ordre de 10 % sur le nombre d'ions  $Li^+$  inter-



**Fig. II.9** – Représentation schématique du processus d’homogénéisation qui se produit dans un grain du matériau hôte lors de la relaxation.

calés dans le matériau et sur la capacité massique. Pour s’affranchir de cette incertitude sur la capacité, pour chaque condition de dépôt ou de test, un grand nombre de couches minces a été analysé afin de vérifier la reproductibilité.

A partir des conditions standard de cyclage, nous avons également étudié l’influence de la densité de courant, des bornes de potentiel et du temps de relaxation sur les propriétés électrochimiques.

### II.2.3.3 L’analyse par voltamétrie cyclique

La même cellule de batterie a été utilisée pour les analyses par voltamétrie cyclique. Contrairement au cyclage galvanostatique, au cours duquel un courant est imposé et la variation du potentiel est enregistrée en fonction du temps, la voltamétrie cyclique consiste à imposer une variation du potentiel (balayage de potentiel) et à enregistrer en fonction de cette dernière l’évolution du courant. Le cyclage galvanostatique offre une bonne précision lorsque le potentiel est constant en fonction du taux de lithium intercalé (plateaux en potentiel), alors que la voltamétrie cyclique est plus sensible dans les domaines où le potentiel varie fortement avec la teneur en lithium. Néanmoins, les deux méthodes sont étroitement liées. En effet, la variation du courant en fonction du potentiel observée en voltamétrie cyclique est proportionnelle à celle de  $dx/dV$  en fonction du potentiel obtenue par dérivation d’une courbe de décharge en cyclage galvanostatique. Ceci nous permet de comparer les résultats obtenus en voltamétrie cyclique et en cyclage galvanostatique, car un plateau de potentiel observé lors d’une décharge en mode galvanostatique se traduit par la présence d’un pic en voltamétrie cyclique.



## CHAPITRE III

### Les couches minces de $V_2O_5$ pur

*Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation des couches minces de  $V_2O_5$  pur. Dans la première partie, le dispositif de pulvérisation cathodique utilisé ainsi que les conditions de dépôt sont décrits. Les parties suivantes sont consacrées à l'étude des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches minces. L'objectif était d'étudier l'influence des conditions de dépôt, notamment de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène, sur les propriétés physico-chimiques et de relier ces dernières aux propriétés électrochimiques des couches minces obtenues. Pour cela, un ensemble de techniques complémentaires a été utilisé. Afin de comprendre les différences de comportement électrochimique des différentes couches minces obtenues, une étude par XPS a été effectuée au coeur des couches minces ainsi qu'à l'interface avec l'électrolyte liquide. L'objectif était de mettre en évidence les mécanismes d'oxydo-réduction intervenant lors du cyclage, c'est-à-dire lors de l'intercalation et désintercalation du lithium. Dans la dernière partie, nous avons étudié l'influence de différents paramètres de cyclage tels que les bornes de potentiel ou la densité de courant sur les performances électrochimiques des couches minces.*

### Sommaire

III.1 Synthèse des couches minces de $V_2O_5$ pur par pulvérisation cathodique . . . . .	62
III.2 Influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés physico-chimiques . . . . .	65
III.3 Influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés électrochimiques . . . . .	84
III.4 Influence des conditions de cyclage sur les propriétés électrochimiques . . . . .	122
Discussion et conclusion . . . . .	138



## III.1 Synthèse des couches minces de $V_2O_5$ pur par pulvérisation cathodique

### III.1.1 Le dispositif utilisé dans ce travail

Pour élaborer des couches minces de  $V_2O_5$ , la technique de la pulvérisation cathodique radio-fréquence à effet magnétron a été utilisée. L'appareil de pulvérisation Plassys est directement intégré dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon contrôlée. Ceci permet le transfert direct de l'échantillon de l'enceinte de pulvérisation à la boîte à gants et donc de déposer également des matériaux hygroscopiques ou sensibles à l'air. Le schéma de l'installation est représenté sur la Figure III.1, ainsi qu'une photographie de l'appareillage avec la boîte à gants (Figure III.2).

### III.1.2 Les conditions de dépôt

#### III.1.2.1 La préparation de la cible

Afin de déposer des couches minces de  $V_2O_5$  pur, une cible de  $V_2O_5$  céramique de 50 mm de diamètre a été utilisée. Cette cible est préparée à partir d'une poudre commerciale de  $V_2O_5$  (Aldrich, 99.99 %). La poudre (environ 15 g) est ensuite mélangée avec 2 % en masse de camphre, diluée dans de l'acétone, et séchée pendant une heure dans une étuve. Ce mélange est ensuite pressé sous air à environ 30 tonnes pendant 5 minutes. Ensuite, la

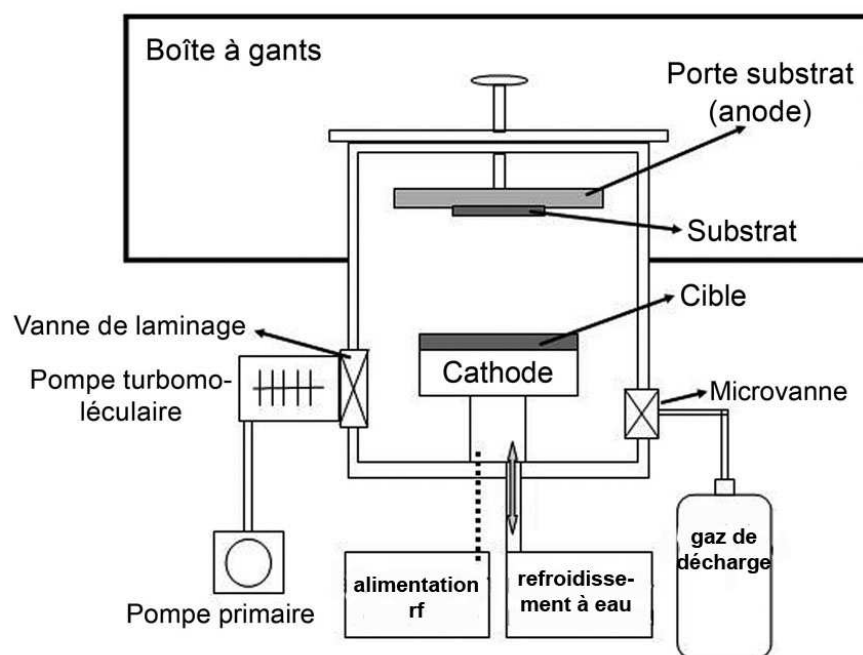


Fig. III.1 – Schéma du dispositif de pulvérisation Plassys intégré dans une boîte à gants



**Fig. III.2** – Photographie de l'appareil de pulvérisation Plassys connecté à une boîte à gants

cible ainsi obtenue est frittée à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures, puis à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 10 heures. Le recuit de la cible permet d'obtenir une cible dense avec une bonne tenue mécanique. La bonne résistance mécanique de la cible est nécessaire afin d'éviter la formation de fissures lors de sa manipulation et lors de la pulvérisation. En effet, l'énergie des ions incidents est majoritairement dissipée sous forme de chaleur ce qui peut entraîner des fissures de la cible, d'autant plus que cette dernière est refroidie par le dessous. L'épaisseur de la cible après le recuit est de l'ordre de  $3.5\text{ mm}$ . Il faut noter qu'il n'a pas été possible de préparer des cibles compactes et rigides sans ajout de liant et sans recuit.

La cible obtenue est ensuite fixée dans l'enceinte de pulvérisation sur le porte-cible (cathode). Afin d'améliorer le contact thermique entre ce dernier et la cible, une feuille d'étain est intercalée. Ce contact thermique est très important pour assurer un bon refroidissement de la cible lors des dépôts et éviter la formation de fissures dues à une température de cible trop élevée. Ces fissures sont néfastes pour les dépôts puisqu'elles peuvent entraîner la pulvérisation de la feuille d'étain située sous la cible et donc conduire à une pollution des couches minces déposées.

### III.1.2.2 Les substrats

Les substrats sont placés dans l'enceinte de pulvérisation sur un plateau situé en face de la cible, dont la rotation permet d'effectuer des dépôts de différentes durées sans interrompre le plasma. Le porte-substrat et donc les substrats se trouvent au potentiel flottant. Selon la caractérisation envisagée, les couches minces sont déposées sur différents types de substrat : du carbone vitreux, de l'acier inoxydable (inox), du silicium orienté (100), du papier aluminium, des lames de verre et des grilles de cuivre recouvertes d'une couche de carbone avec des trous. Le carbone vitreux ainsi que les disques d'inox sont préalablement polis. Les différents types de substrat utilisés en fonction de la caractérisation envisagée sont résumés dans le Tableau II.1 du chapitre II.

### III.1.2.3 Le dépôt

Avant de réaliser les dépôts, l'enceinte de pulvérisation est évacuée par une pompe turbomoléculaire afin d'obtenir un vide limite de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa. Ensuite le gaz de décharge (argon, 99.995 %) ou un mélange gazeux constitué d'argon et d'oxygène (99.5 %) sont introduits. Avant chaque dépôt, une pré-pulvérisation d'une heure est systématiquement effectuée afin d'assurer d'une part, un décapage de la cible et donc d'éliminer l'extrême surface de la cible qui pourrait être polluée, et d'autre part permettre d'atteindre un régime de pulvérisation constant et homogène (ce qui demanderait à être confirmé par une analyse du plasma par un spectromètre de masse ou par spectroscopie optique). Tous les dépôts dans ce travail ont été réalisés à température ambiante, c'est-à-dire sans chauffer intentionnellement le substrat pendant le dépôt des couches minces.

Afin d'étudier l'influence de différents paramètres de dépôt, notamment de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène, sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$ , différentes conditions de dépôt ont été utilisées. Ces dernières sont résumées dans le Tableau III.1.

La durée du dépôt a été légèrement augmentée lorsque les couches minces de  $V_2O_5$  ont été élaborées en présence d'une pression partielle d'oxygène (6 heures au lieu de 5 heures sous une atmosphère d'argon pur) afin de conserver une épaisseur voisine de 400 à 500 nm, car la présence d'oxygène dans le plasma entraîne une diminution de la vitesse de dépôt (cf. partie III.2.2). Dans le cas des couches minces déposées sur une grille de cuivre ou encore sur du carbone vitreux, la durée de dépôt a été significativement réduite, car les caractérisations envisagées (microscopie électronique à transmission

III.2. Influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés physico-chimiques

Pression partielle d'oxygène $p_{O_2}$ [%]		0	10	14	18
Pression totale $p_{totale}$ [Pa]		$\frac{0.5}{1}$ $\frac{1}{2.5}$	1	$\frac{0.5}{1}$ $\frac{1}{2.5}$	1
Puissance appliquée à la cible $P_{V_2O_5}$ [W]		50			
Distance cible-substrat $d$ [cm]		8			
Durée du dépôt $t$ [h]	Substrat inox, aluminium, verre et silicium	5	6		
	Substrat en carbone vitreux, grille de cuivre	0.5	0.75		

**Tab. III.1** – Récapitulatif des conditions de dépôts utilisées pour la synthèse des couches minces de  $V_2O_5$  pur

et spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford) nécessitent des couches minces de très faibles épaisseurs de l'ordre de 100 nm.

## III.2 Influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés physico-chimiques

Comme nous l'avons vu précédemment (parties I.3.2.2 et I.3.3.2), un certain nombre d'études ont été réalisées sur des couches minces de  $V_2O_5$  obtenues par pulvérisation cathodique en variant notamment la pression partielle d'oxygène. Néanmoins, aucune étude systématique reliant les conditions de dépôt aux propriétés électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  n'a été jusqu'alors réalisée.

C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser une étude systématique de l'influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène lors du dépôt sur les propriétés physico-chimiques et de corrélérer ces dernières aux propriétés électrochimiques des couches minces ainsi obtenues.

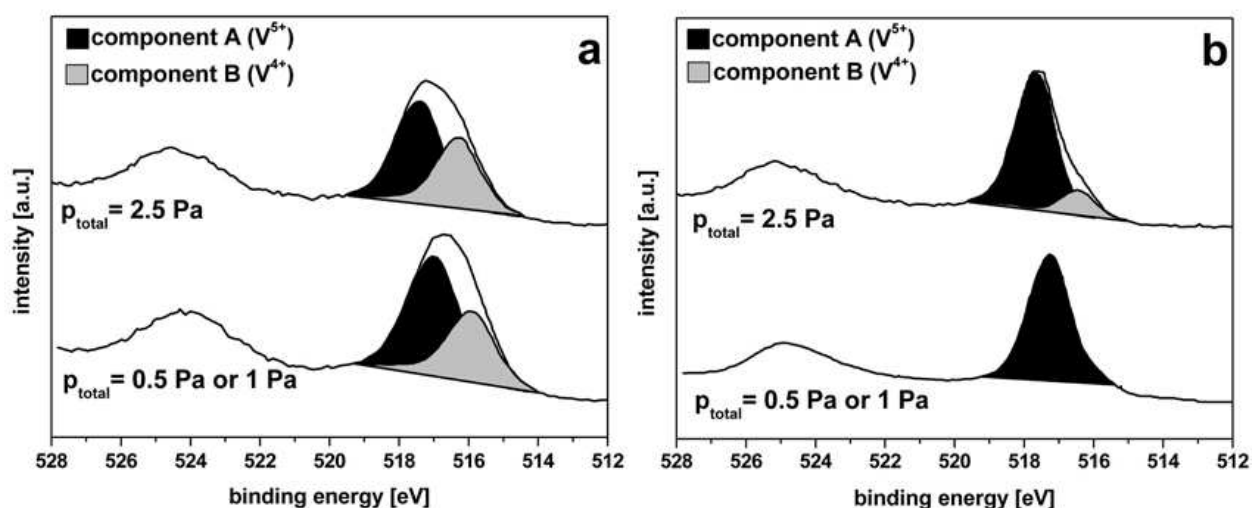
$p_{O_2}$ [%]	$p_{totale}$ [Pa]	Composition chimique	
		RBS	XPS
0	0.5	-	$V_2O_{4.6}$
	1	$V_2O_{4.8}$	$V_2O_{4.6}$
	2.5	-	$V_2O_{4.6}$
10	1	$V_2O_{5.8}$	-
14	0.5	-	$V_2O_5$
	1	$V_2O_{5.7}$	$V_2O_5$
	2.5	-	$V_2O_{4.8}$
18	1	$V_2O_{5.8}$	-

**Tab. III.2** – Composition chimique des couches minces de  $V_2O_5$  pur élaborées sous différentes  $p_{O_2}$  et  $p_{totale}$ .

### III.2.1 Les propriétés chimiques : composition et degrés d'oxydation

Tout d'abord, la composition chimique des couches minces de  $V_2O_5$  a été analysée par RBS et XPS. Le Tableau III.2 rassemble les conditions expérimentales (pression partielle d'oxygène et pression totale) ainsi que les compositions chimiques déterminées par l'une ou les deux techniques d'analyse.

D'une façon générale, la composition chimique de toutes les couches minces obtenues est proche de celle de la cible de  $V_2O_5$  utilisée pour déposer ces dernières. Néanmoins, les couches minces élaborées en absence d'oxygène sont systématiquement sous-stoechiométriques en oxygène. De plus, la teneur en oxygène déterminée par RBS semble très surestimée. Ceci peut être expliqué par l'adsorption de l'oxygène à la surface du substrat lorsque les couches minces sont déposées sous oxygène. Le traitement des spectres RBS par simulation ne permet pas de séparer cet oxygène adsorbé de l'oxygène réellement présent dans la couche mince. Afin de préciser la teneur en oxygène et les degrés d'oxydation du vanadium, des couches minces de  $V_2O_5$  préparées en absence d'oxygène ou sous une pression partielle d'oxygène de 14 % ont été analysées par XPS après un décapage mécanique



**Fig. III.3** – Spectres XPS du pic de coeur  $V2p$  obtenus après un décapage mécanique pour différentes couches minces de  $V_2O_5$  déposées à différentes  $p_{\text{totale}}$  (0.5, 1 et 2.5 Pa) a) en absence d'oxygène ou b) sous  $p_{\text{O}_2} = 14\%$ .

des couches. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure III.3. Le pic de coeur  $V2p$  est caractérisé par la présence d'un doublet  $V2p_{3/2}$  et  $V2p_{1/2}$  dû au couplage spin-orbite (cf. partie II.2.2.1).

Pour les couches minces préparées en absence d'oxygène et quelle que soit la pression totale, le pic de coeur  $V2p_{3/2}$  peut être désommé en deux composantes. La composante A (dont la proportion est voisine de 60 %) correspond aux ions vanadium au degré d'oxydation +5 et se trouve à une énergie de liaison de 517.4 eV. La composante B est caractérisée par une énergie de liaison plus faible de 516.2 à 516.4 eV et correspond aux ions vanadium au degré d'oxydation +4. La présence d'ions  $V^{4+}$  provient du processus d'élaboration des couches minces. Lorsque ces dernières sont déposées en absence d'oxygène, la surface de la cible de  $V_2O_5$  subit une légère réduction due au bombardement par les ions argon. En absence d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation, les particules éjectées de la cible ne peuvent pas être réoxydées, conduisant ainsi au dépôt de couches minces sous-stoechiométriques en oxygène. Dans la suite du texte, nous avons choisi de mentionner les couches minces de  $V_2O_5$  (de manière générique), même lorsque ces dernières sont sous-stoechiométriques en oxygène.

Concernant les couches minces de  $V_2O_5$  préparées sous une pression partielle d'oxygène de 14 % et à une pression totale de 0.5 ou 1 Pa, l'analyse XPS indique la présence de la seule composante A correspondant aux ions  $V^{5+}$ . Par contre, le pic du coeur  $V2p_{3/2}$  des couches minces élaborées à une pression totale plus élevée de 2.5 Pa est caractérisé

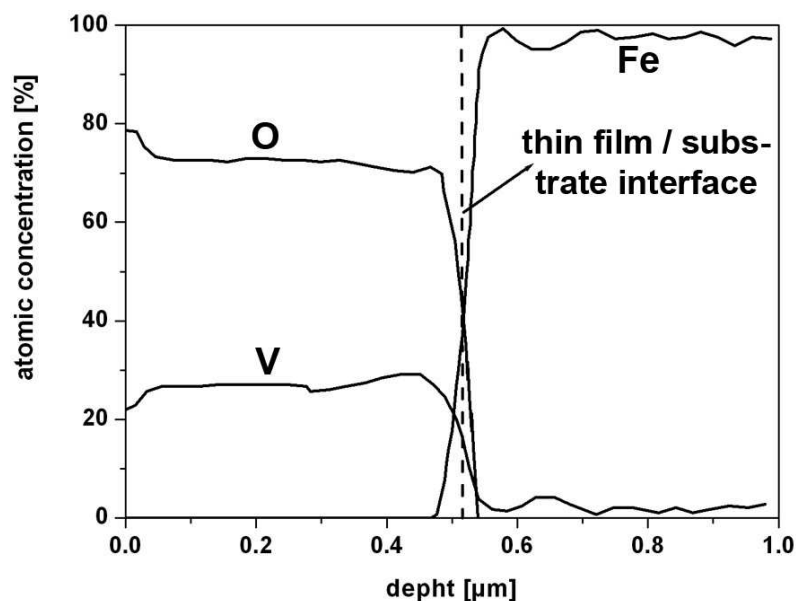
$p_{O_2}$ [%]	$p_{totale}$ [Pa]	$V2p_{3/2}$ ( $V^{5+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{4+}$ )
		Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]
0	0.5	517.4 - (1.7) 58%	516.2 - (1.7) 42%
	1	517.4 - (1.4) 60%	516.4 - (1.4) 40%
	2.5	517.4 - (1.5) 59%	516.2 - (1.5) 41%
14	0.5	517.4 - (1.2) 100%	-
	1	517.4 - (1.6) 100%	-
	2.5	517.4 - (1.3) 82%	516.4 - (1.3) 18%

**Tab. III.3** – Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur  $V2p_{3/2}$  de différentes couches minces de  $V_2O_5$  déposées à différentes  $p_{totale}$  (0.5, 1 et 2.5 Pa) et en absence d'oxygène ou sous  $p_{O_2} = 14$  %.

par la présence d'environ 18 % d'ions  $V^{4+}$ . En effet, l'augmentation de la pression totale dans l'enceinte de pulvérisation conduit à une augmentation du nombre de collisions entre les particules éjectées de la cible et les ions argon présents dans le plasma. Ceci peut provoquer une réduction des particules pulvérisées, et la présence de 14 % de pression partielle d'oxygène dans le plasma n'est pas suffisante pour réoxyder les particules. Le Tableau III.3 regroupe les pourcentages relatifs en ions  $V^{5+}$  et  $V^{4+}$  présents au sein des couches. Ces derniers ont été utilisés pour calculer la composition chimique des couches minces présentée dans le Tableau III.2 en supposant un degré d'oxydation formel égal à -2 pour l'oxygène.

Les résultats obtenus par XPS sont en bon accord avec la couleur des couches minces obtenues dans les différentes conditions expérimentales. Les couches minces déposées en absence d'oxygène sont de couleur bleue foncée, alors que les couches minces préparées sous une pression partielle d'oxygène supérieure ou égale à 10 % sont de couleur jaune-orange, la couleur caractéristique de  $V_2O_5$  stoechiométrique.

Afin d'étudier l'homogénéité de la composition chimique des couches minces en fonction de leur épaisseur, ces dernières ont été analysées par spectroscopie Auger (AES). Cette analyse a révélé une composition chimique homogène sur l'épaisseur pour tous les échantillons, comme cela est illustré dans le cas d'une couche mince de  $V_2O_5$  déposée



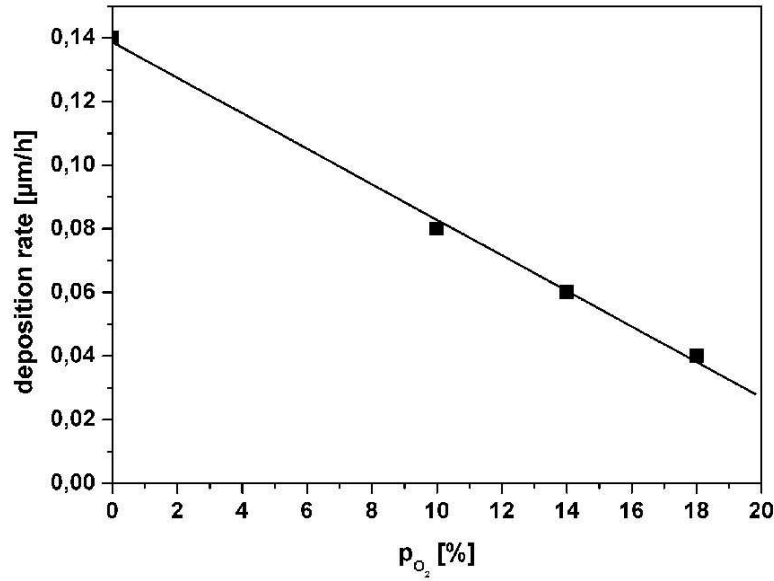
**Fig. III.4** – Spectre Auger pour une couche mince de  $V_2O_5$  déposée à  $p_{totale} = 1 Pa$  sous  $p_{O_2} = 14 \%$ .

sous une pression partielle d'oxygène de 14 % (Figure III.4). Le rapport des pourcentages atomiques oxygène/vanadium est de 2.57, ce qui conduit à une composition très proche de  $V_2O_5$ . Le signal du fer provient du substrat (acier inoxydable).

### III.2.2 La vitesse de dépôt

L'influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse de dépôt des couches minces de  $V_2O_5$  élaborées sous une pression totale de 1 Pa est représentée sur la Figure III.5. L'augmentation de la pression partielle d'oxygène conduit à une forte diminution de la vitesse de dépôt, comme cela a déjà été observé notamment dans le cas de dépôts de couches minces de  $LiNiVO_4$  [65]. Pour une pression partielle d'oxygène de 12 %, la vitesse de dépôt est divisée par deux par rapport à celle obtenue en absence d'oxygène. Cette diminution est linéaire dans le domaine de pression partielle étudié et pourrait être expliquée d'une part, par une modification de la surface de la cible lors du dépôt en fonction du type d'atmosphère, d'autre part par une modification chimique des particules pulvérisées ou des espèces présentes dans le plasma. Lorsque le dépôt est réalisé en absence d'oxygène, la surface de la cible subit une réduction partielle due au bombardement par des ions argon. Dans le cas des dépôts effectués en présence d'oxygène, la surface de la cible est soumise à une compétition entre la réduction due au bombardement avec les ions argon et une réoxydation par l'oxygène présent dans le plasma. Plus la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation augmente plus le second processus devient prédominant,





**Fig. III.5** – Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle d'oxygène pour des couches minces déposées sous  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ .

ce qui induit une diminution de la vitesse de dépôt (sachant que la vitesse de dépôt est bien supérieure lorsqu'on utilise une cible métallique plutôt qu'une cible d'oxyde).

D'autre part, la vitesse de dépôt peut également être influencée par la nature des espèces formées dans le plasma. Sous des pressions partielles d'oxygène importantes, les particules pulvérisées seront oxydées dans l'enceinte de pulvérisation et donc présentes dans le plasma notamment sous forme d'ions moléculaires oxygénés comme par exemple  $VO^{2+}$  [147]. Etant donné que ces derniers ont une taille beaucoup plus grande que les particules non oxygénées, leur libre parcours moyen dans le plasma est réduit, ce qui diminue considérablement la vitesse de dépôt. De plus, dans une moindre mesure, le remplacement d'une petite proportion d'argon par l'oxygène induit une légère diminution du nombre d'ions argon arrivant sur la cible et ainsi une diminution du nombre de particules éjectées.

Nous avons également analysé l'influence de la pression totale sur la vitesse de dépôt. Dans le cas des couches minces déposées en absence d'oxygène, la vitesse de dépôt est quasi-indépendante de la pression totale. Par contre, pour les couches minces déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14 %, la vitesse de dépôt dépend fortement de la pression totale ; elle atteint un maximum pour une pression totale de 1 Pa. Afin d'expliquer ce phénomène, deux processus opposés doivent être considérés. D'une part, l'augmentation de la pression totale dans l'enceinte de pulvérisation se traduit par une augmentation du nombre d'ions argon dans le plasma. Ceci rend plus efficace le bombardement de la cible

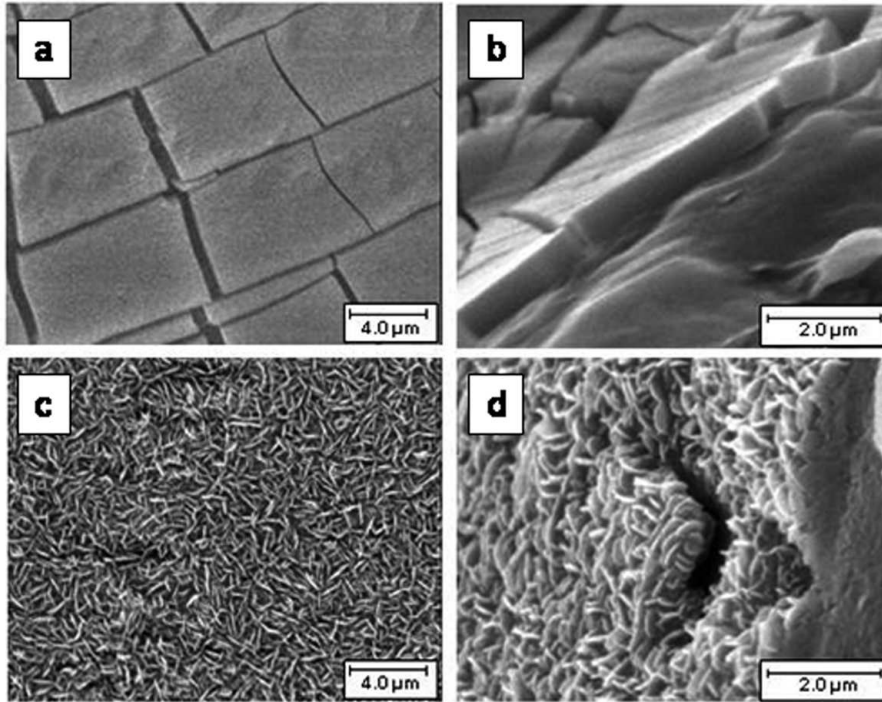
et augmente donc le nombre de particules éjectées, conduisant à une augmentation de la vitesse de dépôt quand on passe de 0.5 à 1 Pa. D'autre part, la présence d'un plus grand nombre d'ions argon dans le plasma augmente le nombre de collisions avec les particules éjectées de la cible, conduisant à une diminution de la vitesse de dépôt entre 1 et 2.5 Pa (réduction du libre parcours moyen).

### III.2.3 La morphologie

Afin d'étudier l'influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur la morphologie, des couches minces de  $V_2O_5$  ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope JEOL JSM-5200. Pour cela, les couches minces ont été déposées sur une feuille d'aluminium. L'intérêt d'utiliser ce substrat réside dans le fait qu'il est aisé de le déchirer afin de pouvoir observer la surface ainsi que la tranche des couches minces. Les couches minces de  $V_2O_5$  étant peu conductrices, une fine couche d'or a été déposée à la surface de ces dernières afin d'éviter une accumulation de charges électroniques sous le faisceau.

La Figure III.6 rassemble les images obtenues pour des couches minces de  $V_2O_5$  déposées à une pression totale de 1 Pa et en absence d'oxygène ou sous une pression partielle d'oxygène de 14 %. La pression partielle d'oxygène a une forte influence sur la morphologie des couches minces, notamment sur la porosité et l'état de la surface (plus ou moins lisse). Pour une pression partielle d'oxygène inférieure ou égale à 10 %, la morphologie obtenue est compacte et dense et les couches possèdent une surface relativement lisse (Figure III.6a et III.6b). Pour des pressions partielles d'oxygène plus élevées, la morphologie est différente. Les couches minces sont poreuses et constituées de bâtonnets d'environ 1  $\mu\text{m}$ , enchevêtrés les uns dans les autres (Figure III.6c et III.6d).

Afin d'étudier l'influence de la pression totale sur la morphologie, des couches minces de  $V_2O_5$  ont été préparées sous différentes pressions totales (0.5, 1 et 2.5 Pa) en absence d'oxygène ou sous une pression partielle d'oxygène de 14 %. En absence d'oxygène, aucune modification de la morphologie n'a été observée quand on passe de 0.5 Pa à 2.5 Pa. En revanche, dans le cas des couches déposées sous une pression partielle de 14 %, une différence de morphologie a été constatée entre les couches minces élaborées à 0.5 Pa et celles déposées à 1 ou 2.5 Pa (Figure III.7). Les couches minces élaborées à une pression totale supérieure à 1 Pa sont poreuses et constituées de petits bâtonnets

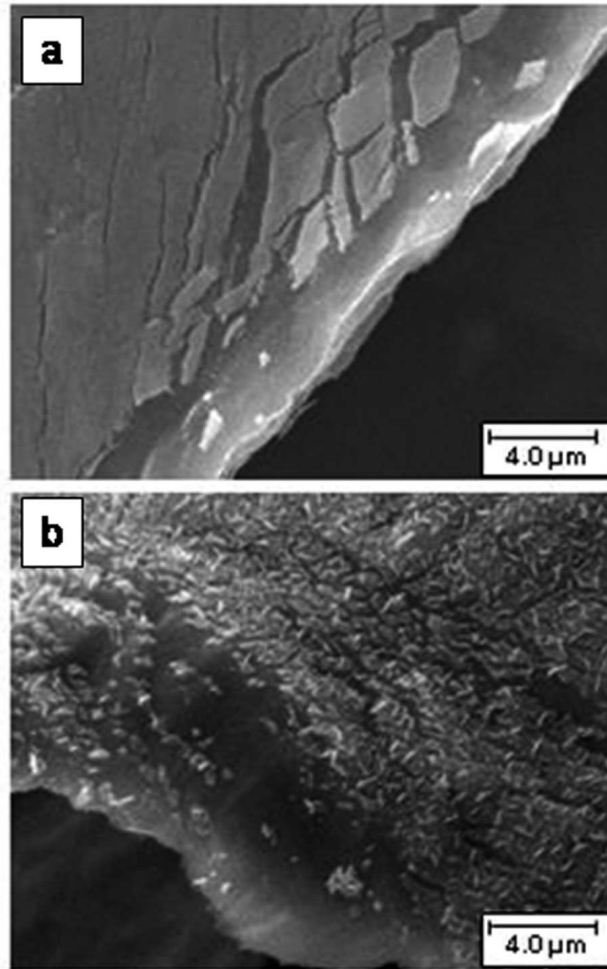


**Fig. III.6** – Images MEB de différentes couches minces de  $V_2O_5$  déposées sous  $p_{totale} = 1 Pa$  et a), b) en absence d’oxygène, c), d) sous  $p_{O_2} = 14 \%$ .

enchevêtrés d’environ  $0.6$  à  $0.7 \mu m$  (Figure III.7b), alors que les couches minces obtenues à une pression totale de  $0.5 Pa$  possèdent une surface plus lisse et semblent être plus denses (Figure III.7a). Cette morphologie semble assez proche de celle observée pour les couches minces élaborées en absence d’oxygène (Figure III.6a et b). Pour une pression totale faible, le libre parcours moyen des particules éjectées de la cible (qui est proportionnel à l’inverse de la pression totale) est plus grand, ce qui est probablement à l’origine de l’augmentation de la densité de ces couches minces. Il faut cependant noter que la vitesse de dépôt étant plus faible dans le cas des couches minces déposées sous une pression totale de  $0.5 Pa$  et  $2.5 Pa$  (cf. paragraphe III.2.2), les couches étudiées par MEB ont une épaisseur plus faible (durées de dépôt équivalentes) que celle préparée à  $1 Pa$ .

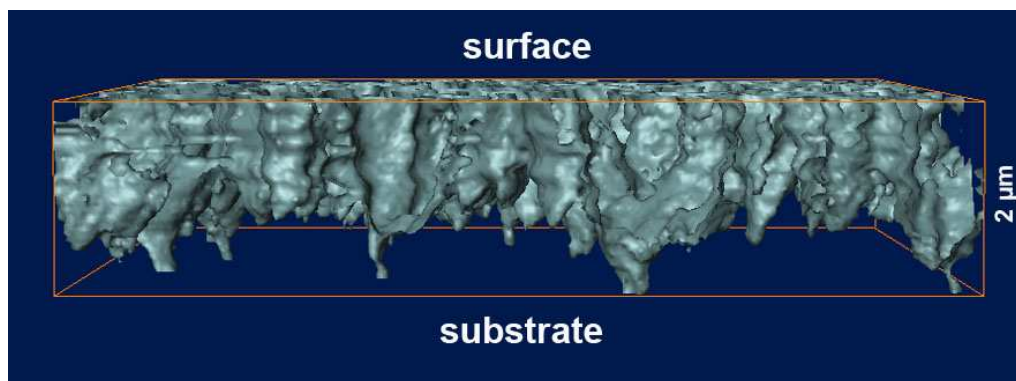
En résumé, des couches minces denses présentant une surface lisse sont obtenues en absence d’oxygène et/ou des pressions totales faibles. Par contre, pour une pression partielle d’oxygène supérieure à  $10 \%$  et/ou des pressions totales égales ou supérieures à  $1 Pa$ , on obtient des couches minces poreuses constituées de bâtonnets enchevêtrés dont la taille dépend de la pression totale.

Afin de mieux analyser la morphologie des couches minces et notamment des mo-



**Fig. III.7** – Images MEB de différentes couches minces de  $V_2O_5$  déposées sous  $p_{O_2} = 14\%$  et a)  $p_{totale} = 0.5\text{ Pa}$ , b)  $p_{totale} = 2.5\text{ Pa}$ .

difications de cette dernière en fonction de l'épaisseur, nous avons utilisé un système d'analyse Auger pour obtenir des images de nos couches minces en utilisant les électrons secondaires. Pour cela, une cinquantaine de décapages ioniques ont été effectués sur une couche « épaisse » cristallisée (épaisseur d'environ  $2\ \mu\text{m}$ , dépôt sous  $p_{O_2} = 14\%$  et  $p_{totale} = 1\text{ Pa}$ ). Afin d'avoir un décapage homogène sur toute la surface de la couche et d'éviter toute modification de la morphologie par le décapage ionique, ce dernier a été réalisé en tournant la couche mince. Après chaque décapage, une image a été générée en utilisant les électrons secondaires. En superposant les images ainsi obtenues, nous avons pu reconstituer la morphologie de la couche mince en fonction de l'épaisseur. La Figure III.8 représente une coupe transversale de la reconstitution de cette couche mince. Il s'avère que la croissance de la couche débute par la formation d'îlots de nucléation. Ensuite a lieu une coalescence de ces îlots qui conduit finalement à la formation d'une couche mince plus ou moins continue mais, dans le cas présent, poreuse.



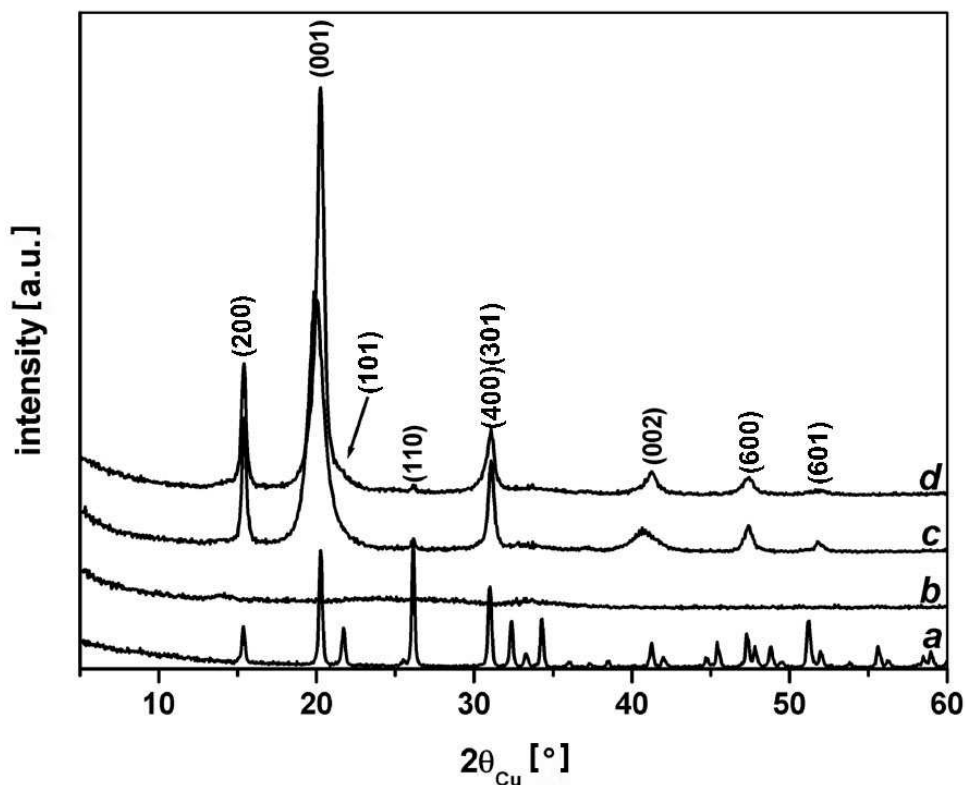
**Fig. III.8** – Reconstitution d'une couche mince cristallisée d'une épaisseur de  $2\ \mu\text{m}$  ( $p_{O_2} = 14\ \%$ ,  $p_{totale} = 1\ \text{Pa}$ ), par imagerie 3D des électrons secondaires réalisée à l'aide d'un spectromètre Auger.

### III.2.4 Les propriétés structurales

#### III.2.4.1 Etude par diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'analyser les propriétés structurales des couches minces de  $V_2O_5$  et l'influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur la structure, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur des couches minces déposées sur silicium (100). Cette analyse a été effectuée soit en utilisant une géométrie Bragg-Brentano,  $\theta/2\theta$  avec un diffractomètre PHILIPS PW 1730, soit en incidence rasante en utilisant un diffractomètre SEIFERT XRD 30003 PTS-3, la radiation utilisée étant la raie  $CuK\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418\ \text{\AA}$ .

Nous nous intéressons dans un premier temps à l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la structure des couches minces. La Figure III.9 présente les diffractogrammes obtenus pour des couches minces de  $V_2O_5$  déposées sous différentes pressions partielles d'oxygène et à une pression totale de  $1\ \text{Pa}$ . Le diffractogramme obtenu pour la poudre de  $V_2O_5$  utilisée pour préparer la cible est ajouté pour comparaison (Figure III.9a). Les diffractogrammes obtenus pour des couches minces élaborées sous des pressions partielles d'oxygène inférieures ou égales à  $10\ \%$  ne font apparaître aucune raie de diffraction (Figure III.9b). Ces couches semblent donc être amorphes ou nano-cristallisées avec une taille des domaines de cohérence inférieure à  $30\ \text{\AA}$ , la taille limite qui peut être détectée par diffraction des rayons X.



**Fig. III.9** – Diffractogrammes obtenus en géométrie  $\theta/2\theta$  pour des couches minces déposées sous  $p_{\text{totale}} = 1$  Pa et sous différentes  $p_{\text{O}_2}$  : b) 10 %, c) 14 % et d) 18 %. Le diffractogramme obtenu pour une poudre de  $\text{V}_2\text{O}_5$  est également donné pour comparaison (a).

Pour les couches minces déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14 %, plusieurs raies de diffraction relativement larges et caractéristiques de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont observées (Figure III.9c). Ces raies peuvent être indexées dans une maille orthorhombique du groupe d'espace  $Pmmn$  (59). Pour une pression partielle d'oxygène de 18 %, les mêmes raies sont observées, mais elles sont plus intenses et un peu plus fines (Figure III.9d). Ceci indique une meilleure cristallinité des couches minces. Dans les deux cas, une forte orientation préférentielle est observée avec l'axe  $c$  perpendiculaire au substrat (les feuillettes (a, b) de la structure orthorhombique sont donc parallèles au substrat). Cette dernière est plus marquée pour les couches déposées sous la pression partielle d'oxygène la plus élevée ( $p_{\text{O}_2} = 18$  %). Le Tableau III.4 résume les positions des maxima des raies  $2\theta_{\text{Cu}}$ , les indices  $(hkl)$  et les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  obtenus pour les couches minces déposées sous des pressions partielles de 14 % et 18 %. La principale différence provient du paramètre  $c$  qui est égal à 4.43 Å pour la couche mince déposée sous  $p_{\text{O}_2} = 14$  %, alors qu'il vaut 4.37 Å pour celle déposée sous  $p_{\text{O}_2} = 18$  %. Cette valeur est proche de celle obtenue pour  $\text{V}_2\text{O}_5$  massif (4.368(1) Å, [83]), ce qui traduit une structure mieux ordonnée.

$p_{O_2} = 14\%$			$p_{O_2} = 18\%$		
$2\theta_{Cu} [^\circ]$	$(hkl)$	$d_{hkl} [\text{Å}]$	$2\theta_{Cu} [^\circ]$	$(hkl)$	$d_{hkl} [\text{Å}]$
15.41	(200)	5.75(0)	15.39	(200)	5.76(5)
19.92	(001)	4.45(0)	20.26	(001)	4.38(5)
21.36	(101)	4.16(0)	21.36	(101)	4.16(0)
26.15	(110)	3.40(8)	26.15	(110)	3.40(8)
31.08	(400)(301)	2.87(9)	31.07	(400)(301)	2.88(1)
41.60	(002)	2.21(8)	41.26	(002)	2.18(7)
47.39	(600)	1.91(8)	47.41	(600)	1.91(9)
51.79	(601)	1.76(5)	51.98	(601)	1.75(9)

**Tab. III.4** – Récapitulatif des positions des maxima des raies  $2\theta_{Cu}$ , des indices  $(hkl)$  et des distances interréticulaires correspondantes obtenus pour deux couches minces déposées sous  $p_{totale} = 1 \text{ Pa}$  avec  $p_{O_2} = 14 \%$  et  $p_{O_2} = 18 \%$ .

De plus, dans le cas de domaines de cohérence de petite taille, il est possible de relier la largeur de la raie de diffraction à la dimension moyenne des domaines au moyen de la formule classique de Scherrer qui s'exprime par la relation suivante :

$$\beta = \frac{19 \cdot \lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

$D$  est la taille du domaine de cohérence dans la direction normale aux plans réticulaires,  $\beta$  est la largeur propre intrinsèque de la raie de diffraction. Le coefficient 19 est le facteur de forme de Scherrer.

En réalité, la largeur intrinsèque de la raie de diffraction s'exprime à partir de la largeur observée  $B$  et de la résolution expérimentale  $b$ , caractéristique du diffractomètre utilisé, soit :

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (\text{III.2})$$

Pour le diffractomètre utilisé pour cette étude,  $b$  est égale à 0.08.

$(hkl)$	$B$	$\beta$	$\theta_{Cu}$	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	$(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}) \cdot \frac{\pi}{180}$	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$
(001)	1.082	1.080	9.961	0.690	0.0120	0.1120
(002)	1.327	1.324	20.330	0.805	0.0140	0.2250
(200)	0.302	0.291	7.704	0.187	0.0033	0.0869
(400)	0.414	0.406	15.539	0.254	0.0044	0.1750
(600)	0.514	0.507	23.693	0.329	0.0057	0.2606

**Tab. III.5** – Récapitulatif des indices  $(00l)$  et  $(h00)$ , des largeurs à mi-hauteur observées  $B$ , des largeurs propres intrinsèques  $\beta$  et des positions des maxima des raies  $\theta_{Cu}$  obtenus pour des couches minces déposées sous  $p_{totale} = 1$  Pa avec  $p_{O_2} = 14$  %.

L'élargissement de la raie de diffraction peut provenir à la fois de l'effet de taille des cristallites et de la distribution aléatoire des paramètres cristallins autour d'une valeur moyenne. Si nous considérons ces deux effets, l'équation devient :

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + K' \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (\text{III.3})$$

Le facteur  $K'$  caractérise la déformation du réseau,  $D$  est la taille des domaines de cohérence.

A partir de la largeur propre intrinsèque  $\beta$  des raies de diffraction et leurs positions  $\theta_{Cu}$ , il est possible de calculer la taille des domaines de cohérence en fonction de l'orientation.

$p_{O_2} = 14$  %

Les largeurs propres intrinsèques  $\beta$  des raies de diffraction et leurs positions  $\theta_{Cu}$  sont regroupées dans le tableau III.5.

A partir de la Figure III.10, il est possible d'en déduire la taille du domaine de cohérence qui correspond à l'inverse de l'ordonnée à l'origine. Nous avons ainsi pu estimé la taille des domaines de cohérence à environ 100 Å selon la direction  $[00l]$  et environ 500 Å selon la direction  $[h00]$ . Ce résultat est en bon accord avec la morphologie de ces couches minces montrant une croissance sous forme de bâtonnets.



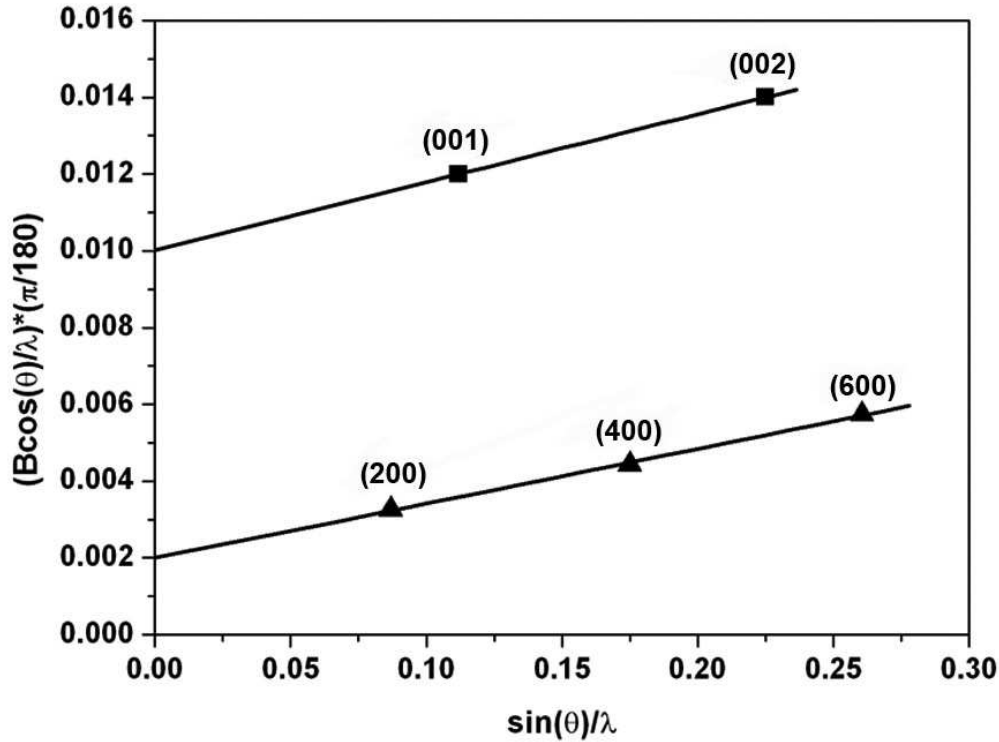


Fig. III.10 – Evolution de  $\beta \cos \theta \lambda$  en fonction de  $\sin \theta \lambda$  pour des couches minces déposées sous  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$  avec  $p_{O_2} = 14 \%$ .

$p_{O_2} = 18 \%$

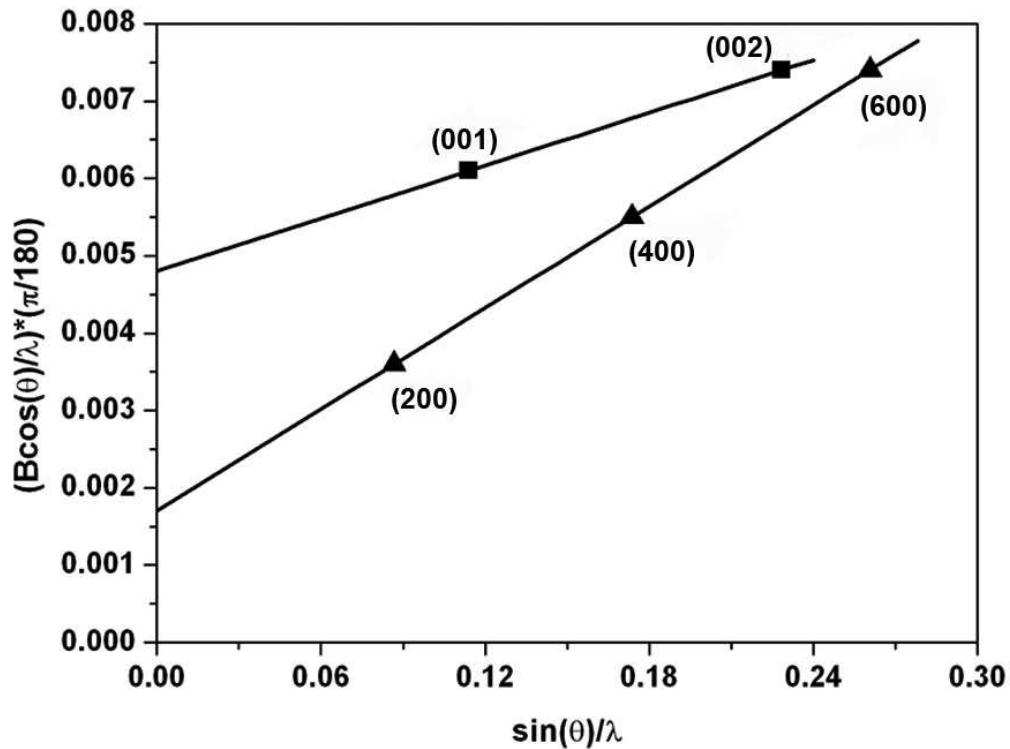
Les largeurs propres intrinsèques  $\beta$  des raies de diffraction et leurs positions  $2\theta_{Cu}$  sont regroupées dans le Tableau III.6 et la Figure III.11 représente l'évolution de  $\beta \cos \theta \lambda$  en fonction de  $\sin \theta \lambda$ . La taille des domaines de cohérence a été estimée à environ  $210 \text{ \AA}$  selon la direction  $[00l]$  et environ  $590 \text{ \AA}$  selon la direction  $[h00]$ . Ceci confirme une meilleure cristallinité de ces couches minces par rapport à celles obtenues sous  $p_{O_2} = 14 \%$ .

### faibles $p_{O_2}$

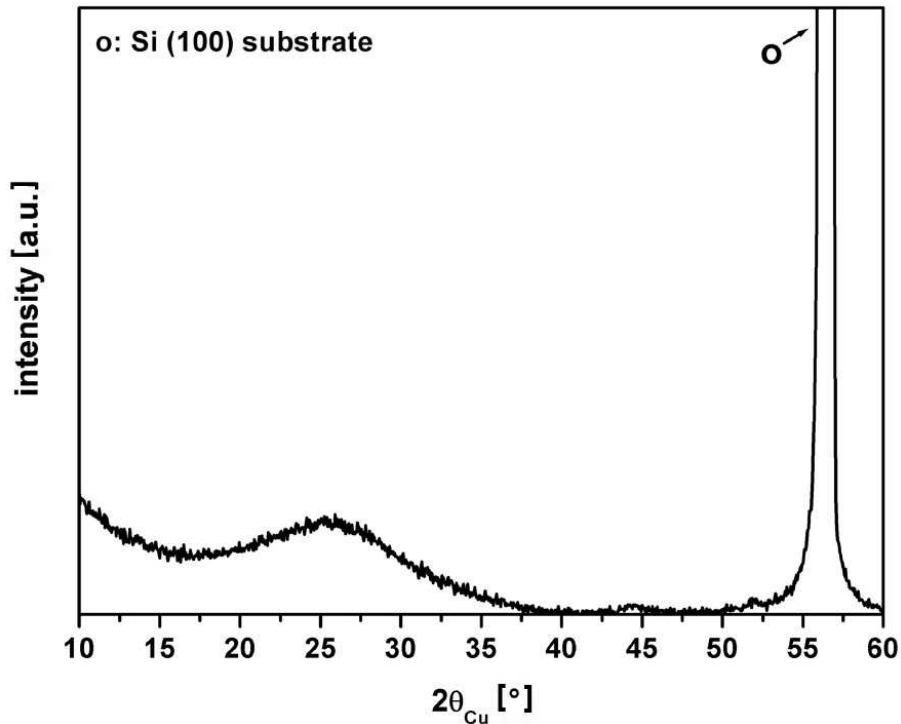
Afin de confirmer le caractère amorphe des couches minces déposées en absence ou sous une faible pression partielle d'oxygène, une étude par diffraction des rayons X en incidence rasante a été réalisée sur des couches minces élaborées en absence d'oxygène et sous une pression totale de  $1 \text{ Pa}$ . Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'étude de couches minces, car en utilisant un angle d'incidence relativement petit (dans le cas présent :  $3^\circ$ ) une quantité plus grande du matériau peut être sondée. La Figure III.12 représente le diffractogramme ainsi obtenu. Ce diffractogramme fait apparaître principalement un pic large et peu intense à un angle  $2\theta_{Cu}$  d'environ  $26^\circ$ , confirmant donc le

$(hkl)$	$B$	$\beta$	$\theta_{Cu}$	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	$(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}) \cdot \frac{\pi}{180}$	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$
(001)	0.555	0.549	10.132	0.350	0.0061	0.1141
(002)	0.705	0.700	20.630	0.425	0.0074	0.2285
(200)	0.332	0.322	7.696	0.207	0.0036	0.0868
(400)	0.512	0.505	15.534	0.316	0.0055	0.1737
(600)	0.720	0.715	23.704	0.425	0.0074	0.2607

**Tab. III.6** – Récapitulatif des indices  $(00l)$  et  $(h00)$ , des largeurs à mi-hauteur observées  $B$ , des largeurs propres intrinsèques  $\beta$  et des positions des maxima des raies  $\theta_{Cu}$  obtenus pour des couches minces déposées sous  $p_{totale} = 1 Pa$  avec  $p_{O_2} = 18 \%$ .



**Fig. III.11** – Evolution de  $\beta \cos \theta \backslash \lambda$  en fonction de  $\sin \theta \backslash \lambda$  pour des couches minces déposées sous  $p_{totale} = 1 Pa$  avec  $p_{O_2} = 18 \%$ .



**Fig. III.12** – Diffractogramme des rayons X en incidence rasante pour une couche mince déposée en absence d’oxygène sous  $p_{totale} = 1 Pa$ .

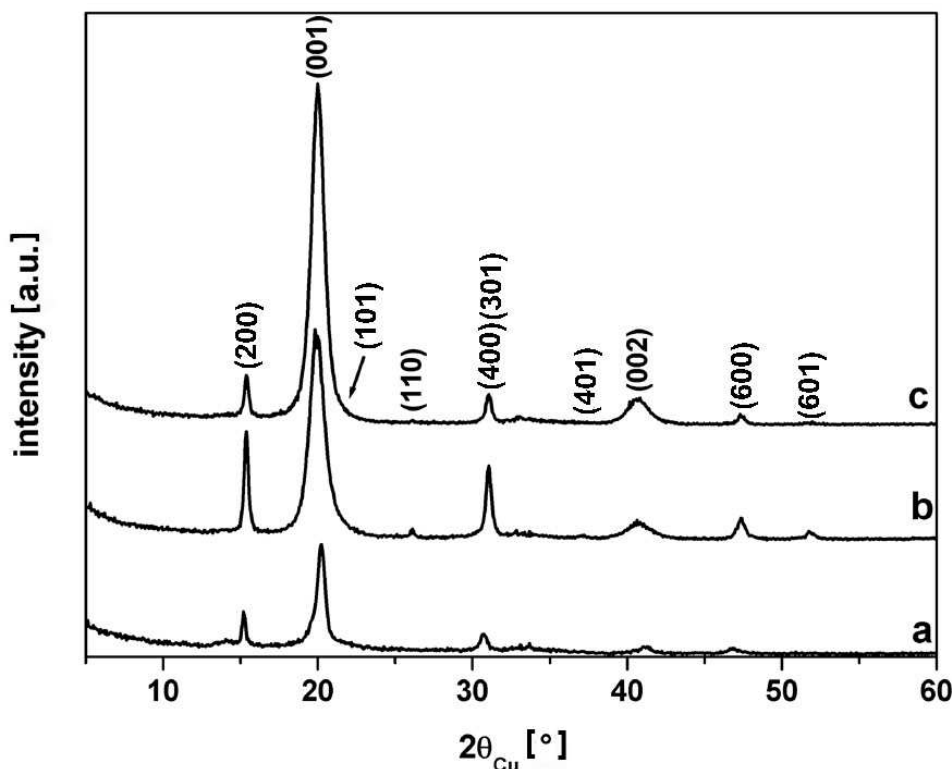
caractère amorphe ou nanocristallisé du matériau.

Dans une seconde étape, nous avons étudié l’influence de la pression totale (0.5, 1 et 2.5 Pa) lors du dépôt sur les propriétés structurales, des couches minces de  $V_2O_5$  déposées en absence d’oxygène ou sous une pression partielle d’oxygène de 14 %. Dans le cas des couches minces déposées en absence d’oxygène, aucune influence de la pression totale sur la structure n’a été remarquée. Ces dernières restent amorphes ou bien nano-cristallisées, quelle que soit la pression totale lors du dépôt.

La Figure III.13 représente l’évolution des diffractogrammes pour des couches minces de  $V_2O_5$  déposées sous une pression partielle d’oxygène de 14 % et sous différentes pressions totales (0.5, 1 et 2.5 Pa). Une augmentation de l’orientation préférentielle des couches minces avec l’axe c perpendiculaire au substrat est observée lorsque la pression totale augmente.

### III.2.4.2 Étude par microscopie électronique à transmission (TEM)

Une étude préliminaire par microscopie électronique à transmission (TEM) a été réalisée sur des couches minces de  $V_2O_5$  déposées en absence d’oxygène (couches minces amorphes d’après l’analyse par diffraction des rayons X) ou sous une pression partielle d’oxygène de 14 % (couches cristallisées). Dans le cas des couches minces amorphes,



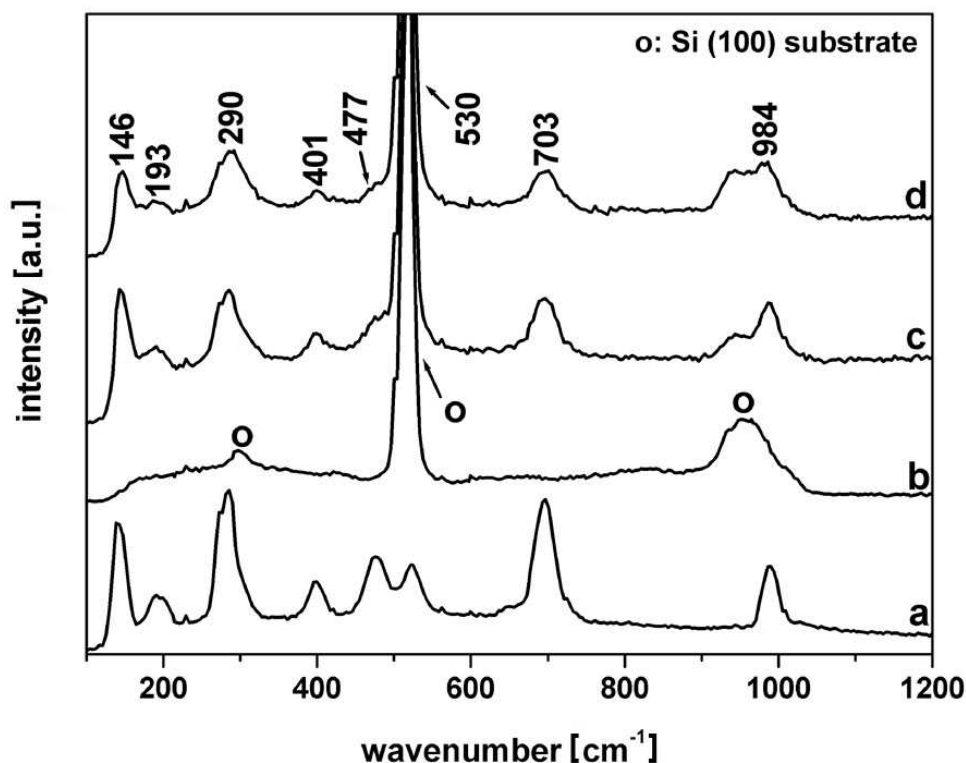
**Fig. III.13** – Evolution des diffractogrammes obtenus pour des couches minces de  $V_2O_5$  déposées sous  $p_{\text{O}_2} = 14\%$  et à différentes  $p_{\text{totale}}$  : a) 0.5 Pa, b) 1 Pa et c) 2.5 Pa.

l'analyse par TEM semblerait montrer l'existence de nanodomains cristallisés dont la taille est d'environ 15 à 20 nm. Ces résultats demanderaient à être confirmé par une étude plus détaillée actuellement en cours.

### III.2.4.3 Etude par spectroscopie Raman

Afin de confirmer l'influence de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés structurales des couches minces, nous avons également entrepris une étude par spectroscopie Raman. Cette dernière a été effectuée sur des couches minces de  $V_2O_5$  déposées à une pression totale de 1 Pa et sous différentes pressions partielles d'oxygène. Le substrat utilisé était du silicium (100). Le spectromètre utilisé était un microspectromètre Raman multicanal DILOR DIDACRAM équipé d'un laser He/Ne ( $\lambda = 632.8$  nm) d'une puissance de 5 mW. Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante dans une gamme de nombre d'onde allant de  $100\text{ cm}^{-1}$  à  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

La Figure III.14 représente les spectres Raman obtenus pour différentes couches minces déposées à une pression totale de 1 Pa et sous des pressions partielles d'oxygène de 10 %,



**Fig. III.14** – Spectres Raman obtenus pour des couches minces déposées sous  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$  et différentes  $p_{O_2}$  : b) 10 %, c) 14 % et d) 18 %. Le spectre obtenu pour une poudre de  $V_2O_5$  est également représenté (a).

14 % et 18 %. Le spectre Raman obtenu pour une poudre de  $V_2O_5$ , utilisée pour préparer la cible, est également donné.

Tout d'abord, il faut noter que tous les spectres Raman des couches minces font apparaître les trois modes actifs en Raman du substrat silicium : une bande de vibration très intense à  $520 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que deux bandes peu intenses à environ  $300 \text{ cm}^{-1}$  et  $940 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas des couches minces préparées sous une pression partielle d'oxygène de 10 %, on note la présence d'une bande de vibration très large et peu intense à  $984 \text{ cm}^{-1}$ , confirmant le caractère amorphe de cette couche mince. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X. L'augmentation de la pression partielle d'oxygène conduit à une meilleure cristallinité des couches minces. En effet, pour des couches minces déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14 % ou 18 %, les bandes observées sont plus nombreuses et plus intenses. Leurs positions sont en bon accord avec celles observées pour  $V_2O_5$  massif [148]. La Figure III.15 représente la projection sur le plan  $\langle 001 \rangle$  de  $V_2O_5$  afin de mieux visualiser les différentes vibrations conduisant au spectre Raman. Les spectres peuvent être divisés en deux régions, une région basse fréquence et une région haute fréquence. Les bandes présentes aux basses fréquences correspondent à des vibrations

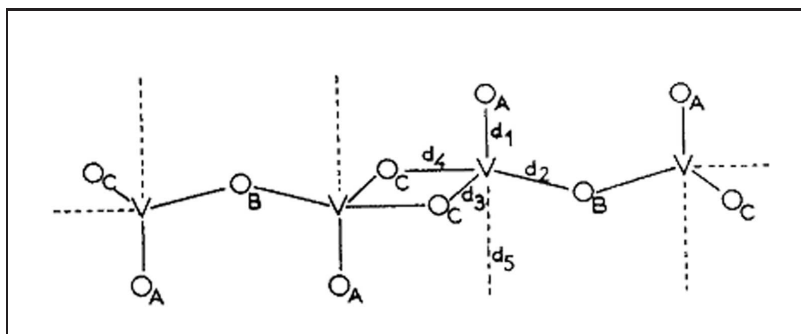


Fig. III.15 – Projection sur le plan  $\langle 001 \rangle$  de la structure de  $V_2O_5$ .

de déformation d'un vanadium coordonné par deux atomes d'oxygène  $O_A-V-O_B$  ( $290\text{ cm}^{-1}$ ) et d'un oxygène coordonné par deux atomes de vanadium  $V-O_B-V$  ( $477\text{ cm}^{-1}$  et  $401\text{ cm}^{-1}$ ). Aux hautes fréquences, on retrouve les bandes correspondant à des vibrations d'élongation des liaisons  $V-O_C$  ( $703\text{ cm}^{-1}$ ),  $V-O_B-V$  ( $530\text{ cm}^{-1}$ ) et  $V=O_A$  ( $984\text{ cm}^{-1}$ ). Dans le cas présent, la bande de vibration à  $530\text{ cm}^{-1}$  est masquée par la présence d'une bande intense correspondant au substrat de silicium. On peut également déduire quelques informations structurales des spectres Raman, notamment de la présence de deux bandes de vibration à très basse fréquence. La bande observée à  $146\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration du réseau  $(V_2O_5)_n$  et traduit l'existence d'une orientation préférentielle dans les couches minces, ce qui confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X. La bande présente à  $193\text{ cm}^{-1}$  peut être associée à la structure lamellaire de  $V_2O_5$ .

## Résumé

Dans cette partie, l'effet des conditions de dépôt telles que la pression partielle d'oxygène et la pression totale sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de  $V_2O_5$  a été étudié. Il a été mis en évidence que ces deux paramètres ont une forte influence sur les propriétés chimiques, morphologiques et structurales.

Pour des pressions partielles d'oxygène inférieures ou égales à 10 %, les couches minces obtenues sont amorphes ou nanocristallisées, denses et présentent une surface lisse. Aucune influence de la pression totale sur les propriétés de ces couches minces n'a été observée. Du fait que ces couches minces sont préparées en absence d'oxygène, il se produit une réduction de la cible due au bombardement des ions argon, ce qui induit une sous-stoechiométrie en oxygène et donc une composition  $V_2O_{4.6}$ .

Dans le cas des pressions partielles d'oxygène supérieures à 10 %, les couches minces obtenues sont cristallisées, constituées de bâtonnets enchevêtrés et présentent une surface

très poreuse. Notons une exception pour les couches élaborées sous une pression totale faible de 0.5 Pa ayant une morphologie proche de celle des couches minces amorphes. Pour toutes ces couches minces, une orientation préférentielle avec l'axe  $c$  perpendiculaire au substrat est observée. Cette dernière est d'autant plus marquée pour des couches minces déposées sous une pression totale élevée. A l'exception des couches minces élaborées à une pression totale élevée de 2.5 Pa, pour lesquelles on observe la présence d'une faible quantité d'ions  $V^{4+}$ , les couches minces obtenues sous des pressions partielles d'oxygène supérieures à 14 % sont stoechiométriques en oxygène.

### III.3 Influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés électrochimiques

Dans la partie précédente nous avons vu que la pression partielle d'oxygène ainsi que la pression totale (dans une moindre mesure) ont une forte influence sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de  $V_2O_5$ , notamment sur la morphologie et la structure. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur les propriétés électrochimiques et de relier ces dernières aux propriétés physico-chimiques, notamment à la morphologie et à la structure des couches minces. L'étude de l'influence de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  a été effectuée sur des couches minces déposées en absence d'oxygène ou sous une pression partielle d'oxygène de 14 %. Par souci de clarté, nous avons choisi de ne présenter que les résultats obtenus pour ces deux conditions de dépôt, ces dernières permettant d'obtenir les deux types de structure et de morphologie représentatifs des différentes couches minces que nous avons préparées.

#### III.3.1 Etude par cyclage galvanostatique

Afin d'évaluer les performances électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$ , notamment la capacité et la tenue en cyclage, une étude par cyclage galvanostatique a été réalisée. Les conditions de cyclage ont été précisées dans le chapitre II.2.3. La chaîne électrochimique est la suivante :



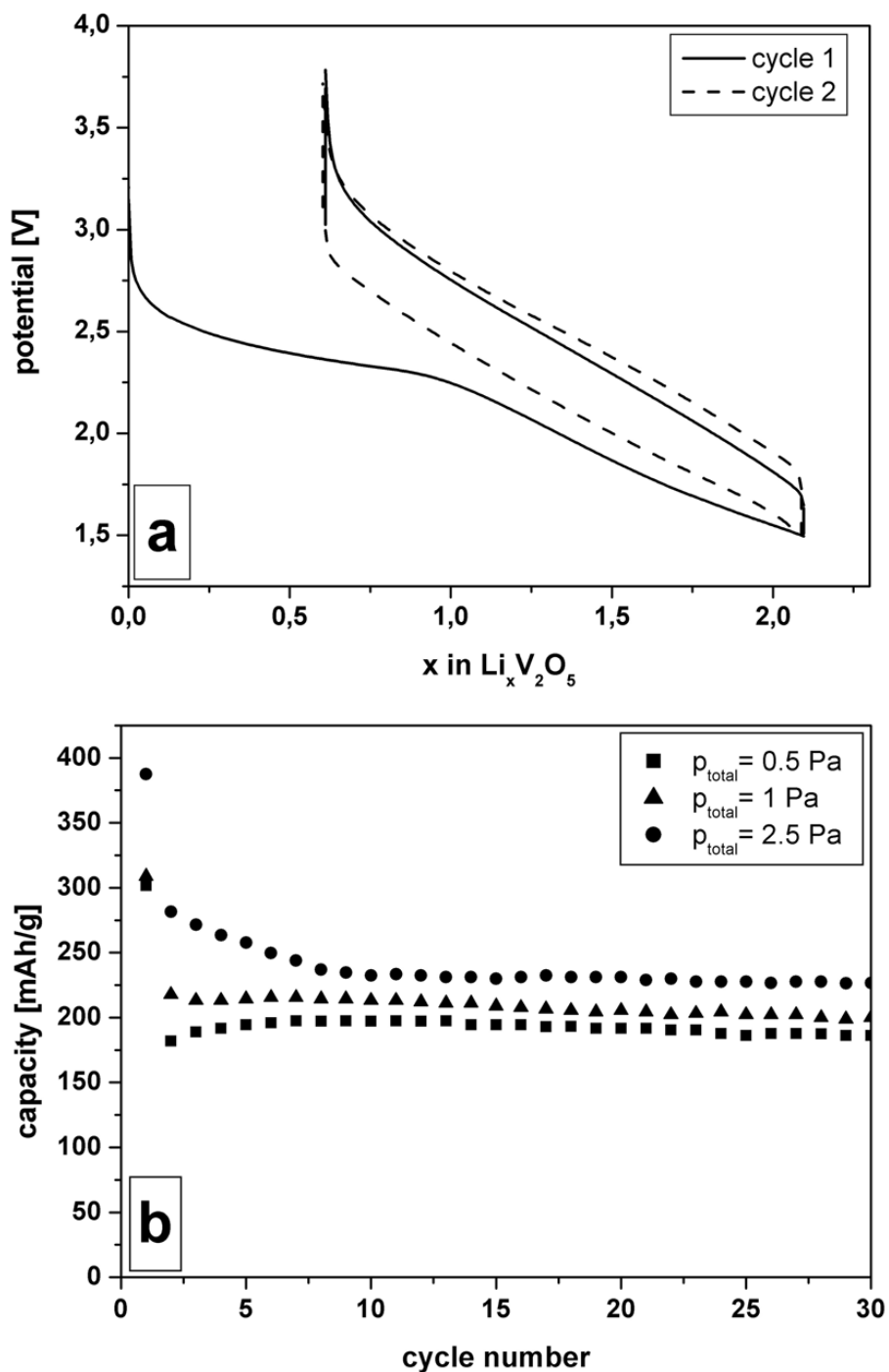
*Il convient de rappeler que les teneurs en ions lithium intercalés (et donc par conséquent les valeurs de capacité) sont entachées d'une incertitude de l'ordre de 10 % qui est due au manque de précision sur la masse des couches minces, cette dernière étant faible (typiquement de l'ordre de 0.1 à 0.3 mg). Afin de limiter le plus possible cette incertitude, pour chaque condition de dépôt plusieurs couches minces ont été analysées afin de vérifier la reproductibilité des valeurs.*

*La Figure III.16a représente les deux premiers cycles galvanostatiques d'une couche mince de  $\text{V}_2\text{O}_5$  amorphe, déposée en absence d'oxygène et à une pression totale de 1 Pa. L'allure de la courbe de décharge au premier cycle fait apparaître un pseudo-plateau vers 2.4 V/Li. Au cycle suivant, la courbe ne présente aucune singularité, ce qui est caractéristique d'un matériau amorphe. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus en diffraction de rayons X et en TEM (existence de nanodomains cristallisés). Le potentiel en circuit ouvert (OCV) de l'ordre de 3.2 V/Li est inférieur à celui de  $\text{V}_2\text{O}_5$  stoechiométrique cristallisé qui est de l'ordre de 3.5 V/Li. Ceci est cohérent avec la présence d'ions vanadium au degré d'oxydation +4 dans le matériau de départ, comme cela a été observé par spectroscopie XPS (partie III.2.1). Une allure similaire de la courbe de décharge a été observée pour toutes les couches minces amorphes déposées en absence d'oxygène ou sous de faibles pressions partielles d'oxygène, quelle que soit la pression totale lors du dépôt.*

*La Figure III.16b montre l'évolution de la capacité massique en fonction du nombre de cycles pour des couches minces déposées en absence d'oxygène et à différentes pressions totales (0.5, 1, et 2.5 Pa). Après la décroissance des tout premiers cycles, toutes les couches minces sont caractérisées par une très bonne tenue en cyclage, quelle que soit la pression totale. Il semblerait que les meilleures capacités en décharge aient été obtenues pour les couches minces élaborées à une pression totale élevée de 2.5 Pa (les valeurs étant néanmoins relativement proches).*

*Les deux premiers cycles galvanostatiques d'une couche mince cristallisée, déposée sous 14 % de pression partielle d'oxygène, sont représentés sur la Figure III.17a. La première décharge est caractérisée par la présence de quatre plateaux respectivement à 3.4, 3.2, 2.3 et 1.9 V/Li. Un comportement similaire a déjà été mis en évidence pour  $\text{V}_2\text{O}_5$  massif [18, 131, 149] et a été attribué aux différentes transitions de phases structurales qui interviennent lors de l'intercalation du lithium dans le matériau (chapitre I.3.3.1). En*

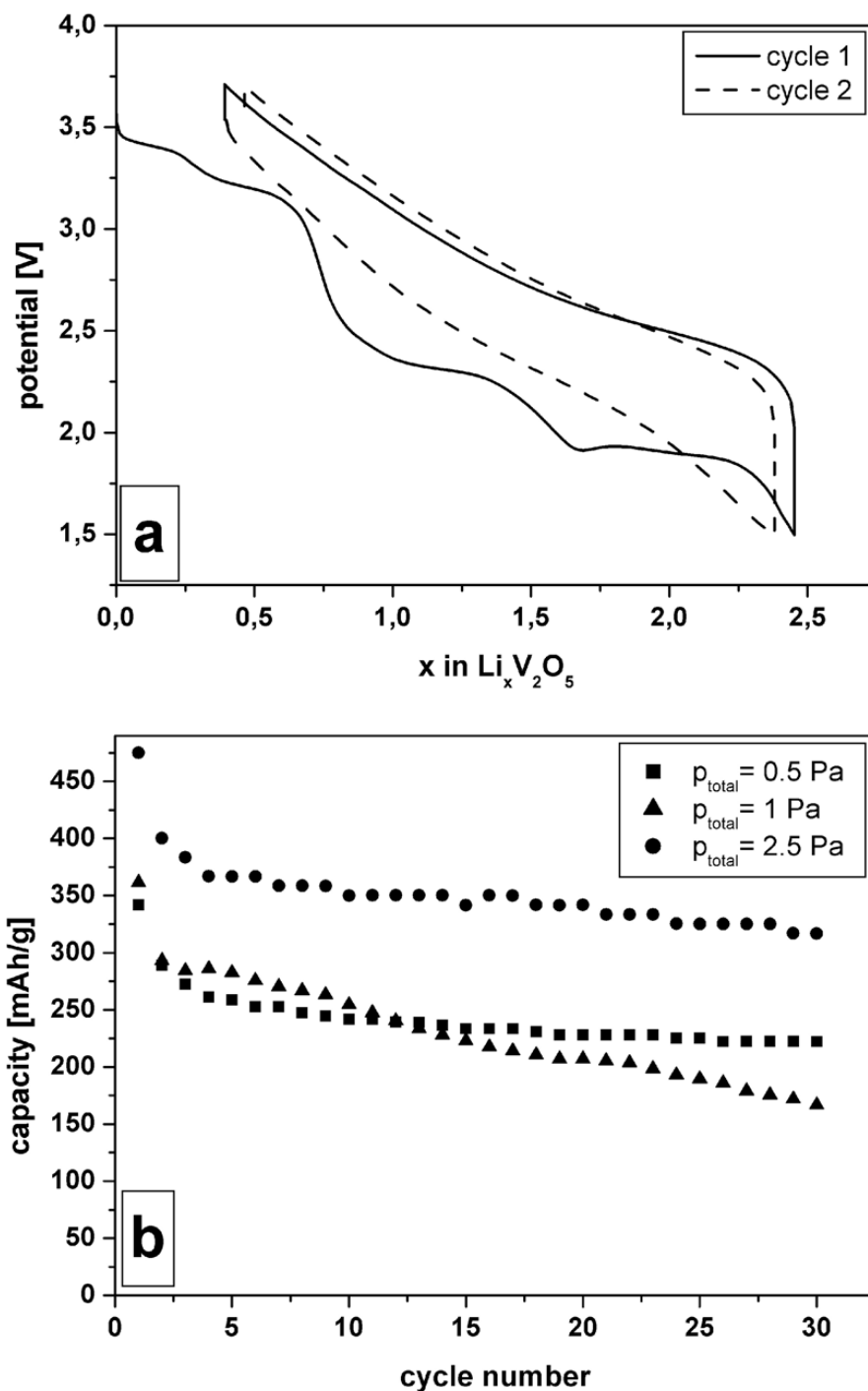




**Fig. III.16** – Résultats électrochimiques obtenus en cyclage galvanostatique pour différentes couches minces déposées en absence d'oxygène. a) Les deux premiers cycles galvanostatiques obtenus pour une couche mince déposée à 1 Pa. b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces élaborées sous différentes  $p_{totale}$  (0.5, 1, et 2.5 Pa).

effet, chaque plateau est caractéristique d'un domaine biphasé. Lors de la première charge et des cycles suivants, les plateaux observés lors de la première décharge disparaissent, et la courbe de cyclage devient similaire à celle des couches minces amorphes. Dans le cas de  $V_2O_5$  massif, un comportement similaire a été observé; il a été attribué à la formation irréversible de la phase  $\omega$ - $Li_3V_2O_5$  lors de la décharge à un potentiel de 1.5 V/Li [18]. Afin de pouvoir comparer le comportement électrochimique de nos couches minces de  $V_2O_5$  à celui de  $V_2O_5$  massif, nous avons effectué une étude par diffraction des rayons X sur des couches minces lithiées à différentes profondeurs de décharge (correspondant aux différents plateaux). Les résultats seront présentés dans la partie III.3.2. Il convient de noter que les couches minces cristallisées sont caractérisées par une meilleure réversibilité de l'intercalation/désintercalation du lithium au premier cycle par rapport aux couches minces amorphes, c'est-à-dire moins d'ions lithium restent irréversiblement intercalés dans le matériau à la fin de la première charge.

La Figure III.17b montre l'évolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles pour des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14 % et à différentes pressions totales (0.5, 1 et 2.5 Pa). Les capacités les plus élevées ont été obtenues pour les couches minces élaborées sous une pression totale élevée de 2.5 Pa, comme cela a déjà été observé dans le cas des couches minces amorphes. En outre, pour une pression totale donnée, les couches minces cristallisées présentent des capacités plus élevées que leurs homologues amorphes. Par contre, à l'exception de la couche mince élaborée sous une faible pression totale de 0.5 Pa, elles sont caractérisées par une décroissance continue de la capacité au cours du cyclage. Cette décroissance est très nettement marquée dans le cas des couches minces préparées à une pression totale de 1 Pa; elle est beaucoup moins prononcée dans le cas d'une pression totale de 2.5 Pa. Comme nous l'avons montré dans la partie III.2.3, les couches minces déposées à une pression totale de 0.5 Pa présentent une morphologie plus dense et lisse, similaire à celle des couches minces amorphes. Il semblerait donc évident que la morphologie des couches minces ait une forte influence sur les performances électrochimiques des couches minces, notamment en termes de stabilité en cyclage. Une morphologie dense et lisse favorise une bonne tenue en cyclage, alors qu'une morphologie poreuse conduit à une capacité en décharge initialement plus élevée, mais qui diminue continûment au cours des cycles. Un effet similaire de la morphologie sur les performances électrochimiques a été récemment observé au laboratoire dans le cas de couches minces de  $TiO_xS_y$  [150]. Une similitude



**Fig. III.17** – Résultats électrochimiques obtenus en cyclage galvanostatique pour différentes couches minces déposées sous  $p_{O_2} = 14\%$ . a) Les deux premiers cycles galvanostatiques obtenus pour une couche mince déposée à 1 Pa. b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces élaborées à différentes  $p_{totale}$  (0.5, 1 et 2.5 Pa).

semble exister aussi entre les couches minces cristallisées, élaborées à une pression totale élevée de 2.5 Pa et montrant une moins forte chute de la capacité au cours du cyclage, et les couches amorphes, déposées en absence d'oxygène. La présence d'une certaine quantité d'ions vanadium réduits ( $\text{V}^{4+}$ ) initialement dans le matériau pourrait donc également influencer la tenue en cyclage des couches minces.

Dans ce qui suit, nous allons analyser d'une manière détaillée les modifications structurales ainsi que les mécanismes d'oxydo-réduction intervenant lors de l'intercalation du lithium dans les couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  amorphe ou cristallisé afin de mieux comprendre l'effet de la pression partielle d'oxygène et de la pression totale sur les performances électrochimiques.

### III.3.2 Une comparaison du premier cycle pour $\text{V}_2\text{O}_5$ massif et sous forme de couches minces

La Figure III.18 représente les courbes de décharge et de charge au premier cycle obtenues pour  $\text{V}_2\text{O}_5$  massif et pour une couche mince de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallisé, élaborée sous une pression partielle d'oxygène de 14 % et à une pression totale de 1 Pa. L'intercalation du lithium dans la structure lamellaire du matériau massif introduit différentes modifications structurales et conduit à des transformations de phases (chapitre I.3.3.1). Ces dernières se traduisent dans la courbe de la première décharge de  $\text{V}_2\text{O}_5$  massif par la présence de plusieurs plateaux, caractéristiques des domaines biphasés qui séparent les différentes phases lithiées. Dans le cas des couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallisé, on observe également la présence de ces plateaux au cours de la première décharge, mais ces derniers sont moins marqués. De plus, les chutes de potentiel entre les différents plateaux sont beaucoup moins prononcées, notamment celle observée entre 3.2 V/Li et 2.3 V/Li. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait que les couches minces sont moins bien cristallisées que  $\text{V}_2\text{O}_5$  massif, c'est-à-dire que la taille des domaines de cohérence est de l'ordre de quelques nanomètres, comme cela a été mis en évidence par diffraction des rayons X (chapitre III.2.4). J. Jamnik et al. ont récemment montré l'influence de la nanocristallinité d'un matériau sur ses propriétés électrochimiques [151]. En effet, dû à la présence de nombreux défauts structuraux, les plateaux présents sur la courbe de décharge d'un matériau nanocristallisé sont beaucoup moins prononcés que ceux observés dans le cas d'un matériau massif bien cristallisé. Par ailleurs, les matériaux nanocristallisés font l'objet depuis peu de nombreuses études pour une utilisation dans des batteries au lithium

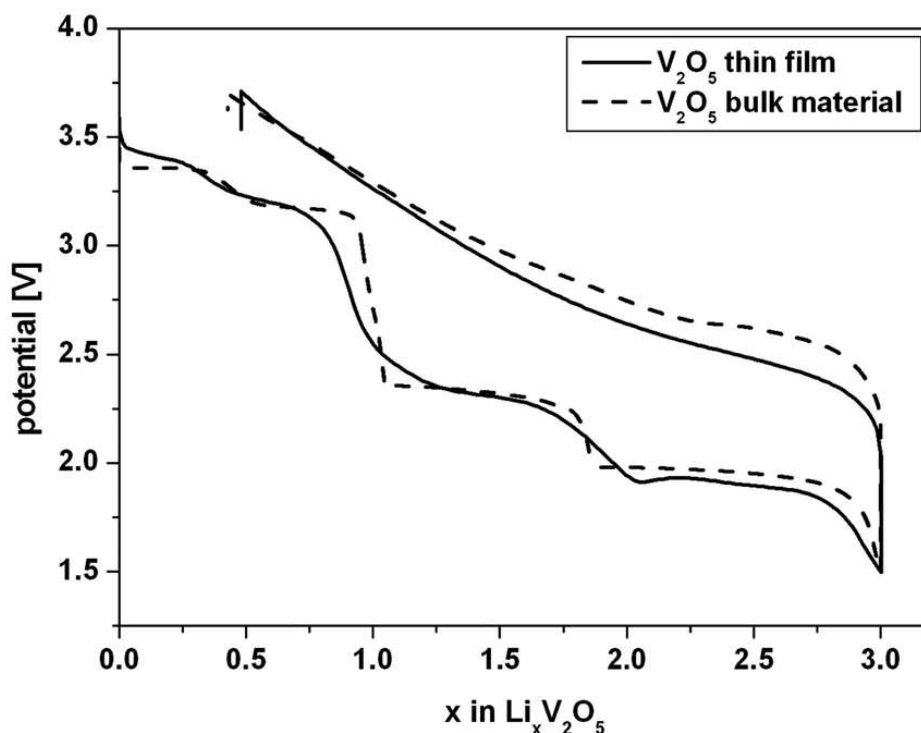


Fig. III.18 – Comparaison de deux courbes de cyclage obtenues au premier cycle pour  $V_2O_5$  massif et une couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé.

car leur structure limite notamment le chemin de diffusion à parcourir par les ions lithium à une dimension nanométrique et rend donc possible l'utilisation de matériaux ayant de faibles conductivités ionique ou électronique [40, 152–156].

Afin d'analyser les modifications structurales lors de l'intercalation du lithium dans les couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, une étude *ex-situ* par diffraction des rayons X a été entreprise au cours de la première décharge (en utilisant un porte-échantillon étanche afin de protéger les couches minces lithiées fortement hygroscopiques de l'humidité et de l'air). L'étude a été réalisée pour différentes profondeurs de décharge (3.2, 2.3, 1.9 et 1.5 V/Li) correspondant aux plateaux observés sur la courbe de décharge. L'évolution des diffractogrammes en fonction de la profondeur de décharge est représentée sur la Figure III.19.

Lorsque des ions lithium sont intercalés dans les couches minces de  $V_2O_5$ , un déplacement des raies de diffraction (00l) vers des angles plus faibles est observé, correspondant à une augmentation du paramètre de maille  $c$  et donc de l'espace interfeuillelet de 4.44 Å pour le matériau de départ à 4.95 Å pour le matériau déchargé à 1.5 V/Li. Cet écartement des feuillettes est la résultante de l'augmentation du nombre d'ions lithium insérés entre les feuillettes de la structure. L'augmentation du paramètre  $c$  s'accompagne d'une diminution du paramètre  $a$  de 11.50 Å pour le matériau de départ à 11.42 Å pour le matériau déchargé

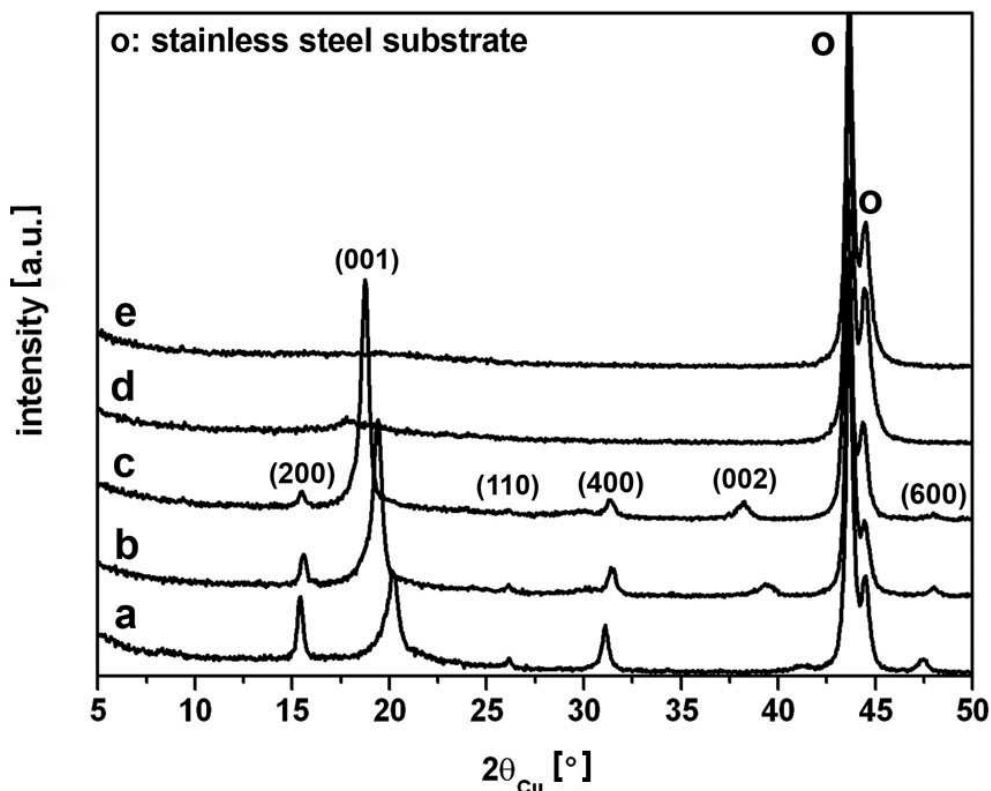


Fig. III.19 – Evolution des diffractogrammes obtenus pour des couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallisé, déchargées à différents potentiels : a) matériau de départ, b) 3.2 V/Li, c) 2.3 V/Li, d) 1.9 V/Li et e) 1.5 V/Li.

à 1.5 V/Li, alors que le paramètre  $b$  reste inchangé. Le Tableau III.7 regroupe les positions des maxima des raies ( $h00$ ) et ( $00l$ ) ainsi que les paramètres de maille. Cependant, l'étude par diffraction des rayons X de ces couches minces ne permet pas de mettre en évidence la présence d'une quelconque phase lithiée de type  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , aucune raie de diffraction attribuable à une phase intercalée n'étant observée. En revanche, une perte d'intensité des différentes raies de diffraction est observée pour des décharges profondes, et pour la décharge à un potentiel de 1.5 V/Li, aucune raie n'est présente dans le diffractogramme. L'absence de raies supplémentaires attribuables à une ou plusieurs phases de type  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  et la perte d'intensité des raies pour les décharges profondes pourraient s'expliquer par une amorphisation du matériau lors de l'intercalation du lithium dans les couches minces. Mais il convient de noter que dans le cas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  massif, la décharge à un potentiel de 1.5 V/Li conduit à la formation de la phase  $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$  et également à des diffractogrammes mal résolus et peu intenses (pour des conditions de cyclage équivalentes) [132].

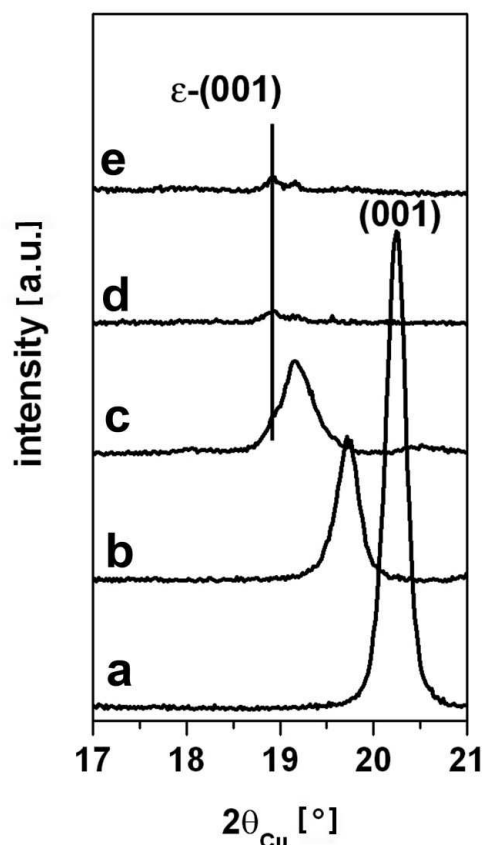
Afin de savoir si l'intercalation des ions lithium dans les couches minces de  $\text{V}_2\text{O}_5$  cristallisé conduit à une amorphisation du matériau ou bien aux différentes transitions

Potentiel de décharge [V/Li]	$2\theta_{Cu}$ (h00)			$2\theta_{Cu}$ (00l)		
	(200)	(400)	a [Å]	(001)	(002)	c [Å]
Matériau de départ	15.40°	31.09°	11.50	20.16°	47.43°	4.44
3.2	15.58°	31.35°	11.40	19.37°	39.39°	4.58
2.3	15.48°	31.35°	11.42	18.75°	38.20°	4.72
1.9	-	-	-	17.91°	-	4.95
1.5	-	-	-	-	-	-

**Tab. III.7** – Récapitulatif des positions des maxima  $2\theta_{Cu}$  des raies (h00) et (00l) ainsi que des paramètres de maille a et c pour des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé (sans traitement thermique), déchargées à différents potentiels.

de phases - chaque phase existant à l'échelle nanométrique et donc trop faible pour pouvoir être détectée en diffraction des rayons X - une étude similaire a été réalisée sur des couches minces recuites. Un traitement thermique de 10 heures à 500 °C sous oxygène a été effectué sur des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé afin d'améliorer la cristallinité du matériau de départ. L'évolution des diffractogrammes de rayons X en fonction du potentiel de décharge obtenus pour les couches minces recuites est similaire à la précédente. Ainsi on observe également l'augmentation du paramètre c ainsi que la diminution du paramètre a et la perte en intensité des raies pour des décharges à bas potentiel. Par contre, un agrandissement dans le domaine angulaire correspondant à la raie (001), qui est la plus intense, met en évidence l'apparition d'une seconde raie à un angle légèrement plus faible à partir d'un potentiel de décharge de 2.3 V/Li, qui peut être attribuée à la phase  $\varepsilon - Li_xV_2O_5$  (Figure III.20). Bien que la résolution des diffractogrammes soit faible pour les couches minces déchargées à un potentiel plus bas, il semblerait que l'intensité relative de cette seconde raie augmente par rapport à celle de la raie (001).

En vue de compléter l'étude électrochimique au premier cycle et d'avoir plus d'informations sur les modifications structurales intervenant lors de la première décharge, une étude par voltamétrie cyclique a été réalisée sur des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé. Contrairement aux études électrochimiques en mode galvanostatique, qui conduisent à une bonne précision lorsque le potentiel est constant en fonction du taux de lithium intercalé

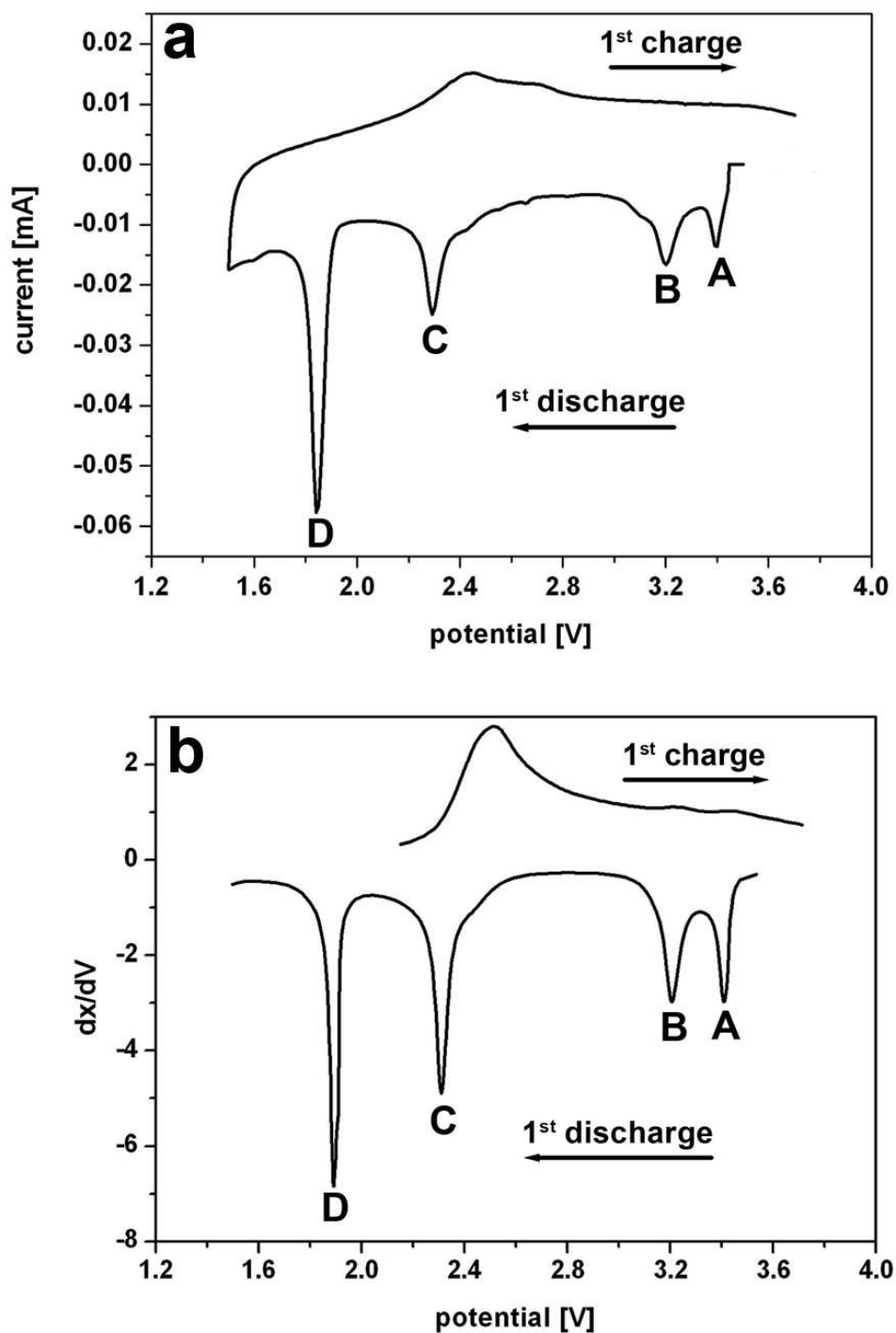


**Fig. III.20** – Agrandissement de la zone angulaire comprise entre  $17^\circ$  et  $21^\circ$  correspondant à la raie la plus intense (001) pour des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé (recuites pendant 10 heures à  $500^\circ C$  sous oxygène), déchargées à différents potentiels : a) matériau de départ, b)  $3.2 V/Li$ , c)  $2.3 V/Li$ , d)  $1.9 V/Li$  et e)  $1.5 V/Li$ .

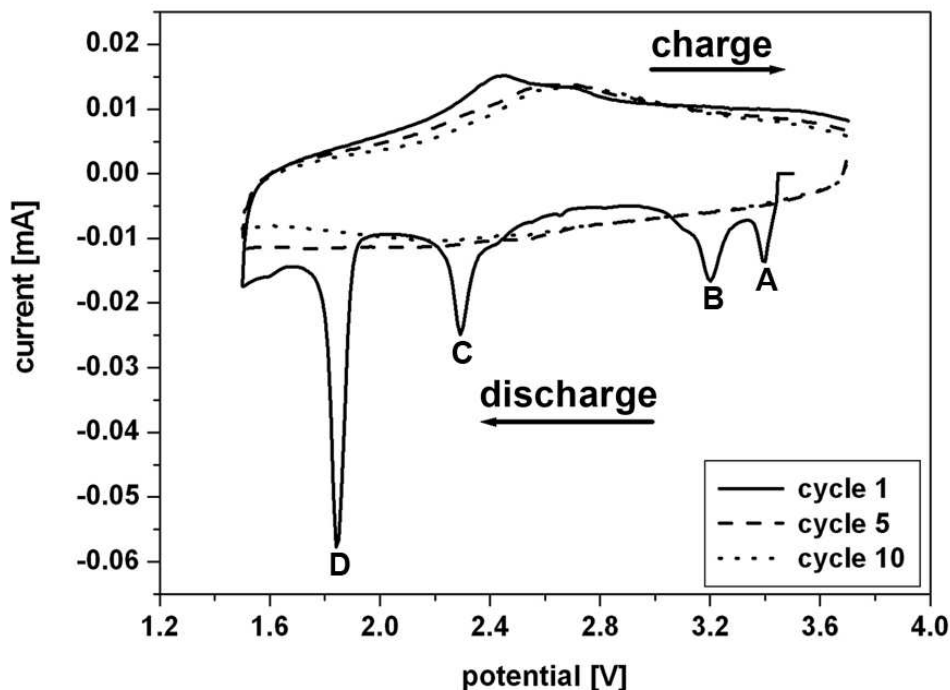
(correspondant aux différents plateaux), la voltamétrie cyclique offre plus de sensibilité lorsque le potentiel varie fortement avec le taux de lithium intercalé. Le principe de cette technique est expliqué dans le chapitre II. Nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus pour  $V_2O_5$  massif [157].

Les cyclages voltamétriques ont été réalisés dans le domaine [ $3.7 - 1.5 V/Li$ ] en utilisant une vitesse de balayage de  $0.1 mV/s$ . Le voltamogramme du premier cycle ainsi que la courbe dérivée, calculée à partir du premier cycle galvanostatique pour une couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé sont représentés sur la Figure III.21. Les deux courbes sont pratiquement identiques, mais on note une meilleure résolution des pics sur la courbe dérivée. Ceci est dû à la meilleure précision du mode galvanostatique lorsque le potentiel varie peu avec le taux du lithium intercalé. Dans les deux courbes, on observe la présence de quatre pics intenses lors de la première décharge (pics A, B, C et D). Ces derniers sont attribués aux différentes transformations de phases ayant lieu lors de l'intercalation





**Fig. III.21** – Premier cycle de décharge et charge pour une couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé. a) Voltamétrie cyclique avec une vitesse de balayage de  $0.1 \text{ mV/s}$ , b) Courbe dérivée du premier cycle en mode galvanostatique effectué sous une densité de courant de  $20 \mu\text{A/cm}^2$ .



**Fig. III.22** – Courbes de voltamétrie cyclique correspondant au 1<sup>er</sup>, 5<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> cycles pour une couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé (vitesse de balayage : 0.1 mV/s).

du lithium dans le matériau ( $A : \alpha \rightarrow \varepsilon$ ,  $B : \varepsilon \rightarrow \delta$ ,  $C : \delta \rightarrow \gamma$  et  $D : \gamma \rightarrow \omega$ ). A la fin de la décharge, à un potentiel de 1.5 V/Li, le matériau de départ a subi une transformation structurale irréversible conduisant à la phase  $\omega-Li_xV_2O_5$ , ce qui se traduit par l'absence de pics lors de la charge suivante. En effet, seule une large bande caractéristique d'une solution solide est observée. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus pour  $V_2O_5$  massif.

La Figure III.22 représente les voltammogrammes obtenus pour une couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé au 1<sup>er</sup>, 5<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> cycle. On constate que les quatre pics présents lors de la première décharge ne sont plus présents lors des cycles suivants, dû à la formation irréversible de la phase  $\omega-Li_xV_2O_5$ . De plus, on observe une légère différence entre la première charge et les charges suivantes : la bande observée lors de la première charge est décalée vers des potentiels plus élevés. Ce phénomène est probablement dû à des réorganisations structurales ayant lieu lors de la désintercalation du lithium. Un comportement similaire a été observé pour  $V_2O_5$  massif, mais la bande observée lors de la première charge était décalée vers des potentiels plus faibles lors des charges suivantes [18].

En résumé, les modifications structurales ayant lieu lors de l'intercalation du lithium dans les couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé semblent donc être similaires à celles observées antérieurement pour le matériau massif et sont caractérisées par la formation

des différentes phases lithiées ( $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\omega$ ). A la fin de la décharge (à un potentiel de 1.5 V/Li), la phase  $\omega-Li_xV_2O_5$  est irréversiblement formée et au cours des cycles suivants a lieu une intercalation/désintercalation du lithium dans cette phase (solution solide). Il existe néanmoins quelques différences avec le matériau massif, notamment en ce qui concerne les plateaux observés sur la courbe de la première décharge. Ces derniers sont moins marqués dans le cas des couches minces, ce qui peut s'expliquer par le caractère nanocristallisé de ces couches minces. De plus, la mise en évidence des différentes phases lithiées par diffraction des rayons X n'est pas aisée dans les couches minces car elles existent probablement sous forme de nanodomains cristallisés dont la taille est trop petit pour pouvoir être détecté par diffraction des rayons X.

### III.3.3 Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

Afin d'analyser d'une manière approfondie l'effet de la pression partielle d'oxygène et de la pression totale sur les performances électrochimiques, nous avons entrepris une étude systématique par XPS *ex-situ* du premier cycle ainsi qu'au cours du cyclage pour des couches minces élaborées en absence d'oxygène (couches amorphes) ou sous une pression partielle d'oxygène de 14 % (couches cristallisées), déposées à différentes pressions totales (0.5, 1 et 2.5 Pa). Les analyses ont été réalisées avant et après un décapage mécanique des couches minces afin de pouvoir étudier les processus d'oxydo-réduction intervenant lors de l'intercalation/désintercalation du lithium à la surface et au coeur des couches minces, mais aussi au niveau de l'interface couche mince/électrolyte liquide.

#### III.3.3.1 Analyse du processus redox au cours du premier cycle

Afin de mieux comprendre les différences concernant les performances électrochimiques des couches minces amorphes ou cristallisées et d'étudier les processus d'oxydo-réduction intervenant lors de l'intercalation/désintercalation du lithium dans le matériau, une analyse systématique *ex-situ* a été entreprise par XPS au cours du premier cycle. Cette analyse a été réalisée pour différents taux de lithiation, c'est-à-dire pour différentes profondeurs de décharge et de charge. Compte tenu de l'incertitude sur la masse des couches minces et donc également sur le nombre d'ions lithium intercalés dans le matériau, les profondeurs en décharge et en charge étudiées en XPS ont été définies par rapport au potentiel. Les différentes analyses ont donc été réalisées pour les mêmes potentiels de décharge et de charge et non pas pour les mêmes taux de lithium intercalé (Figure III.23).

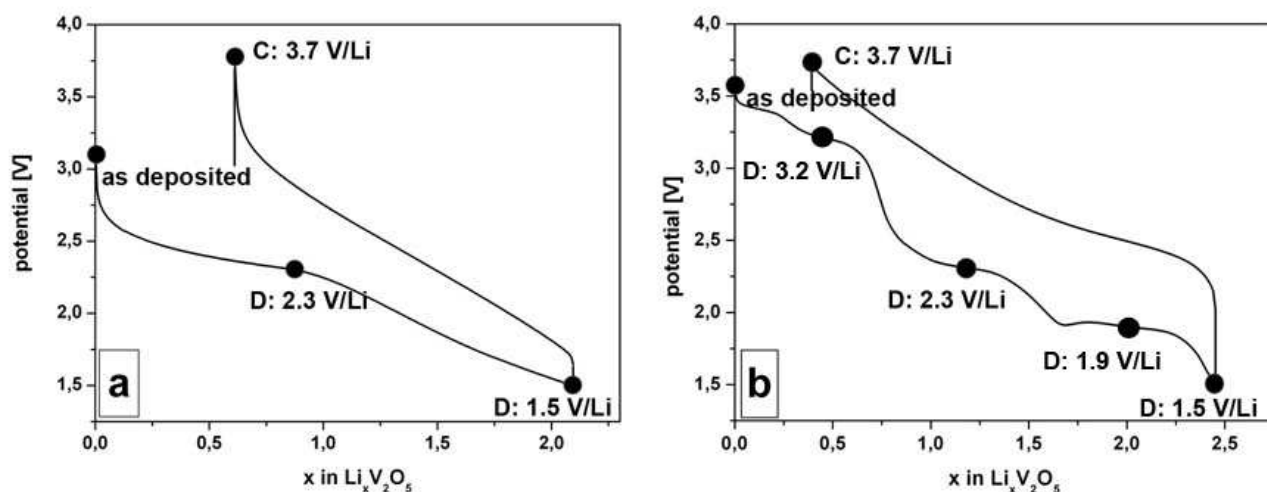
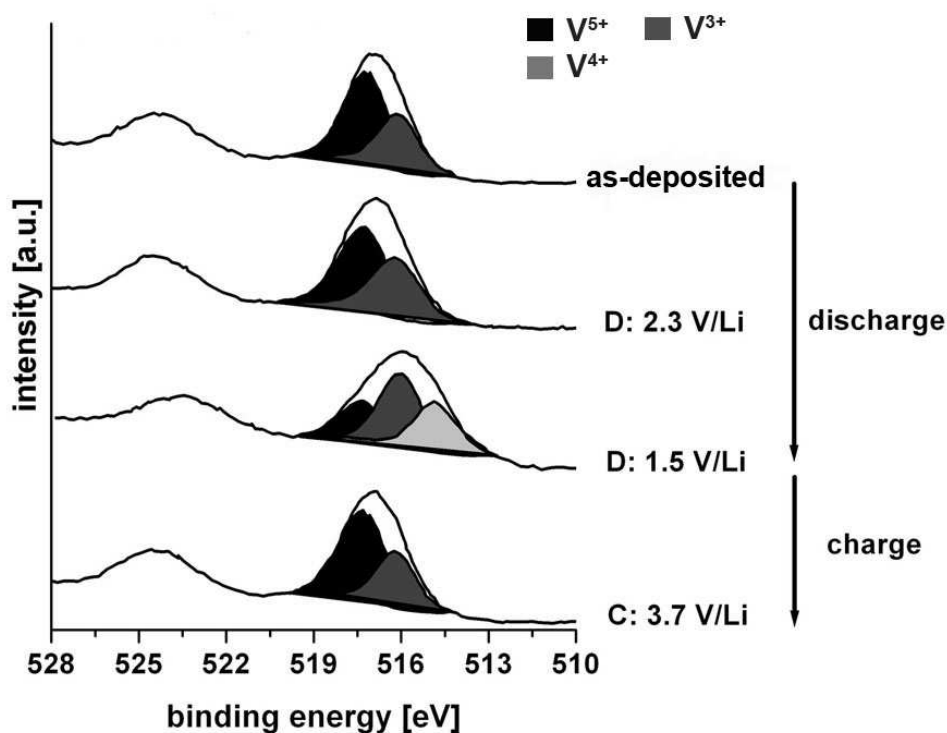


Fig. III.23 – Valeurs de potentiel correspondant aux différentes couches minces (a) amorphes ou (b) cristallisées étudiées par spectroscopie XPS.

### Influence de la pression partielle d'oxygène

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la pression partielle d'oxygène. Pour cela, des couches minces élaborées en absence d'oxygène ou sous une pression partielle d'oxygène de 14 %, déposées à une pression totale de 1 Pa, ont été étudiées. Cette étude XPS a été réalisée après un décapage mécanique des couches minces pour pouvoir analyser les processus d'oxydo-réduction qui ont lieu au coeur des couches minces.

La Figure III.24 représente l'évolution du pic de coeur V2p au cours du premier cycle de décharge/charge pour une couche mince de  $\text{V}_2\text{O}_5$  amorphe, élaborée en absence d'oxygène. Comme cela a déjà été mentionné dans la partie III.2.1, le pic du coeur V2p<sub>3/2</sub> du matériau de départ peut être désommé en deux composantes : une composante aux énergies de liaison plus faibles correspondant à la présence d'environ 40 % d'ions  $\text{V}^{4+}$  et une composante aux énergies plus élevées correspondant aux ions  $\text{V}^{5+}$ . Lorsque le matériau est déchargé à un potentiel de 2.3 V/Li, aucune modification n'est observée. A la fin de la première décharge, pour un potentiel de 1.5 V/Li, nous devons considérer la présence d'une troisième composante aux énergies de liaison plus faibles pour simuler le pic du coeur V2p<sub>3/2</sub>. Elle correspond à la présence d'ions vanadium au degré d'oxydation +3. Les pourcentages relatifs sont de l'ordre de 26 % pour les ions  $\text{V}^{5+}$ , 45 % pour les ions  $\text{V}^{4+}$  et 29 % pour les ions  $\text{V}^{3+}$  (Tableau III.8). La présence simultanée de plusieurs degrés d'oxydation n'est pas habituelle pour les métaux de transition, mais elle a déjà été observée par spectroscopie d'absorption X dans le cas de composés massifs lithiés  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  [158].



**Fig. III.24** – Evolution du pic de coeur  $V2p$  au cours du premier cycle de décharge et de charge pour des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe, élaborées en absence d'oxygène et sous  $p_{totale} = 1 Pa$ .

Elle peut être expliquée d'une part par la présence de plusieurs sites cristallographiques pour le vanadium dans les phases lithiées ayant des environnements locaux différents. D'autre part, elle pourrait être due à un processus de dismutation, c'est-à-dire à la formation d'un ion  $V^{5+}$  et d'un ion  $V^{3+}$  à partir de deux ions  $V^{4+}$ . Ceci expliquerait également les pourcentages relatifs quasi-identiques des ions  $V^{5+}$  et  $V^{3+}$ . Le matériau chargé à un potentiel de  $3.7 V/Li$  possède un spectre XPS similaire à celui du matériau de départ, les proportions relatives en ions  $V^{5+}$  et  $V^{4+}$  étant proches (55 % et 45 % au lieu de 60 % et 40 %, cf. Tableau III.8). Ceci montre une bonne réversibilité du processus d'oxydo-réduction.

L'évolution du pic de coeur  $V2p$  au cours du premier cycle de décharge/charge pour une couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé, élaborée sous une pression partielle d'oxygène de 14 % et à une pression totale de  $1 Pa$ , est représentée sur la Figure III.25. D'une manière globale, nous observons la même évolution que pour les couches minces amorphes. Pour le matériau de départ, le pic du coeur  $V2p_{3/2}$  est constitué d'une seule composante correspondant aux ions  $V^{5+}$ . Lors de la décharge à un potentiel de  $2.3 V/Li$ , une réduction partielle des ions vanadium a lieu et on observe l'apparition d'une deuxième composante

$p_{O_2}$ [%]	Potentiel [V/Li]	$V2p_{3/2}$ ( $V^{5+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{4+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{3+}$ )
		Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]
0	matériau de départ	517.4 - (1.6) 60%	516.2 - (1.6) 40%	-
	D : 2.3	517.4 - (1.7) 60%	516.2 - (1.7) 40%	-
	D : 1.5	517.4 - (1.7) 26%	516.0 - (1.7) 45%	515.0 - (1.7) 29%
	C : 3.7	517.4 - (1.7) 55%	516.2 - (1.4) 45%	-
14	matériau de départ	517.4 - (1.2) 100%	-	-
	D : 2.3	517.4 - (1.4) 70%	516.1 - (1.4) 30%	-
	D : 1.5	517.2 - (1.4) 29%	516.1 - (1.4) 40%	515.2 - (1.4) 31%
	C : 3.7	517.4 - (1.4) 80%	516.2 - (1.4) 20%	-

**Tab. III.8** – Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur  $V2p_{3/2}$  au cours du premier cycle galvanostatique de différentes couches minces de  $V_2O_5$  amorphe et cristallisé, déposées en absence d'oxygène ou sous  $p_{O_2} = 14$  % avec  $p_{totale} = 1$  Pa.

aux énergies de liaison plus faibles, attribuée à la présence d'environ 30 % d'ions  $V^{4+}$ . A la fin de la première décharge, à un potentiel de 1.5 V/Li, une troisième composante est présente aux énergies de liaison plus faibles, correspondant à la présence d'ions  $V^{3+}$ . Les pourcentages relatifs sont de l'ordre de 29 % pour les ions  $V^{5+}$ , 40 % pour les ions  $V^{4+}$  et 31 % pour les ions  $V^{3+}$  (Tableau III.8). Comme pour les couches minces amorphes, les pourcentages relatifs pour les ions  $V^{5+}$  et  $V^{3+}$  sont très proches, ce qui pourrait confirmer l'hypothèse de la dismutation. A la fin de la première charge, une réoxydation partielle a lieu. Les ions  $V^{3+}$  ne sont plus présents, mais il reste néanmoins une petite composante (environ 20 %) correspondant aux ions  $V^{4+}$ . Ainsi, le processus d'oxydo-réduction n'est pas complètement réversible dans le cas de la couche mince cristallisée (les ions vanadium ne sont pas complètement réoxydés lors de la charge).

Nous avons également analysé le pic de coeur  $O1s$  afin d'étudier le rôle de l'oxygène dans les processus d'oxydo-réduction. Pour le matériau de départ, quel que soit le type de couche mince étudiée, le pic  $O1s$  est situé à une énergie de liaison de 530.3 eV, correspon-

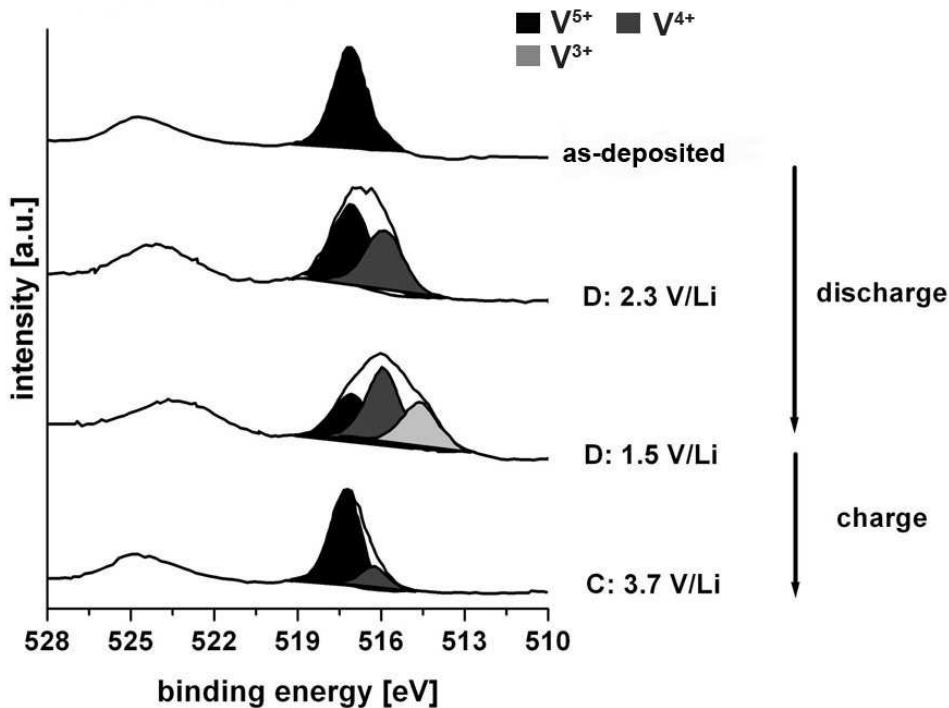
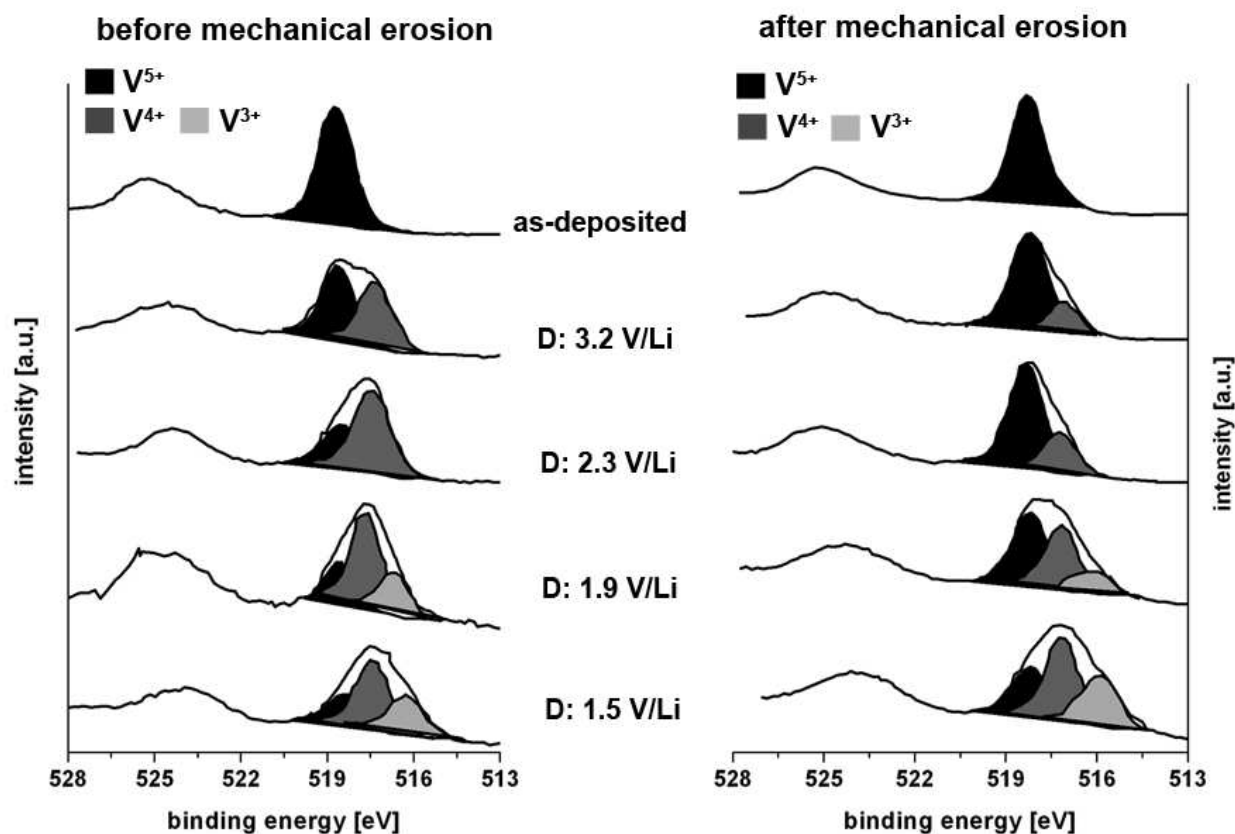


Fig. III.25 – Evolution du pic de coeur  $V2p$  au cours du premier cycle de décharge et de charge pour des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, élaborées sous  $p_{O_2} = 14\%$  et  $p_{totale} = 1 Pa$ .

dant aux ions oxygène au degré d'oxydation formel  $-2$ . Néanmoins, les spectres obtenus lors du premier cycle ne permettent pas de conclure à une éventuelle participation des ions oxygène aux processus d'oxydo-réduction (nous n'avons jamais observé la présence d'une composante supplémentaire dans le pic de coeur  $O1s$  aux énergies de liaison plus faibles, qui pourrait traduire l'implication des ions oxygène dans le processus d'oxydo-réduction).

Afin d'analyser la cinétique du processus d'oxydo-réduction, nous avons également étudié par XPS les couches minces précédentes avant un décapage mécanique afin de sonder la surface de la couche mince (et non plus le coeur). L'étude a été réalisée pour différentes profondeurs de décharge au premier cycle (matériau de départ, 3.2, 2.3, 1.9 et 1.5 V/Li).

Dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe, aucune différence n'a été observée entre les processus d'oxydo-réduction ayant lieu à la surface ou au coeur des couches minces. Par contre, pour les couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, la cinétique de la réduction à la surface des couches minces semble différente de celle au coeur du matériau. La Figure III.26 représente l'évolution du pic de coeur  $V2p$  au cours du premier cycle de décharge et de charge à la surface d'une couche mince cristallisée (avant



**Fig. III.26** – Evolution du pic de coeur  $V2p$  au cours de la première décharge avant et après un décapage mécanique pour des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, élaborées sous  $p_{\text{O}_2} = 14 \%$  et  $p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$ .

décapage) et au coeur de la même couche mince (après décapage). Comme attendu, les spectres du matériau de départ sont similaires avant et après un décapage mécanique. Le pic de coeur est constitué d'une seule composante correspondant aux ions  $V^{5+}$ . Au début de la décharge, pour un potentiel de  $3.2 \text{ V/Li}$ , une réduction partielle des ions vanadium se produit, mais elle est plus marquée à la surface des couches minces (51 % d'ions  $V^{5+}$  et 49 % d'ions  $V^{4+}$ ) qu'au coeur du matériau (75 % d'ions  $V^{5+}$  et 25 % d'ions  $V^{4+}$ , cf. Tableau III.9). Ce phénomène se poursuit lors de la décharge à un potentiel de  $2.3 \text{ V/Li}$  puis à  $1.9 \text{ V/Li}$  et à  $1.5 \text{ V/Li}$ ; les pourcentages relatifs pour les ions réduits (surtout  $V^{4+}$ ) sont systématiquement plus élevés à la surface par rapport au coeur de la couche mince.

Ces résultats semblent indiquer une meilleure cinétique du processus d'oxydo-réduction à la surface de la couche mince qu'au coeur du matériau. L'insertion d'un ion lithium et d'un électron étant simultanée, ce phénomène semble être corrélé au mécanisme de diffusion du lithium induisant probablement un gradient de concentration en lithium entre la surface et le coeur de la couche mince, ce qui a d'ailleurs été mis en évidence à l'échelle du



Surface / coeur	Potentiel [V/Li]	$V2p_{3/2}$ ( $V^{5+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{4+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{3+}$ )
		Pourcentage relatif	Pourcentage relatif	Pourcentage relatif
avant décapage	matériau de départ	100%	-	-
	D : 3.2	51%	49%	-
	D : 2.3	33%	67%	-
	D : 1.9	18%	60%	22%
	D : 1.5	21%	50%	29%
après décapage	matériau de départ	100%	-	-
	D : 3.2	75%	25%	-
	D : 2.3	70%	30%	-
	D : 1.9	45%	40%	15%
	D : 1.5	29%	40%	31%

**Tab. III.9** – Pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur  $V2p_{3/2}$  avant et après le décapage mécanique au cours de la première décharge pour des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, élaborées sous  $p_{O_2} = 14 \%$  et  $p_{totale} = 1 Pa$ .

grain dans le matériau massif [137]. Une étude du coefficient de diffusion du lithium dans des couches minces de  $V_2O_5$ , élaborées par ablation laser, a montré que pour des couches minces cristallisées, le coefficient de diffusion du lithium présente une décroissance continue avec le taux de lithium intercalé puis une stabilisation en fin de décharge [159]. Ceci pourrait expliquer la similarité entre les deux spectres obtenus (avant et après un décapage mécanique) en fin de décharge. Dans le cas des couches minces amorphes, le coefficient de diffusion du lithium reste constant, quel que soit le taux du lithium intercalé. Ceci semble en bon accord avec les analyses XPS, n'indiquant aucune différence entre les spectres de la surface des couches minces amorphes et ceux du coeur du matériau, quel que soit le taux du lithium intercalé.

En résumé, pour les deux types de couches minces de  $V_2O_5$  (amorphe ou cristallisé), les processus d'oxydo-réduction au coeur du matériau sont similaires lors du premier cycle. Ils sont caractérisés par une réduction partielle des ions  $V^{5+}$  en ions  $V^{4+}$  et, à la fin de

la décharge, en ions  $V^{3+}$ . Lors de la première charge, les ions vanadium sont en partie réoxydés. Une meilleure réversibilité de ce mécanisme a été observé dans le cas des couches minces amorphes. De plus, dans le cas des couches minces cristallisées, nous avons pu mettre en évidence une différence dans la cinétique de réduction entre la surface de la couche mince et le coeur du matériau, qui pourrait être expliquée par une diffusion du lithium plus lente vers le coeur du matériau.

### **Influence de la pression totale**

Après l'étude de l'influence de la pression partielle d'oxygène nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la pression totale sur les mécanismes d'oxydo-réduction. Comme précisé dans la partie III.3.1, l'augmentation de la pression totale de 0.5 Pa à 1 Pa et puis 2.5 Pa conduit à une augmentation de la capacité en décharge, quelle que soit la nature des couches minces (amorphe ou cristallisée). De plus, dans le cas des couches minces cristallisées, le dépôt sous une faible pression totale (0.5 Pa) induit une modification de la morphologie et une meilleure tenue en cyclage.

Afin de mieux appréhender l'influence de la pression totale, une étude XPS a été réalisée pour le premier cycle de décharge/charge pour des couches minces élaborées en absence d'oxygène ou sous une pression partielle d'oxygène de 14 % en variant la pression totale entre 0.5 et 2.5 Pa.

La Figure III.27 représente les spectres XPS obtenus pour le premier cycle des couches minces amorphes, déposées en absence d'oxygène et à une pression totale de 1 Pa et de 2.5 Pa. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.10. Les spectres obtenus pour une pression totale de 0.5 Pa sont similaires à ceux enregistrés pour une pression totale de 1 Pa et ne sont pas représentés ici. Le processus d'oxydo-réduction est quasi-identique dans les deux cas. Comme cela a déjà été mis en évidence précédemment, il consiste en une réduction partielle des ions vanadium lors de la décharge et une réoxydation lors de la charge. Néanmoins, la réduction au début de la décharge (pour un potentiel de 2.3 V/Li) est plus accentuée dans le cas de la pression totale la plus élevée. En effet, nous observons la présence d'ions  $V^{3+}$ , alors qu'ils ne sont pas encore présents dans le spectre obtenu pour une pression totale de 1 Pa. Ceci est cohérent avec le fait que pour cette valeur de potentiel, le taux de lithium intercalé dans cette couche mince (légèrement plus poreuse que celle préparée à 1 Pa) est supérieur à celui observé pour

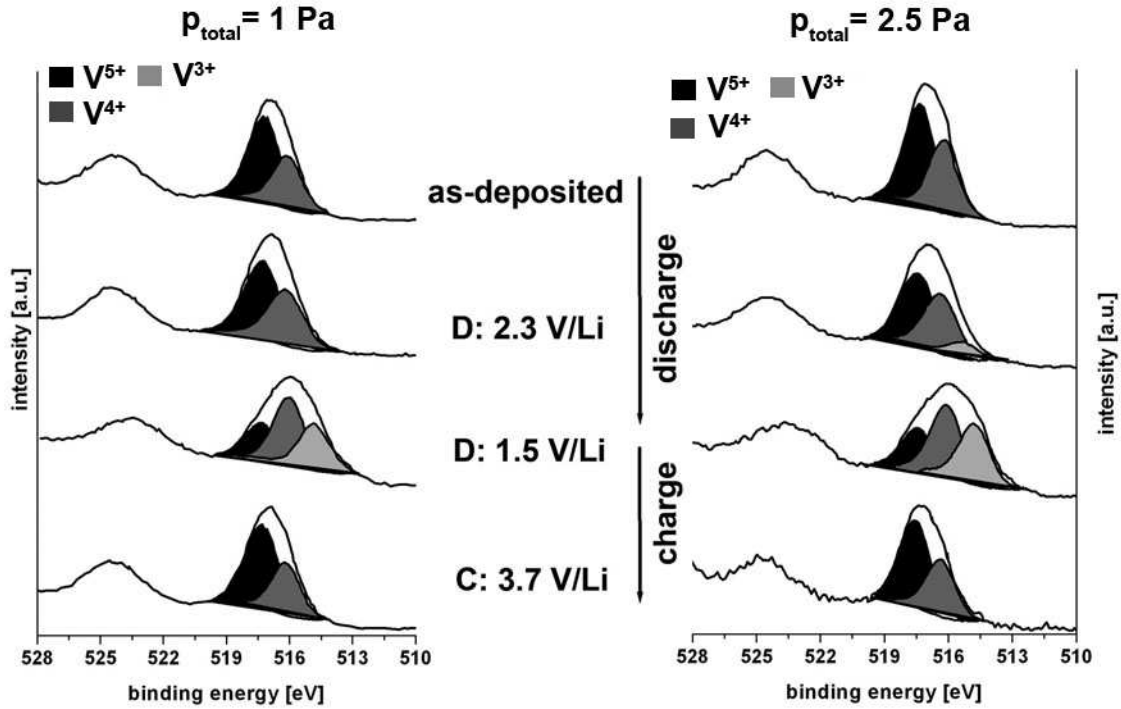


Fig. III.27 – Evolution du pic de coeur  $V2p$  au cours du premier cycle de décharge et de charge pour des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe, élaborées en absence d'oxygène et sous  $p_{totale} = 1 Pa$  ou  $p_{totale} = 2.5 Pa$ .

la couche mince déposée à 1 Pa. Quelle que soit la pression totale, le processus d'oxydo-réduction est complètement réversible, les spectres obtenus à la fin de la première charge étant similaires aux spectres du matériau de départ.

Dans le cas des couches minces cristallisées, déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14 %, le processus d'oxydo-réduction n'a pas été modifié pour les différentes pressions totales. Mise à part la présence d'une faible quantité d'ions  $V^{4+}$  observée dans le matériau de départ préparé à une pression totale de 2.5 Pa (partie III.2.1), les pourcentages relatifs sont similaires, quelle que soit la profondeur de décharge ou de charge. Ceci est étonnant, puisque l'augmentation de la pression totale a conduit à une nette augmentation de la capacité en décharge. Le Tableau III.11 (p. 113) regroupe les pourcentages atomiques relatifs déterminés par XPS en fonction de la profondeur de décharge ou de charge.

En résumé, pour les deux types de couches minces de  $V_2O_5$  (amorphe ou cristallisé), les processus d'oxydo-réduction au coeur du matériau sont similaires lors du premier cycle, quelle que soit la pression totale lors du dépôt. Ils sont caractérisés par une réduction partielle des ions  $V^{5+}$  en ions  $V^{4+}$  puis en ions  $V^{3+}$ . Dans le cas des couches minces

$p_{totale}$ [Pa]	Potentiel [V/Li]	$V2p_{3/2}$ ( $V^{5+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{4+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{3+}$ )
		Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]
1	matériau de départ	517.4 - (1.4) 60%	516.4 - (1.4) 40%	-
	D : 2.3	516.9 - (1.9) 57%	515.8 - (1.9) 43%	-
	D : 1.5	517.0 - (1.7) 24%	515.6 - (1.7) 44%	514.4 - (1.7) 32%
	C : 3.7	517.0 - (1.7) 64%	515.9 - (1.7) 36%	-
2.5	matériau de départ	517.4 - (1.6) 59%	516.4 - (1.6) 41%	-
	D : 2.3	517.4 - (1.8) 50%	516.4 - (1.8) 39%	515.3 - (1.8) 11%
	D : 1.5	517.4 - (1.7) 23%	516.0 - (1.7) 41%	514.8 - (1.7) 36%
	C : 3.7	517.4 - (1.7) 62%	516.2 - (1.7) 38%	-

**Tab. III.10** – Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur  $V2p_{3/2}$  au cours du premier cycle galvanostatique de différentes couches minces de  $V_2O_5$  amorphe, déposées en absence d'oxygène et sous  $p_{totale} = 1$  Pa ou  $p_{totale} = 2.5$  Pa.

amorphes, cette réduction partielle est plus accentuée dès le début de la décharge pour les couches minces préparées à 2.5 Pa, ce qui semblerait montrer que l'insertion du lithium est favorisée, du moins au début du processus. Cependant, dans le cas des couches minces cristallisées, malgré une nette augmentation de la capacité avec la pression totale, nous n'avons pas pu mettre en évidence de différence au niveau du processus d'oxydo-réduction pour les couches minces déposées à 2.5 Pa.

### III.3.3.2 Comparaison du premier cycle pour $V_2O_5$ massif et sous forme de couche mince

Nous avons également réalisé une étude XPS ex-situ au cours du premier cycle pour  $V_2O_5$  massif. La Figure III.28 représente l'évolution du pic de coeur  $V2p$  obtenue ainsi que celle pour une couche mince cristallisée ( $p_{O_2} = 14$  %,  $p_{totale} = 1$  Pa). Pour les deux types de matériau (sous forme massive ou en couches minces), le matériau de départ est caractérisé par la seule présence d'ions  $V^{5+}$ . Au cours du premier cycle de décharge et de charge, nous observons principalement les mêmes processus d'oxydo-réduction. Ils

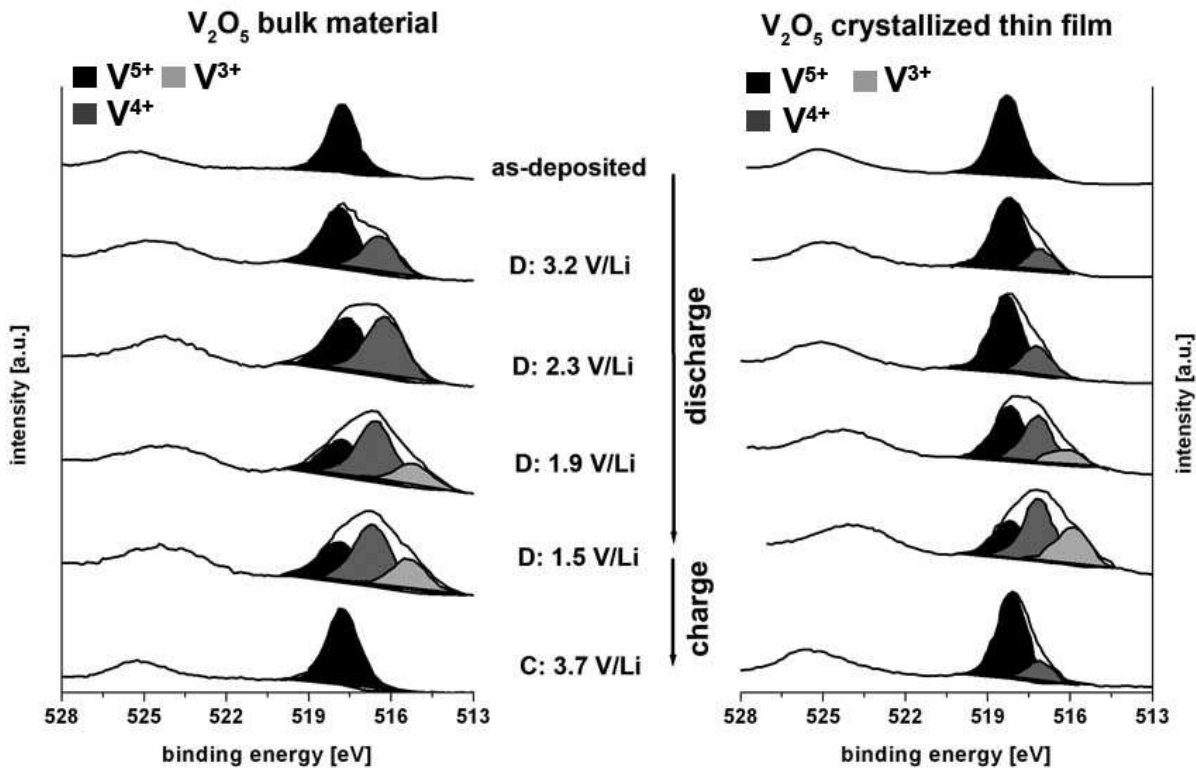


Fig. III.28 – Evolution du pic de coeur  $V2p$  au cours du premier cycle de décharge et de charge pour  $V_2O_5$  massif et une couche mince cristallisée, déposée sous  $p_{O_2} = 14\%$  et  $p_{totale} = 1 Pa$ .

consistent en une réduction partielle des ions  $V^{5+}$  en ions  $V^{4+}$  puis en ions  $V^{3+}$  lors de la décharge et une réoxydation de ces derniers lors de la charge. Néanmoins, la réduction au cours de la décharge est plus accentuée pour le matériau massif. De plus, la réversibilité du processus d'oxydo-réduction est meilleure dans le cas du matériau massif, les ions  $V^{4+}$  ne sont plus présents en fin de charge. Ceci pourrait s'expliquer par une meilleure conductivité électronique du matériau massif. En effet, lors de la préparation de ce dernier pour le cyclage en batterie, le matériau massif est mélangé avec du téflon et du noir de carbone afin d'améliorer la conductivité électronique de la poudre.

### III.3.3.3 Étude de la tenue en cyclage

Dans le paragraphe III.3.1 nous avons observé que, d'une manière générale, les couches minces de  $V_2O_5$  possédant une morphologie dense avec une surface lisse conduisent à une bonne stabilité de la capacité lors du cyclage. Ceci est le cas pour les couches minces amorphes élaborées en absence d'oxygène, quelle que soit la pression totale, mais ce comportement a également été observé pour les couches minces cristallisées, déposées sous une

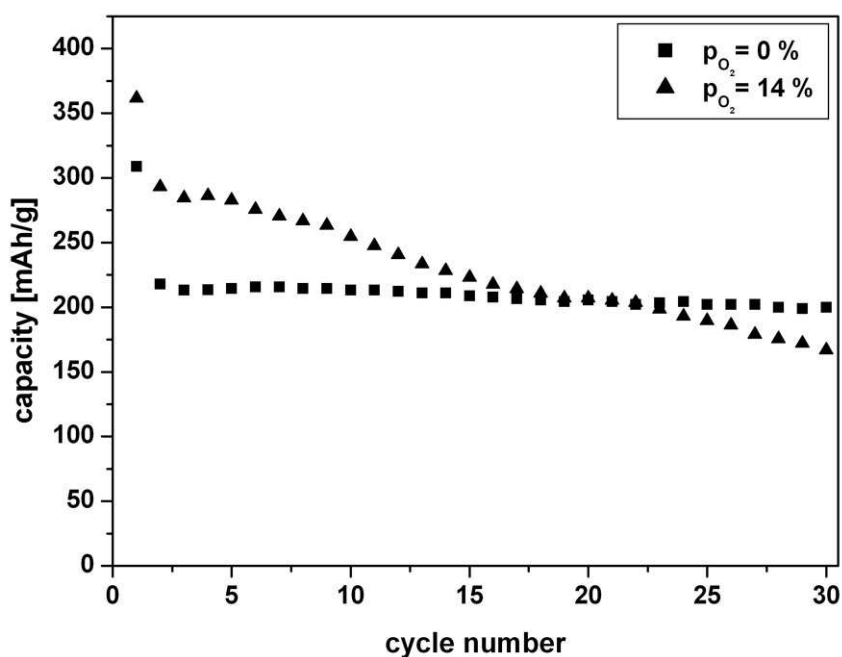


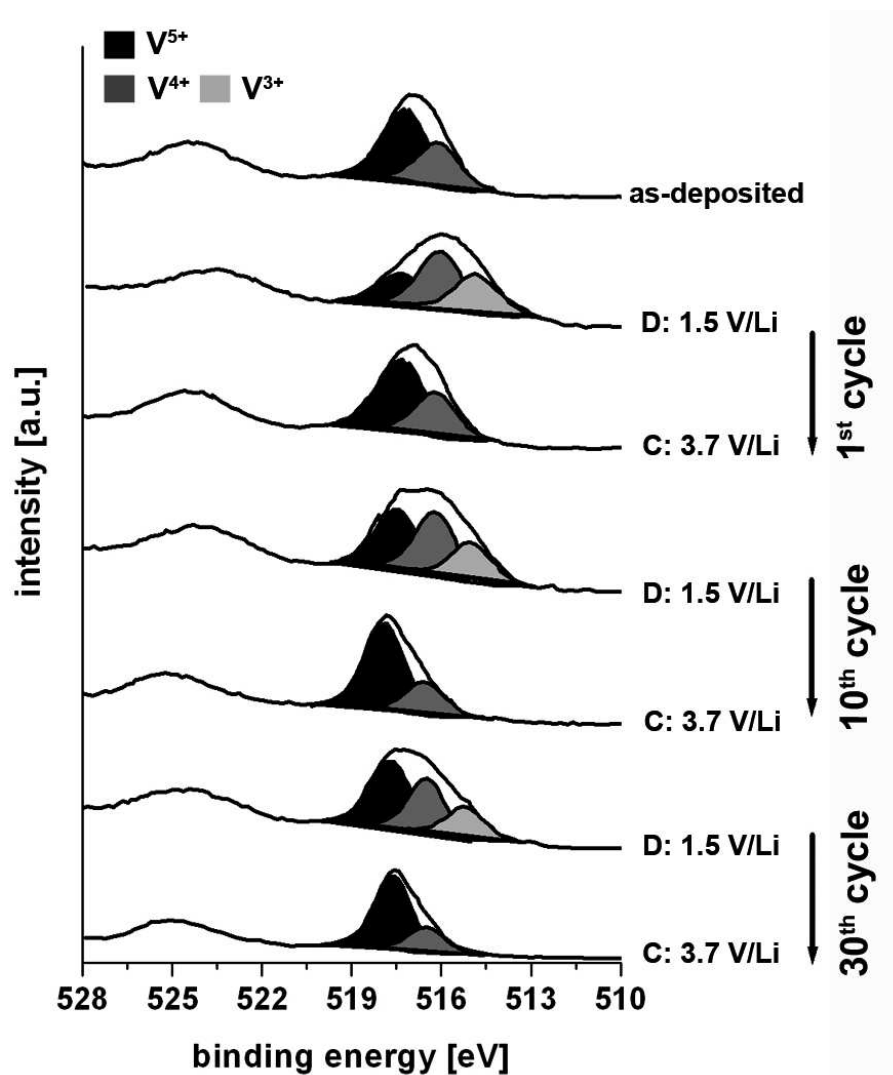
Fig. III.29 – Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces obtenues à  $p_{totale} = 1 Pa$  et sous  $p_{O_2} = 0\%$  ou  $p_{O_2} = 14\%$ .

faible pression totale (0.5 Pa). De plus, il semblerait que la présence d'une certaine quantité d'ions  $V^{4+}$  au sein du matériau favorise une meilleure tenue en cyclage, comme cela a été observé pour toutes les couches minces élaborées en absence d'oxygène, mais également pour les couches minces cristallisées déposées à une pression totale élevée (2.5 Pa). Afin de mieux comprendre l'effet de la pression partielle d'oxygène et de la pression totale sur la tenue en cyclage des couches minces ou plus précisément sur la réversibilité du mécanisme d'oxydo-réduction, une étude XPS *ex-situ* a été réalisée au cours du cyclage. Pour cela, nous avons analysé des couches minces ayant subi 10 ou 30 cycles de décharge et de charge. L'analyse a été effectuée de manière systématique en fin de décharge et de charge.

### Influence de la pression partielle d'oxygène

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à l'effet de la pression partielle d'oxygène sur la tenue en cyclage. Pour cela, des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe, élaborées en absence d'oxygène, et des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14% ont été étudiées. La pression totale lors du dépôt de ces couches minces était de 1 Pa.

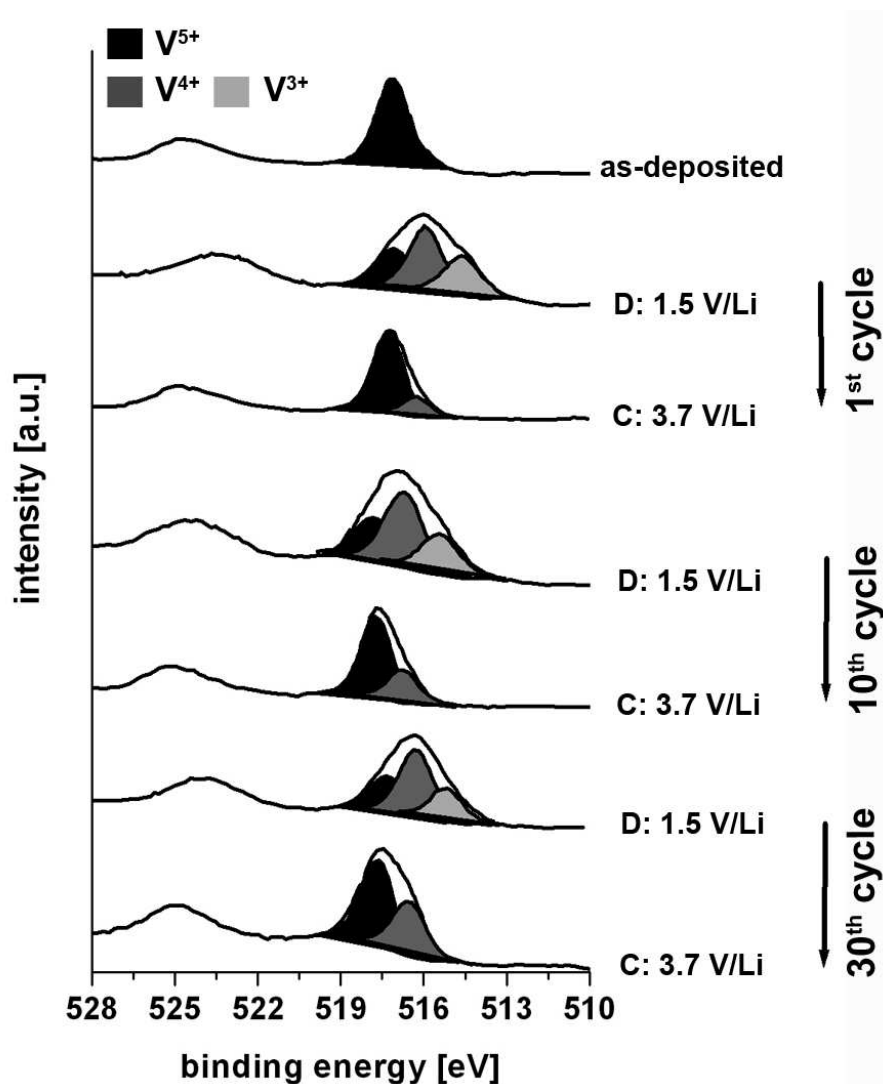
La Figure III.29 rappelle l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles galvanostatiques pour les deux types de couches minces. La couche mince amorphe présente



**Fig. III.30** – Evolution des spectres XPS en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour une couche mince amorphe, élaborée en absence d'oxygène et sous  $p_{totale} = 1 Pa$ .

une très bonne stabilité en cyclage à partir du 3<sup>ème</sup> cycle, et la capacité au 30<sup>ème</sup> cycle atteint environ 65 % par rapport à celle du premier cycle et 95 % de la capacité du 10<sup>ème</sup> cycle. Pour la couche mince cristallisée, la capacité initiale est plus élevée d'environ 17 % en comparaison avec celle obtenue pour la couche mince amorphe. Néanmoins, ce matériau montre une moins bonne stabilité en cyclage, qui se traduit par une forte chute de la capacité tout au long du cyclage. La capacité au 30<sup>ème</sup> cycle atteint seulement 46 % de celle du premier cycle et 65 % de la capacité du 10<sup>ème</sup> cycle.

La Figure III.30 représente l'évolution du pic de coeur V2p pour le 1<sup>er</sup>, le 10<sup>ème</sup> et le 30<sup>ème</sup> cycle pour une couche amorphe. Le processus d'oxydo-réduction est caractérisé par une réduction des ions  $V^{5+}$  en ions  $V^{4+}$  et  $V^{3+}$  lors des décharges et leur réoxydation



**Fig. III.31** – Evolution des spectres XPS en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour une couche mince cristallisée déposée sous  $p_{\text{O}_2} = 14\%$  et  $p_{\text{totale}} = 1\text{ Pa}$ .

lors des charges. Les spectres obtenus à la fin de la 1<sup>ère</sup>, de la 10<sup>ème</sup> et de la 30<sup>ème</sup> charge sont similaires à celui du matériau de départ (partie III.3.3.1) et mettent en évidence une bonne réversibilité du processus d'oxydo-réduction. Le rapport entre les pourcentages atomiques des ions V<sup>5+</sup> et V<sup>4+</sup> reste stable en fin de charge au cours du cyclage (60 % de V<sup>5+</sup> et 40 % de V<sup>4+</sup>), ce qui est en bon accord avec la bonne stabilité de la capacité lors du cyclage galvanostatique.

L'évolution du pic de coeur V2p au cours du 1<sup>er</sup>, du 10<sup>ème</sup> et du 30<sup>ème</sup> cycle pour une couche mince cristallisée, élaborée sous une pression partielle de 14 % et à une pression totale de 1 Pa, est représentée sur la Figure III.31. Le processus d'oxydo-réduction est similaire à celui mis en évidence dans le cas des couches minces amorphes ; il est caractérisé par



une réduction des ions  $V^{5+}$  en ions  $V^{4+}$  et  $V^{3+}$  lors des décharges et leur réoxydation partielle lors des charges. Le mécanisme d'oxydo-réduction n'est pas complètement réversible, car en fin de charge il subsiste environ 20 % d'ions  $V^{4+}$ . Cette irréversibilité s'accroît pour le 10<sup>ème</sup> et le 30<sup>ème</sup> cycle, ce qui se traduit par une augmentation du pourcentage relatif des ions  $V^{4+}$  après la charge (environ 30 % pour la 10<sup>ème</sup> charge et 40 % pour la 30<sup>ème</sup> charge). L'irréversibilité du processus d'oxydo-réduction explique donc en partie la mauvaise tenue en cyclage de ces couches minces et la chute continue de la capacité en décharge lors du cyclage.

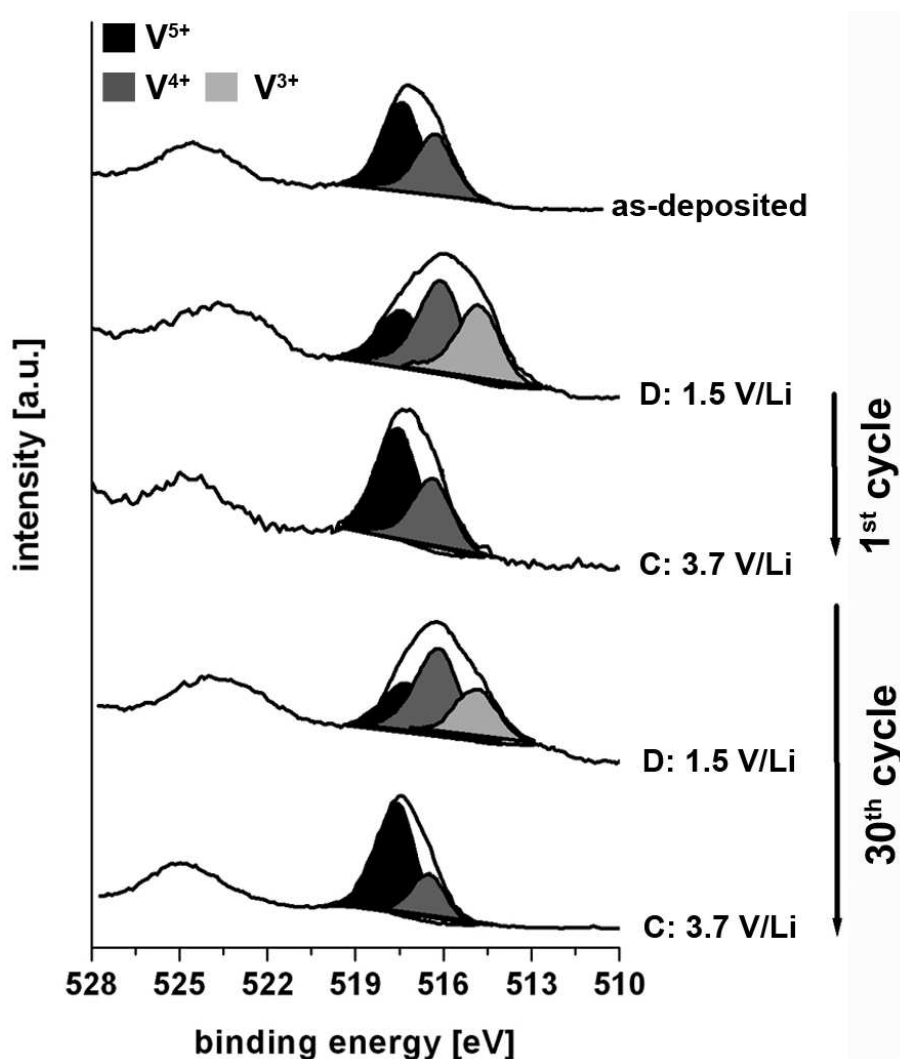
En résumé, le mécanisme d'oxydo-réduction intervenant lors du cyclage des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe ou cristallisé est similaire à celui mis en évidence pour le premier cycle. Il est caractérisé par une réduction partielle des ions  $V^{5+}$  en ions  $V^{4+}$  et  $V^{3+}$  lors des décharges et une réoxydation lors des charges. Cependant, dans le cas des couches minces cristallisées, ce processus n'est pas complètement réversible, et la quantité d'ions non réoxydés lors de la charge augmente avec le nombre de cycles, conduisant ainsi à une chute continue de la capacité en décharge et donc à une mauvaise tenue en cyclage. Par contre, pour les couches minces amorphes, le processus d'oxydo-réduction est parfaitement réversible et peut donc expliquer la bonne stabilité en cyclage de ces couches minces.

### **Influence de la pression totale**

Après l'étude de l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la stabilité en cyclage, nous avons également analysé l'effet de la pression totale sur cette dernière.

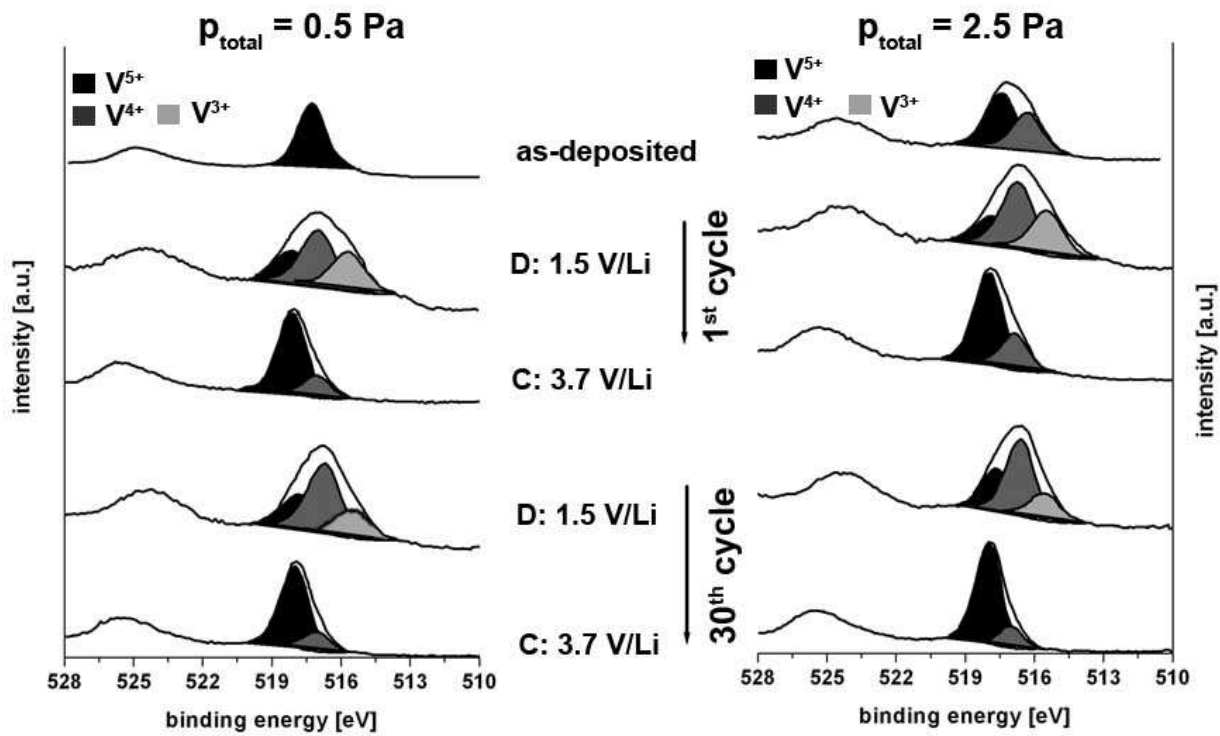
Comme précisé dans la partie III.3.1, dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe déposées en absence d'oxygène, l'influence de la pression totale sur la stabilité en cyclage est faible (Figure III.16).

Afin de confirmer cette observation, des couches minces élaborées en absence d'oxygène à une pression totale élevée de 2.5 Pa ont été analysées par XPS au cours du 1<sup>er</sup> et du 30<sup>ème</sup> cycle, en fin de décharge et de charge. Nous avons choisi d'étudier cette couche mince particulière car elle présente la plus forte capacité en décharge. La Figure III.32 représente l'évolution du pic de coeur V2p pour le 1<sup>er</sup> et le 30<sup>ème</sup> cycle pour une couche amorphe préparée à 2.5 Pa. Le processus d'oxydo-réduction est tout à fait similaire à celui observé pour les couches minces déposées à 1 Pa, confirmant ainsi l'influence prépondérante de la réversibilité du processus d'oxydo-réduction sur la stabilité en cyclage.



**Fig. III.32** – Evolution des spectres XPS en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour une couche mince amorphe élaborée en absence d'oxygène et sous  $p_{totale} = 2.5 Pa$ .

Dans le cas des couches minces cristallisées, l'influence de la pression totale sur la tenue en cyclage semble beaucoup plus marquée (Figure III.16). Comme nous l'avons mentionné dans la partie III.2.3, les couches minces préparées à une faible pression totale (0.5 Pa) présentent une meilleure tenue en cyclage (bien que la capacité initiale soit similaire à celle obtenue pour les couches minces préparées à 1 Pa), confirmant ainsi la forte influence de la morphologie sur la stabilité en cyclage des couches minces. En plus d'une nette augmentation de la capacité, nous avons également observé une meilleure stabilité en cyclage pour les couches minces cristallisées, déposées à une pression totale élevée de 2.5 Pa, bien qu'elles ne présentent pas une morphologie dense. Cependant, la présence d'une faible quantité d'ions  $V^{4+}$  a été détectée dans le matériau de départ (comme cela était également le cas pour toutes les couches minces déposées en absence d'oxygène), ce

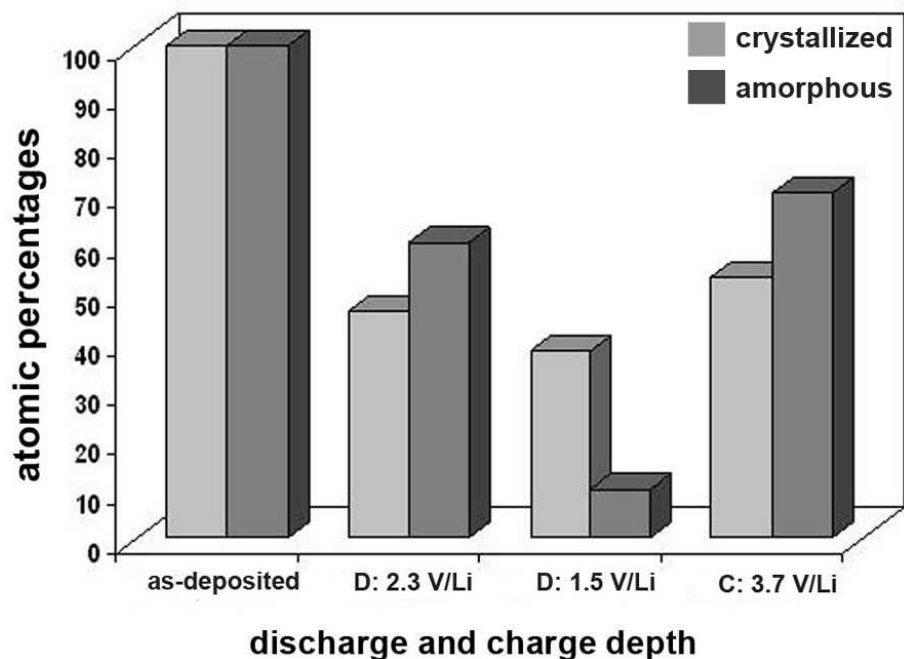


**Fig. III.33** – Evolution des spectres XPS en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, déposées sous  $p_{O_2} = 14\%$  et  $p_{totale} = 0.5 Pa$  ou  $2.5 Pa$ .

qui semblerait favoriser une bonne tenue en cyclage. Nous avons réalisé une étude par XPS au cours du cyclage pour des couches minces cristallisées, déposées à différentes pressions totales. La Figure III.33 représente l'évolution du pic de coeur  $V2p$  au cours du premier et du 30<sup>ème</sup> cycle obtenue pour des couches minces cristallisées, déposées à une pression totale faible de  $0.5 Pa$  ou à une pression totale élevée de  $2.5 Pa$ . Les processus d'oxydo-réduction sont tout à fait similaires à ceux observés pour les couches minces préparées à  $1 Pa$  (réduction des ions vanadium au cours de la décharge et réoxydation au cours de la charge, partie III.3.3.1). Cependant, la teneur en ions  $V^{5+}$  à la fin de la 30<sup>ème</sup> charge d'environ  $80\%$  (Tableau III.11) est bien plus élevée que pour le matériau préparé à  $1 Pa$  (environ  $60\%$ ). Ceci indique une meilleure réversibilité du processus d'oxydo-réduction, en partie à l'origine de la meilleure tenue en cyclage observée pour ces deux types de matériaux.

$p_{tot}$ [Pa]	Cycle et potentiel [V/Li]	V2p <sub>3/2</sub> (V <sup>5+</sup> )	V2p <sub>3/2</sub> (V <sup>4+</sup> )	V2p <sub>3/2</sub> (V <sup>3+</sup> )
		Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]
0.5	matériau de départ	517.4 - (1.2) 100%	-	-
	1 <sup>er</sup> D : 1.5	517.4 - (1.7) 24%	516.3 - (1.7) 44%	515.0 - (1.7) 32%
	1 <sup>er</sup> C : 3.7	517.4 - (1.4) 79%	516.3 - (1.4) 21%	-
	30 <sup>ème</sup> D : 1.5	517.4 - (1.7) 25%	516.3 - (1.7) 53%	515.0 - (1.7) 22%
	30 <sup>ème</sup> C : 3.7	517.4 - (1.4) 81%	516.4 - (1.4) 19%	-
1	matériau de départ	517.4 - (1.2) 100%	-	-
	1 <sup>er</sup> D : 1.5	517.4 - (1.4) 25%	516.2 - (1.4) 44%	514.9 - (1.4) 31%
	1 <sup>er</sup> C : 3.7	518.0 - (1.4) 80%	516.9 - (1.4) 20%	-
	10 <sup>ème</sup> D : 1.5	517.4 - (1.6) 27%	516.3 - (1.6) 47%	515.0 - (1.6) 26%
	10 <sup>ème</sup> C : 3.7	517.5 - (1.3) 70%	516.5 - (1.6) 30%	-
	30 <sup>ème</sup> D : 1.5	517.4 - (1.4) 25%	516.4 - (1.4) 50%	515.3 - (1.4) 25%
	30 <sup>ème</sup> C : 3.7	517.8 - (1.4) 60%	516.7 - (1.4) 40%	-
2.5	matériau de départ	517.4 - (1.3) 83%	516.4 - (1.3) 17%	-
	1 <sup>er</sup> D : 1.5	517.4 - (1.6) 19%	516.4 - (1.6) 48%	515.2 - (1.6) 33%
	1 <sup>er</sup> C : 3.7	517.4 - (1.4) 80%	516.3 - (1.4) 20%	-
	30 <sup>ème</sup> D : 1.5	517.4 - (1.4) 27%	516.3 - (1.4) 52%	515.2 - (1.4) 21%
	30 <sup>ème</sup> C : 3.7	517.4 - (1.3) 83%	516.4 - (1.3) 17%	-

**Tab. III.11** – Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur V2p<sub>3/2</sub> au cours du cyclage (1<sup>er</sup>, 10<sup>ème</sup> et 30<sup>ème</sup> cycle) pour des couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallisé, déposées sous  $p_{O_2} = 14 \%$  et  $p_{totale} = 0.5, 1$  ou  $2.5$  Pa.



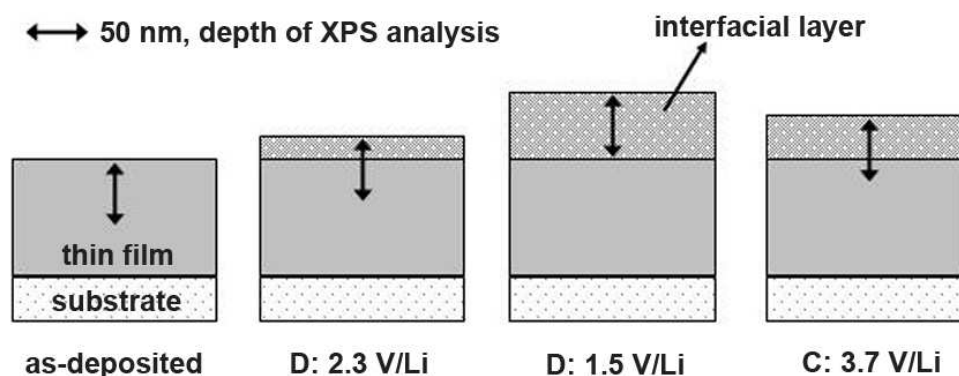
**Fig. III.34** – Pourcentages atomiques relatifs pour le pic de coeur  $V2p$  obtenus au premier cycle avant décapage mécanique pour des couches minces amorphes ou cristallisées.

#### III.3.3.4 Etude de l'interface électrode positive/électrolyte liquide

Une étude systématique par XPS a également été réalisée sur des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe et cristallisé avant un décapage mécanique afin d'analyser l'interface couche mince d'électrode positive/électrolyte liquide. Cette étude a été entreprise au cours du premier cycle.

##### **Analyses semi-quantitatives lors du premier cycle**

La Figure III.34 représente l'évolution des pourcentages atomiques relatifs au cours de la décharge et en fin de charge obtenus par analyse XPS semi-quantitative pour les ions vanadium (pic de coeur  $V2p$ ) pour des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe ( $p_{O_2} = 0\%$ ,  $p_{totale} = 1 Pa$ ) ou cristallisé ( $p_{O_2} = 14\%$ ,  $p_{totale} = 1 Pa$ ). Pour les deux types de couches minces, nous observons une diminution des pourcentages atomiques relatifs lors de la décharge et une augmentation lors de la charge. Une évolution similaire est observée pour les pourcentages atomiques relatifs des ions oxygène. Compte tenu de la profondeur d'analyse en XPS qui est d'environ  $50 \text{ \AA}$ , ces résultats mettent clairement en évidence la formation d'une couche interfaciale entre la couche mince d'électrode positive et l'électrolyte liquide lors de la décharge et la « dissolution » partielle de cette dernière lors de la charge (Figure III.35). Bien que cette interface semblerait être plus épaisse en fin de



**Fig. III.35** – Explication schématique de la mise en évidence par XPS de la formation d'une couche interfaciale entre la couche mince d'électrode positive et l'électrolyte liquide.

décharge dans le cas des couches minces amorphes, elle présenterait une plus grande facilité à se dissoudre.

Afin de compléter les résultats précédents, nous avons également analysé l'évolution du pic de coeur  $O1s$  au cours du premier cycle pour les couches minces amorphes et cristallisées (Figure III.36). Dans le cas des couches minces cristallisées, le pic  $O1s$  du matériau de départ est caractérisé par une seule composante située à une énergie de liaison de  $530.3 \text{ eV}$ , caractéristique de l'oxygène présent dans  $V_2O_5$ . Lors de la charge, on observe l'apparition d'une composante supplémentaire vers une énergie de liaison plus élevée de  $531.6 \text{ eV}$ . L'intensité de cette composante augmente au cours de la décharge (de 0 % pour le matériau de départ à 56 % en fin de décharge) et diminue lors de la charge (30 % en fin de charge). Pour les couches minces amorphes, la même évolution du pic de coeur  $O1s$  est observée, mais il convient de noter que la deuxième composante située à une énergie de liaison plus élevée est déjà présente dans le matériau de départ. De part sa valeur en énergie, ce pic pourrait correspondre à un ion oxygène au degré d'oxydation formel  $-2$  comme dans  $Li_2O$ ,  $LiOH$  ou  $Li_2CO_3$  par exemple.

En utilisant deux sondes différentes (pics de coeur  $V2p$  et  $O1s$ ), nous avons donc pu mettre en évidence la formation d'une couche interfaciale lors de la décharge pour les deux types de couches minces (amorphe ou cristallisé) et la « dissolution » partielle de cette interface lors de la charge.

La formation d'une telle couche interfaciale a fait l'objet de nombreuses études au niveau de l'électrode négative comme le lithium métallique [48] ou le graphite [49]. Il s'agit d'une couche de passivation dont la formation est due à une décomposition par-

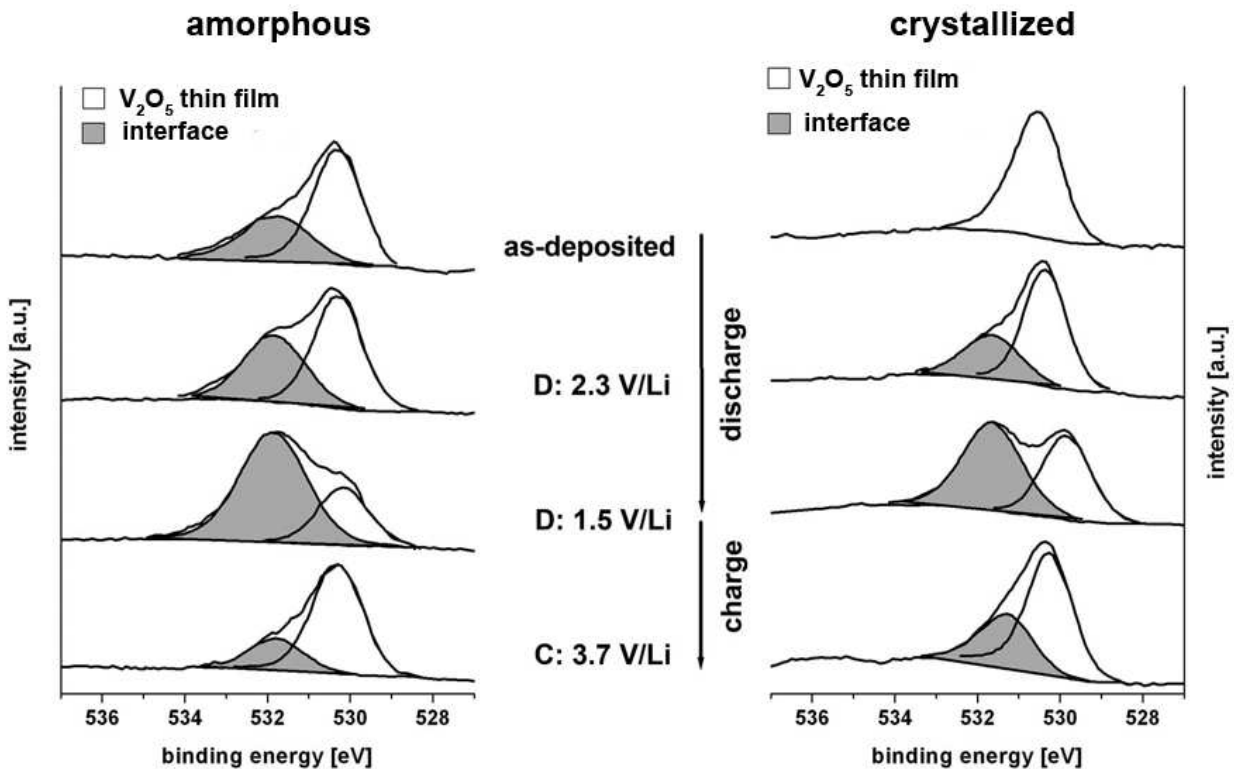


Fig. III.36 – Evolution du pic de coeur O1s avant décapage mécanique pour le premier cycle de décharge et charge pour une couche mince amorphe et une couche mince cristallisée.

tielle de l'électrolyte liquide du côté de l'électrode négative (constituée de matériaux fortement réducteurs). Dès lors que cette couche interfaciale est formée, toute décomposition ultérieure de l'électrolyte est évitée. La formation de cette couche protectrice de passivation est donc nécessaire pour assurer la stabilité électrochimique de l'électrolyte liquide à des bas potentiels. Néanmoins, en plus de l'effet protecteur, la couche de passivation joue en rôle de barrière vis-à-vis du transport ionique qui a lieu entre l'électrode et l'électrolyte. Comme cette couche de passivation est un bon conducteur ionique mais un isolant électronique, elle a été appelée Solid Electrolyte Interface (SEI).

La détection d'un film protecteur sur la surface de l'électrode positive n'a pas été aussi aisée que dans le cas de la SEI sur l'électrode négative, en partie à cause du fait que la surface native des matériaux d'électrode positive à base d'oxyde de métaux de transition est principalement composée de  $Li_2CO_3$ . Ce dernier résulte probablement d'une réaction entre l'oxyde et le  $CO_2$  de l'atmosphère durant la préparation de ces matériaux fortement oxydants. Depuis quelques années, des travaux de recherche portant sur l'étude de l'interface électrode positive/électrolyte liquide ont été menés sur différents matériaux couramment utilisés dans des batteries au lithium et des batteries lithium-ion

tels que  $\text{V}_2\text{O}_5$  [160],  $\text{CuO}$  [161],  $\text{CoO}$  [162, 163],  $\text{LiCoO}_2$  [164–169],  $\text{LiNiO}_2$  [164, 169],  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  [170–174] et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [175, 176]. Par contre, très peu d'études portent sur une couche interfaciale pour des couches minces d'électrode positive. S. Koike et al. ont observé la possible formation d'une couche de passivation dans le cas d'une couche mince de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en analysant la variation de la masse de cette dernière lors du cyclage à l'aide d'une microbalance à quartz [92]. S. R. Das et al. ont analysé les performances électrochimiques de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sous forme de couches minces. Ils ont observé une chute de capacité pendant les premiers cycles pour des densités de courant élevées et attribué cette perte à une diffusion de lithium retardée par la formation d'une couche de passivation à la surface des couches minces [177]. J. Lei et al. ont mis en évidence la formation d'une couche de passivation par ellipsométrie pour des couches minces de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Des études XPS réalisées récemment au laboratoire par M. H. Lindic et al. sur des couches minces de  $\text{TiO}_x\text{S}_y$  ont également mis en évidence la formation d'une couche de passivation à l'interface électrode positive/électrolyte liquide [150].

Une multitude de techniques telles que la spectroscopie infra-rouge [163, 164, 170, 172], la spectroscopie XPS [165, 168, 178], la spectroscopie d'absorption des rayons X [166, 171], la spectroscopie d'impédance complexe [163, 164, 167, 175] ou encore des techniques de microscopie électronique comme le TEM [161, 162], le MEB [169] ou la microscopie à force atomique AFM [160] ont été utilisées afin de mettre en évidence la formation d'une telle couche de passivation et d'analyser ses propriétés chimiques et électrochimiques. Concernant sa composition chimique, la couche de passivation est constituée d'un mélange complexe (structure multicouches) d'espèces organiques (dans les couches externes) et inorganiques (dans les couches internes). Pour les composantes inorganiques, il s'agit notamment de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ou encore de  $\text{LiF}$ , formé par la décomposition des solvants organiques ou du sel de l'électrolyte liquide, alors que les composantes organiques sont souvent des polymères ou bien des alkyl-carbonates de type  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  [160, 165, 168, 178, 179]. Par ailleurs, la nature de l'électrolyte et notamment du sel semble influencer fortement les propriétés de la couche de passivation [160]. Il convient de noter que ces espèces sont similaires à celles constituant la SEI à l'interface électrode négative/électrolyte liquide. Cependant, le mécanisme de formation de cette couche d'interface du côté de l'électrode positive diffère de celui observé pour le lithium ou le graphite, bien décrit par Aurbach et al. [49, 180], puisqu'il a lieu à des potentiels beaucoup plus élevés. A l'heure actuelle, le mécanisme de formation de la couche interfaciale entre l'électrode positive et l'électrolyte



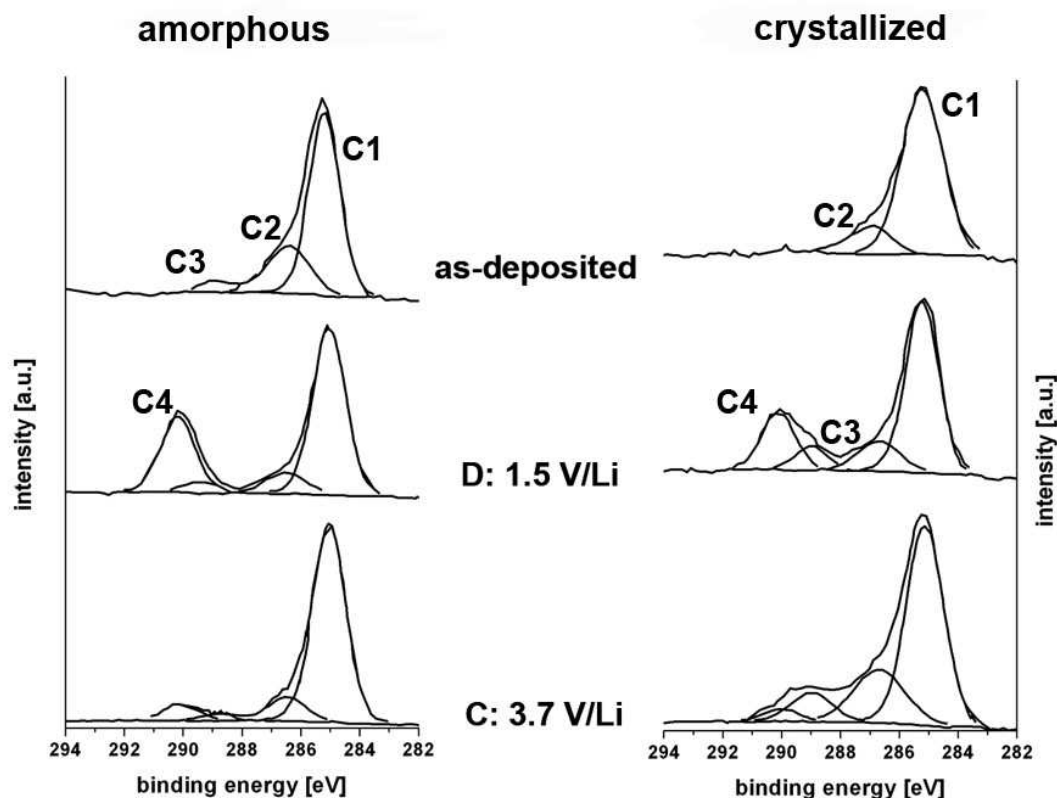


Fig. III.37 – Evolution du pic de coeur  $C1s$  avant décapage mécanique au cours du premier cycle pour une couche mince amorphe et une couche mince cristallisée.

liquide n'est pas encore compris de façon satisfaisante. Néanmoins, il est couramment admis, comme l'ont d'ailleurs montré D. Guyomard et J. M. Tarascon [181], qu'une capacité irréversible était associée à l'oxydation de l'électrolyte à la surface de l'électrode positive composite, la décomposition de l'électrolyte sur l'électrode positive étant « catalysée » par la surface de cette dernière.

#### **Analyses qualitatives du pic de coeur $C1s$ au cours du premier cycle**

Afin d'étudier la nature de la couche à l'interface couche mince d'électrode positive/électrolyte liquide, des analyses XPS du pic de coeur  $C1s$  au cours du premier cycle ont été réalisées pour des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe et cristallisé.

La Figure III.37 représente l'évolution du pic de coeur  $C1s$  au cours du premier cycle ; les énergies de liaison ainsi que les largeurs à mi-hauteur et les pourcentages atomiques obtenus sont regroupés dans le Tableau III.12. Quel que soit le type de couche mince (amorphe ou cristallisé), le pic  $C1s$  du matériau de départ est caractérisé par la présence de deux composantes :

- une composante majoritaire appelée C1, située à une énergie de liaison de 285 eV (carbone de contamination).
- une composante minoritaire appelée C2, située à une énergie de liaison plus élevée de 286.5 eV et associée à un atome de carbone entouré par un atome d'oxygène.

Pour les couches minces amorphes, on note également la présence d'une troisième composante C3 de faible intensité, située à une énergie de liaison de 288.1 eV et caractéristique d'un atome de carbone entouré par deux atomes d'oxygène. La présence du carbone dans le matériau de départ est systématiquement observée pour toutes les couches minces ; elle est due à une contamination toujours présente à l'extrême surface des couches minces.

En fin de la première décharge, on observe pour les deux types de couche la présence du pic C3 ainsi que celle d'un pic intense nommé C4. Ce dernier est situé à une énergie de liaison d'environ 290 eV. Il est caractéristique d'un atome de carbone entouré par trois atomes d'oxygène et peut être attribué au carbonate de lithium  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et/ou à des alkylcarbonates de type  $\text{RCH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$ . La présence de ces derniers nécessite également la présence d'un pic C2 d'intensité égale, caractéristique d'un atome de carbone entouré par un atome d'oxygène. Un tel pic de faible intensité est d'ailleurs observé, ce qui permet de conclure que des alkylcarbonates sont présents mais que le carbonate de lithium  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  est largement majoritaire en fin de décharge pour les deux types de couche. Le pic C3 de faible intensité présent à une énergie de liaison d'environ 289 eV est attribué à un atome de carbone lié à deux atomes d'oxygène et pourrait s'expliquer par la présence, en faible quantité, d'espèces de type  $\text{RCOOLi}$ . Par ailleurs, il convient de noter que très peu de fluor ou d'arsenic, caractéristique d'une éventuelle décomposition du sel  $\text{LiPF}_6$ , ont été détectés (environ 2 % en pourcentage atomique).

En fin de première charge, nous observons une diminution de la teneur en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Cette évolution est plus marquée dans le cas des couches minces amorphes, confirmant la meilleure dissolution de la couche interfaciale. Rappelons que ces couches possèdent une surface beaucoup plus lisse que les couches minces cristallisées, favorisant ainsi probablement une meilleure dissolution de la couche interfaciale. Le Tableau III.12 regroupe les résultats obtenus pour l'analyse qualitative du pic de coeur C1s. Par ailleurs, des résultats similaires ont également été obtenus par XPS pour des couches minces de  $\text{TiO}_x\text{S}_y$  [150].

La présence de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et des alkylcarbonates est souvent observée à l'interface électrode négative/électrolyte liquide, due à la décomposition partielle de l'électrolyte (notamment de ses solvants organiques) à bas potentiel. Cependant, la présence de ces espèces à

Cycle et potentiel [V/Li]	Couche mince cristallisée		Couche mince amorphe	
	Pic	C1s Energie de liaison [eV]	Pic	C1s Energie de liaison [eV]
matériau de départ	C1	285.0 - (1.4) 85%	C1	285.0 - (1.4) 61%
	C2	286.5 - (1.4) 15%	C2	286.4 - (1.4) 32%
	C3	-	C3	288.1 - (2.0) 7%
1 <sup>er</sup> D : 1.5	C1	285.0 - (1.4) 59%	C1	285.0 - (1.4) 59%
	C2	286.7 - (1.6) 13%	C2	286.5 - (1.4) 9%
	C3	288.9 - (1.4) 8%	C3	289.3 - (1.4) 5%
	C4	290.0 - (1.4) 20%	C4	290.1 - (1.4) 27%
1 <sup>er</sup> C : 3.7	C1	285.0 - (1.4) 64%	C1	285.0 - (1.4) 78%
	C2	286.6 - (1.6) 20%	C2	286.5 - (1.4) 11%
	C3	288.9 - (1.4) 10%	C3	288.8 - (1.4) 3%
	C4	289.9 - (1.4) 6%	C4	290.1 - (1.4) 8%

**Tab. III.12** – Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus pour le pic de coeur C1s au cours du premier cycle pour des couches minces amorphes ou cristallisées.

*l'interface électrode positive/électrolyte liquide semble plus difficile à expliquer puisque les potentiels sont plus élevés. Y. S. Cohen et al. ont expliqué ce phénomène par l'existence d'une réaction entre les produits de décomposition de l'électrolyte (comme par exemple  $H_2CO_3$ ), ayant lieu à l'interface électrode négative/électrolyte liquide, et le matériau d'électrode positive [160].*

## Résumé

*Dans cette partie, l'influence de la pression partielle d'oxygène et de la pression totale sur les performances électrochimiques des couches minces a été étudiée. Pour cela, des couches minces amorphes (déposées en absence d'oxygène) ou cristallisées (élaborées sous*

une pression partielle d'oxygène de 14 %), déposées sous différentes pressions totales (0.5, 1 et 2.5 Pa), ont été analysées.

Tout d'abord, une étude par cyclage galvanostatique a été réalisée afin d'évaluer les performances électrochimiques (capacité en décharge et tenue en cyclage). Pour les couches minces amorphes, des très bonnes tenues en cyclages sont obtenues, quelle que soit la pression totale. Dans le cas des couches minces cristallisées, les capacités en décharge sont plus élevées que celles obtenues pour leurs homologues amorphes. Néanmoins, la tenue en cyclage des couches minces cristallisées dépend fortement de la pression totale. Pour une pression totale de 1 Pa, la stabilité en cyclage est mauvaise et une chute de la capacité tout au long du cyclage est observée. Par ailleurs, ceci est en bon accord avec les résultats présents dans la littérature (cf. chapitre I.3.3.2). Par contre, les couches minces cristallisées élaborées à une pression totale plus faible (0.5 Pa) ou plus élevée (2.5 Pa) montrent de meilleures tenues en cyclage.

Afin d'analyser les mécanismes d'oxydo-réduction intervenant lors de l'intercalation et de la désintercalation du lithium dans les couches minces, une étude par XPS au cours du premier cycle ainsi qu'au 10<sup>ème</sup> et 30<sup>ème</sup> cycle a été réalisée. Cette étude a été effectuée après un décapage mécanique de la surface des couches. L'analyse du pic de coeur V2p a mis en évidence des processus très similaires pour toutes les couches minces étudiées, quelle que soit la pression partielle d'oxygène ou la pression totale. Ces processus sont caractérisés par une réduction partielle des ions  $V^{5+}$  en ions  $V^{4+}$  et puis  $V^{3+}$  lors de la charge et leur réoxydation lors de la charge. Il s'avère que ce processus est plus réversible pour les couches minces déposées en absence d'oxygène et quelle que soit la pression totale, expliquant ainsi la bonne tenue en cyclage de ces couches. Une meilleure réversibilité du processus d'oxydo-réduction a également été observée pour les couches minces cristallisées élaborées à une faible pression totale (0.5 Pa) ou élevée (2.5 Pa), en partie à l'origine de la meilleure tenue en cyclage.

Nous avons également entrepris une étude par XPS des couches minces amorphes ou cristallisées avant un décapage mécanique afin d'étudier l'interface couche mince d'électrode positive/électrolyte liquide. L'analyse des pics de coeur V2p et O1s a permis de mettre en évidence la formation d'une couche interfaciale lors de la décharge et sa dissolution partielle lors de la charge. La formation d'une telle couche de passivation est généralement observée à l'interface électrode négative/électrolyte liquide ; elle est appelée

*Solid Electrolyte Interface.* Cette interface semble plus épaisse en fin de décharge dans le cas des couches minces amorphes. En revanche, la dissolution de cette couche interfaciale lors de la charge est plus efficace pour les couches amorphes au premier cycle. Concernant la nature de cette interface, l'analyse du pic de coeur C1s a montré que cette couche est principalement constituée de carbonate de lithium  $Li_2CO_3$  et d'alkylcarbonates de type  $RCH_2OCO_2Li$ .

### III.4 Influence des conditions de cyclage sur les propriétés électrochimiques

Dans la partie précédente, les performances électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe ou cristallisé ont été évaluées par cyclage galvanostatique. Pour cela, un cycle standard a été effectué, caractérisé par des conditions de test décrites dans le chapitre II.2.3.3. Ces conditions de cyclage (notamment un temps de relaxation de 2 heures et une densité de courant relativement faible ainsi que la large fenêtre de potentiel [3.7 - 1.5 V/Li]) ont été choisies pour l'étude des modifications structurales et des mécanismes d'oxydo-réduction intervenant lors du cyclage. Cependant, ces conditions ne sont pas nécessairement optimales pour une utilisation réelle dans une microbatterie au lithium. Nous avons donc fait varier un certain nombre de paramètres (bornes de potentiel, densité de courant, temps de relaxation) afin de mieux appréhender les réelles potentialités de nos couches minces. Tous les tests électrochimiques dans les paragraphes suivants ont été réalisés sur des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe, déposées en absence d'oxygène, ou cristallisée, élaborées sous une pression partielle d'oxygène de 14 %, la pression totale lors du dépôt étant égale à 1 Pa.

#### III.4.1 Bornes de potentiel

Dans un premier temps, l'influence des bornes de potentiel sur les performances électrochimiques a été étudiée. Des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe et cristallisé ont donc également été cyclées dans deux gammes de potentiel plus réduites : [3.7 - 1.9 V/Li] et [3.7 - 2.3 V/Li].

La Figure III.38 montre les courbes de cyclage galvanostatique (50 cycles ainsi que les deux premiers cycles) obtenues pour des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe, cyclées dans les deux gammes de potentiel réduites. Les courbes de cyclage d'une couche mince amorphe cyclée entre 3.7 et 1.5 V/Li sont également données pour comparaison. Les

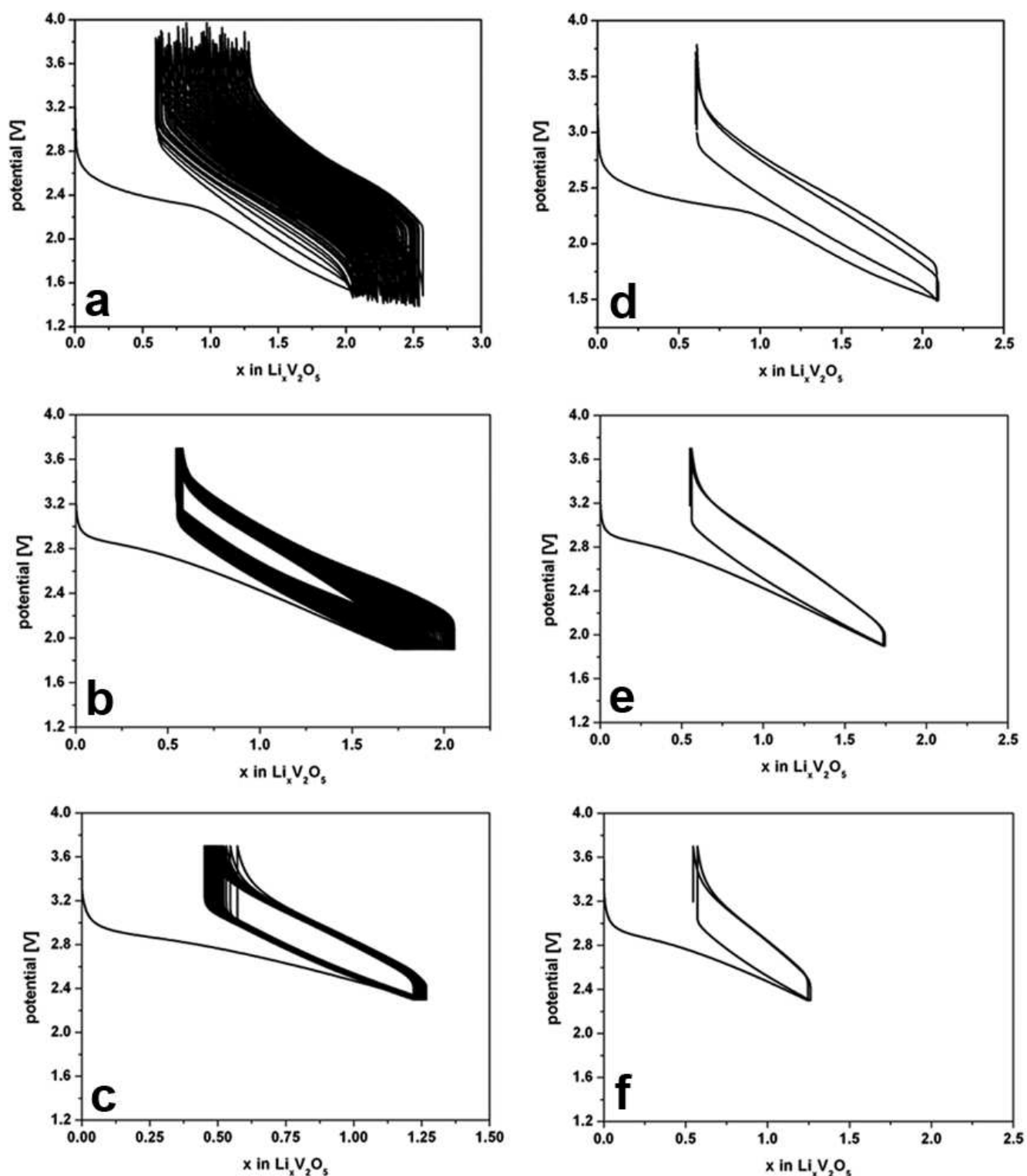


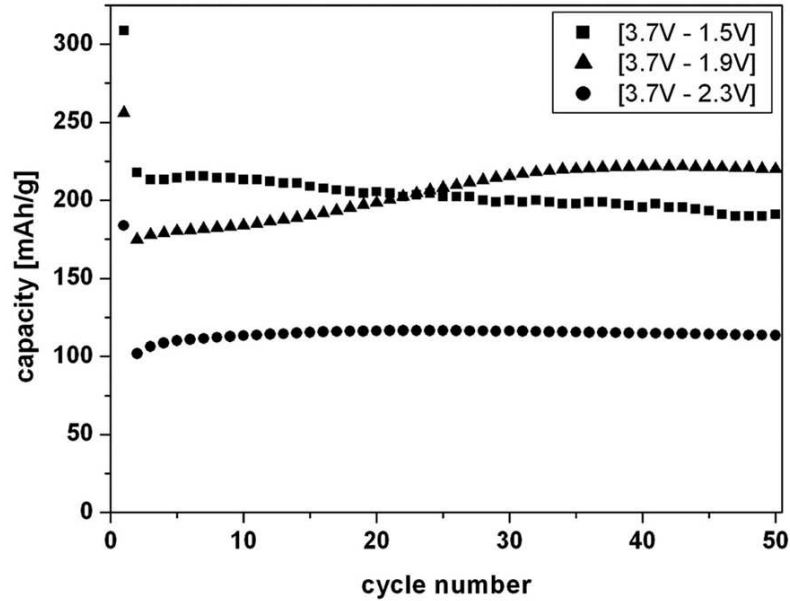
Fig. III.38 – Courbes de cyclage (50 cycles ainsi que les deux premiers cycles) obtenues pour des couches minces amorphes, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel : a) et d) [3.7 - 1.5 V/Li], b) et e) [3.7 - 1.9 V/Li] et c) et f) [3.7 - 2.3 V/Li].

Bornes de potentiel	$xLi_{totale}$	$xLi_{irr}$	$xLi_{irr}/xLi_{totale}$
3.7 - 1.5	2.1	0.62	0.30
3.7 - 1.9	1.8	0.62	0.34
3.7 - 2.3	1.3	0.65	0.50

**Tab. III.13** – Teneurs en lithium inséré et irréversiblement piégé dans le matériau pour des couches minces amorphes, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel.

irrégularités observées aux limites de potentiel supérieure et inférieure pour cette fenêtre de potentiel sont dues à l'acquisition réalisée avec le banc de cyclage BATTLAB. En effet, le temps d'acquisition entre deux points est relativement élevé de l'ordre de 120 secondes (par rapport à 2 secondes en utilisant le banc de cyclage VMP), ce qui permet de dépasser très légèrement les limites de potentiel imposées. Comme attendu, la réduction des bornes de potentiel conduit à une réduction du nombre d'ions  $Li^+$  intercalés dans les couches minces. Il faut cependant noter que le taux de lithium irréversible ( $xLi_{irr}$ ) reste constant, indépendamment de la fenêtre de potentiel (Tableau III.13). Le phénomène à l'origine de cette irréversibilité semble se produire à haut potentiel dès le début de l'insertion du lithium et pourrait donc être corrélé à la formation de la couche interfaciale, mis en évidence dans la partie III.3.3.4. Le fait d'intercaler moins d'ions  $Li^+$  se traduit par une diminution de la capacité en décharge, lorsque les bornes de potentiel sont réduites (Figure III.39). Cependant, la bonne tenue en cyclage est conservée. Dans le cas des couches minces cyclées entre 3.7 et 1.9 V/Li, la capacité en décharge, qui est initialement plus faible que celle des couches minces cyclées entre 3.7 et 1.5 V/Li, augmente jusqu'au 30<sup>ème</sup> cycle avant de se stabiliser à une valeur (proche de 200 mAh/g) légèrement supérieure à celle obtenue pour les couches minces cyclées entre 3.7 et 1.5 V/Li. Pour les couches minces cyclées entre 3.7 et 2.3 V/Li, une très bonne stabilité de la capacité est obtenue dès les premiers cycles à une valeur proche de 115 mAh/g.

Les mêmes bornes de potentiel ont également été choisies pour cycliser des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé. Les différentes courbes de cyclage sont représentées sur la Figure III.40. Comme nous l'avons vu dans la partie III.3.2, la première courbe de décharge d'une couche mince cristallisée, cyclée entre 3.7 et 1.5 V/Li, est caractérisée par la présence de quatre plateaux, attribués aux différentes transformations de phases ( $\alpha \rightarrow$



**Fig. III.39** – Evolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles obtenue pour des couches minces amorphes, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel :  $[3.7 - 1.5 \text{ V/Li}]$ ,  $[3.7 - 1.9 \text{ V/Li}]$  et  $[3.7 - 2.3 \text{ V/Li}]$ .

$\varepsilon$ ,  $\varepsilon \rightarrow \delta$ ,  $\delta \rightarrow \gamma$  et  $\gamma \rightarrow \omega$ ) qui ont lieu lors de l'intercalation du lithium dans le matériau. Ces plateaux disparaissent après la première décharge, ce qui est dû à la formation irréversible de la phase  $\omega - \text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ . Ensuite, on cycle de façon réversible sur cette phase (solution solide). Lorsque le cyclage des couches minces est effectué dans des bornes de potentiel plus réduites, les différents plateaux ne disparaissent pas après la première décharge, mais ils sont encore présents lors des cycles suivants. Pour les couches minces cyclées entre 3.7 et 1.9 V/Li, les plateaux sont moins accentués lors des cycles suivants et ont tendance à disparaître après quelques cycles. Par contre, pour les couches minces cyclées entre 3.7 et 2.3 V/Li, les plateaux subsistent même après 50 cycles de décharge et de charge. Si nous considérons la gamme de potentiel  $[3.7 - 2.3 \text{ V/Li}]$ , l'intercalation du lithium dans le matériau ne conduit pas à la formation irréversible de la phase  $\gamma - \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , mais le cyclage s'effectue de manière réversible dans le domaine des transitions de phases topotactiques. Contrairement aux couches minces amorphes, le taux de lithium irréversiblement piégé dans les couches minces cristallisées ( $x\text{Li}_{irr}$ ) augmente lorsque la fenêtre de potentiel est élargie (Tableau III.14). Ce phénomène tendrait à montrer que la majeure partie du lithium irréversible correspond à du lithium piégé au sein de la couche dans les différents sites cristallographiques et non pas à du lithium constituant la couche interfaciale. Le taux de  $x\text{Li}_{irr}$  par rapport au taux de lithium intercalé ( $x\text{Li}_{totale}$ ) reste quasi-constant (proche de 0.2), quelle que soit la fenêtre de potentiel. De



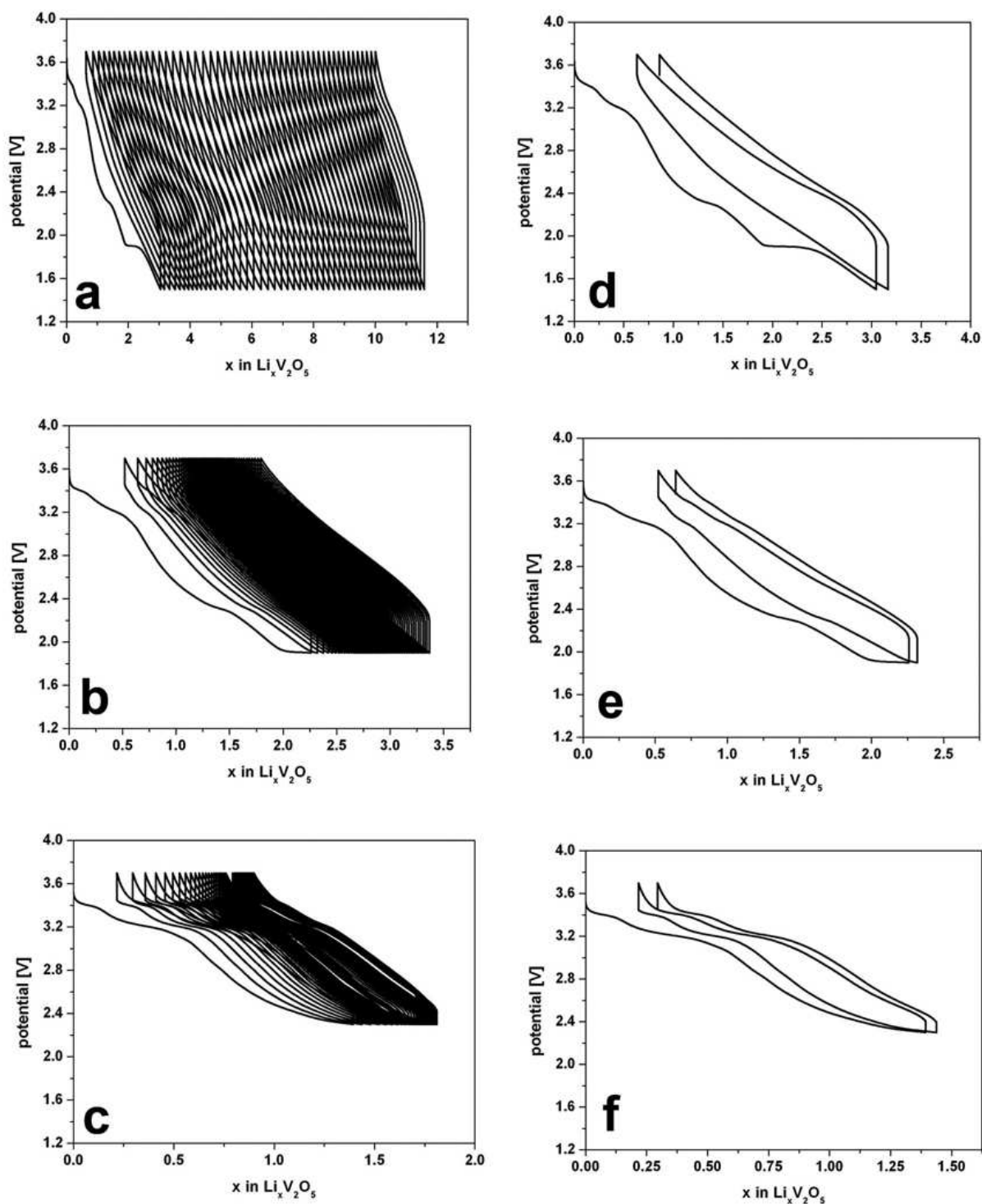


Fig. III.40 – Courbes de cyclage (50 cycles ainsi que les deux premiers cycles) obtenues pour des couches minces cristallisées, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel : a) et d) [3.7 - 1.5 V/Li], b) et e) [3.7 - 1.9 V/Li] et c) et f) [3.7 - 2.3 V/Li].

Bornes de potentiel	$xLi_{totale}$	$xLi_{irr}$	$xLi_{irr}/xLi_{totale}$
3.7 - 1.5	3	0.65	0.22
3.7 - 1.9	2.25	0.52	0.23
3.7 - 2.3	1.40	0.25	0.18

**Tab. III.14** – Teneurs en lithium inséré et irréversiblement piégé dans le matériau pour des couches minces cristallisées, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel.

plus, l'élargissement des bornes de potentiel conduit à une augmentation de la polarisation en décharge (à bas potentiel), alors que celle en charge reste quasi-constante.

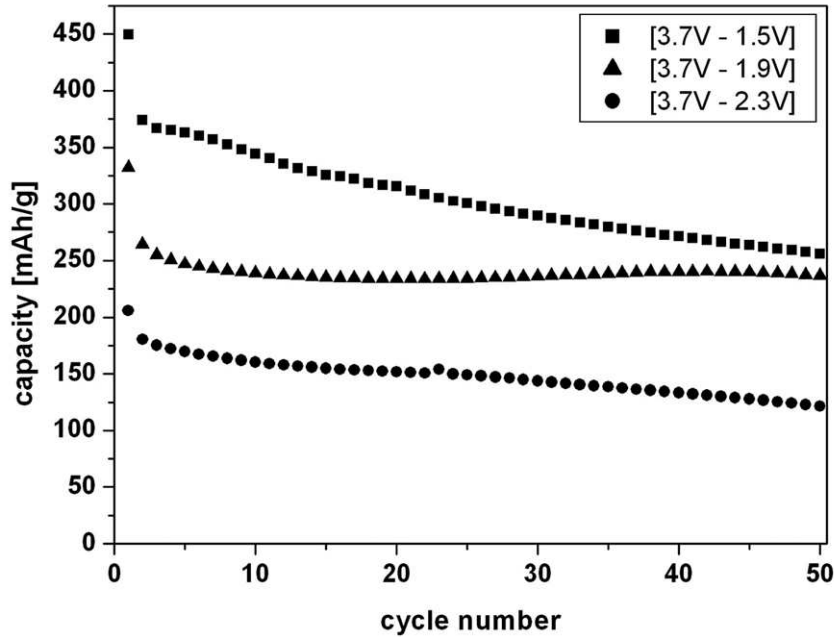
La réduction des bornes de potentiel s'accompagne d'une diminution de la capacité en décharge (Figure III.41). Une telle évolution de la capacité en décharge en fonction des bornes de potentiel a également été observée dans le cas de couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, élaborées à partir d'une cible de vanadium métallique [182]. Ce phénomène s'explique de manière évidente par la suppression de certaines transformations de phases lorsque la profondeur de décharge est réduite (réduisant ainsi la teneur en lithium). Pour une raison inexpliquée, la stabilité en cyclage semble améliorée pour la fenêtre [3.7 - 1.9 V/Li], ce qui rend attractive cette gamme de potentiel pour un cyclage prolongé.

Quelle que soit la nature de nos couches minces de  $V_2O_5$  (amorphe ou cristallisée), la gamme de potentiel la plus large ([3.7 - 1.5 V/Li]) conduit aux meilleures performances électrochimiques (si l'on excepte le bon comportement observé dans la gamme [3.7 - 1.9 V/Li] dont l'origine n'est pas expliquée).

### III.4.2 Densité de courant

Après l'influence des bornes de potentiel sur les performances électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe ou cristallisé, l'effet de la densité de courant a été étudié. Pour cela, des couches minces amorphes et cristallisées ont été cyclées à des densités de courant comprises entre  $15 \mu A/cm^2$  et  $1 mA/cm^2$  dans deux fenêtres de potentiel différentes, [3.7 - 1.5 V/Li] et [3.7 - 2.3 V/Li], en conservant la même densité de courant en charge et en décharge.

La Figure III.42 regroupe trois courbes de cyclage obtenues pour des couches minces



**Fig. III.41** – Evolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles obtenue pour des couches minces cristallisées, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel :  $[3.7 - 1.5 \text{ V/Li}]$ ,  $[3.7 - 1.9 \text{ V/Li}]$  et  $[3.7 - 2.3 \text{ V/Li}]$ .

amorphes cyclées entre 3.7 et 1.5 V/Li en utilisant différentes densités de courant (50, 200 et  $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). On observe que lorsque la densité de courant augmente, le nombre d'ions  $\text{Li}^+$  intercalé dans les couches minces diminue et surtout que le taux de lithium restant irréversiblement piégé dans le matériau ainsi que la polarisation en fin de décharge et en fin de charge augmentent. Dans la gamme de densité de courant comprise entre  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , les valeurs de capacité restent tout à fait équivalentes et la bonne tenue en cyclage est conservée (Figure III.43). Nous observons une petite diminution de la capacité pour les couches minces cyclées à  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Au-delà de cette densité de courant, les valeurs de capacité deviennent faibles, bien que la tenue en cyclage soit conservée. Le principal avantage d'effectuer le cyclage à des densités de courant plus élevées est de pouvoir réduire considérablement le temps de charge (soit 22 minutes pour une charge à  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  au lieu d'environ 3 heures pour une charge à  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, l'influence de la densité de courant sur les performances électrochimiques est moins prononcée. La Figure III.44 regroupe trois séries de courbes de cyclage obtenues pour des couches minces cristallisées, cyclées entre 3.7 et 1.5 V/Li. Le nombre d'ions  $\text{Li}^+$  intercalés dans le matériau diminue plus faiblement et le cyclage devient plus stable lorsque la densité de courant est augmentée de

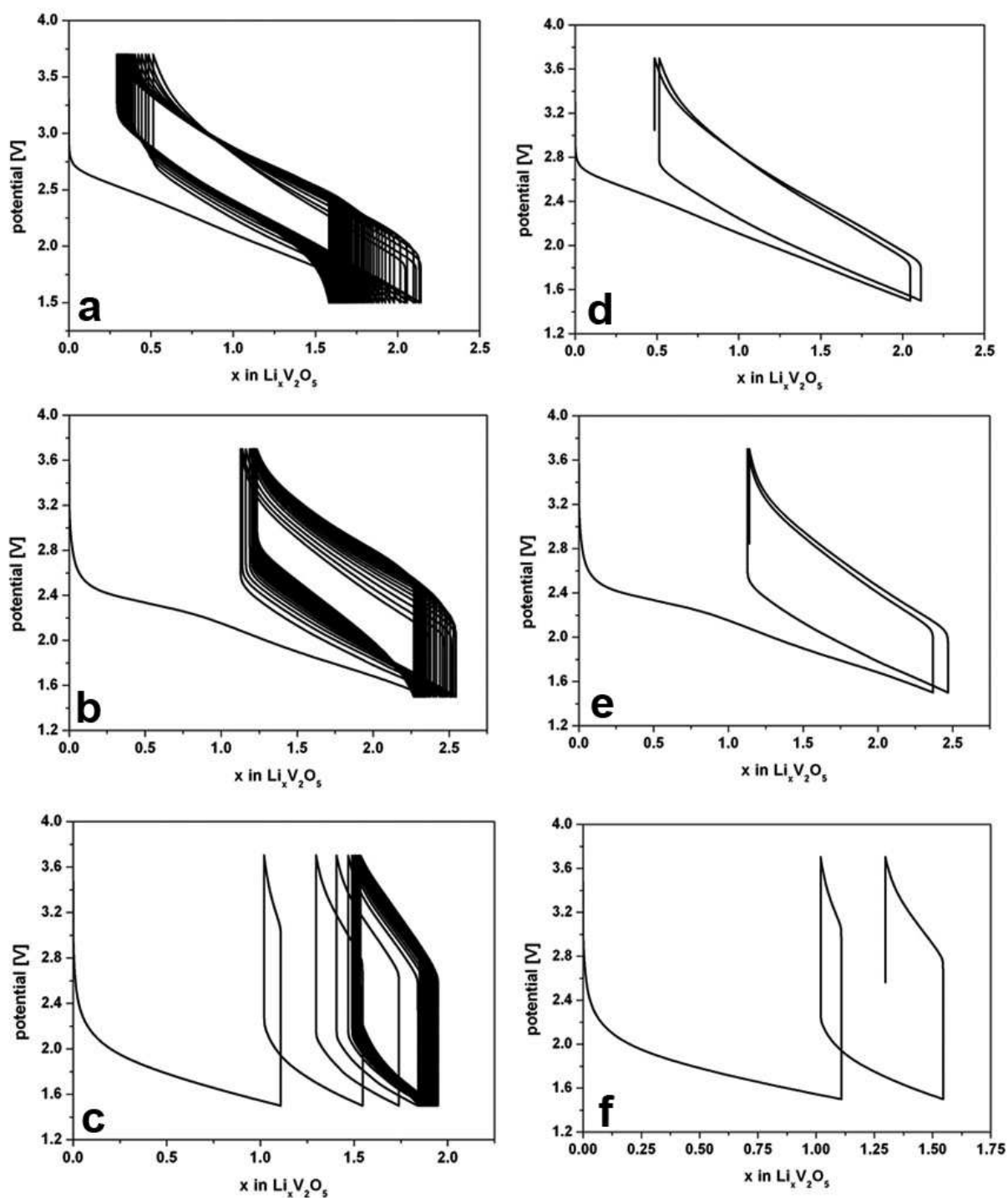
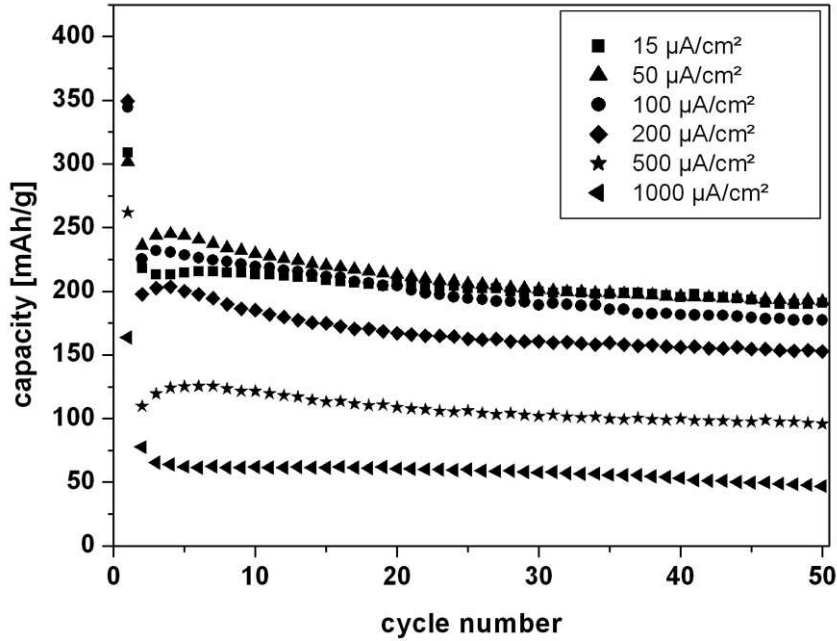


Fig. III.42 – Courbes de cyclage obtenues pour des couches minces amorphes, cyclées dans des bornes de potentiel de  $[3.7 - 1.5 \text{ V}/\text{Li}]$  en utilisant différentes densités de courant : a) et d)  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , b) et e)  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et c) et f)  $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .



**Fig. III.43** – Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces amorphes, cyclées dans des bornes de potentiel de  $[3.7 - 1.5 V/Li]$  en utilisant différentes densités de courant (15 à  $1000 \mu A/cm^2$ ).

30 à  $200 \mu A/cm^2$ . Le premier plateau observé à  $3.4 V/Li$  pour des densités de courant faibles est absent pour les couches cyclées à  $200 \mu A/cm^2$  et  $1000 \mu A/cm^2$ . De plus, les plateaux 3 et 4 sont décalés vers les plus bas potentiels, ce qui est d'autant plus marqué lorsque le cyclage est effectué à  $1000 \mu A/cm^2$ . On observe également une forte augmentation de la polarisation pour des densités de courant élevées. Concernant les capacités en décharge, la diminution de cette dernière pour des densités de courant plus élevées est moins prononcée que pour les couches minces amorphes; pour une densité de courant de  $200 \mu A/cm^2$  on observe une très bonne stabilité en cyclage (Figure III.45).

Par ailleurs, lorsque les couches minces amorphes ou cristallisées sont cyclées dans des bornes de potentiel réduites de  $[3.7 - 2.3 V/Li]$ , les capacités en décharge deviennent plus faibles, mais aucune influence sur la tenue en cyclage n'est observée.

Pour appréhender les potentialités des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe ou cristallisé dans des conditions de cyclage proches de celles que l'on peut rencontrer lors de l'utilisation d'une microbatterie dans un microsystème réel, des tests ont été réalisés en faisant varier la densité de courant au cours du cyclage. Pour cela, deux programmes de cyclage différents ont été utilisés :

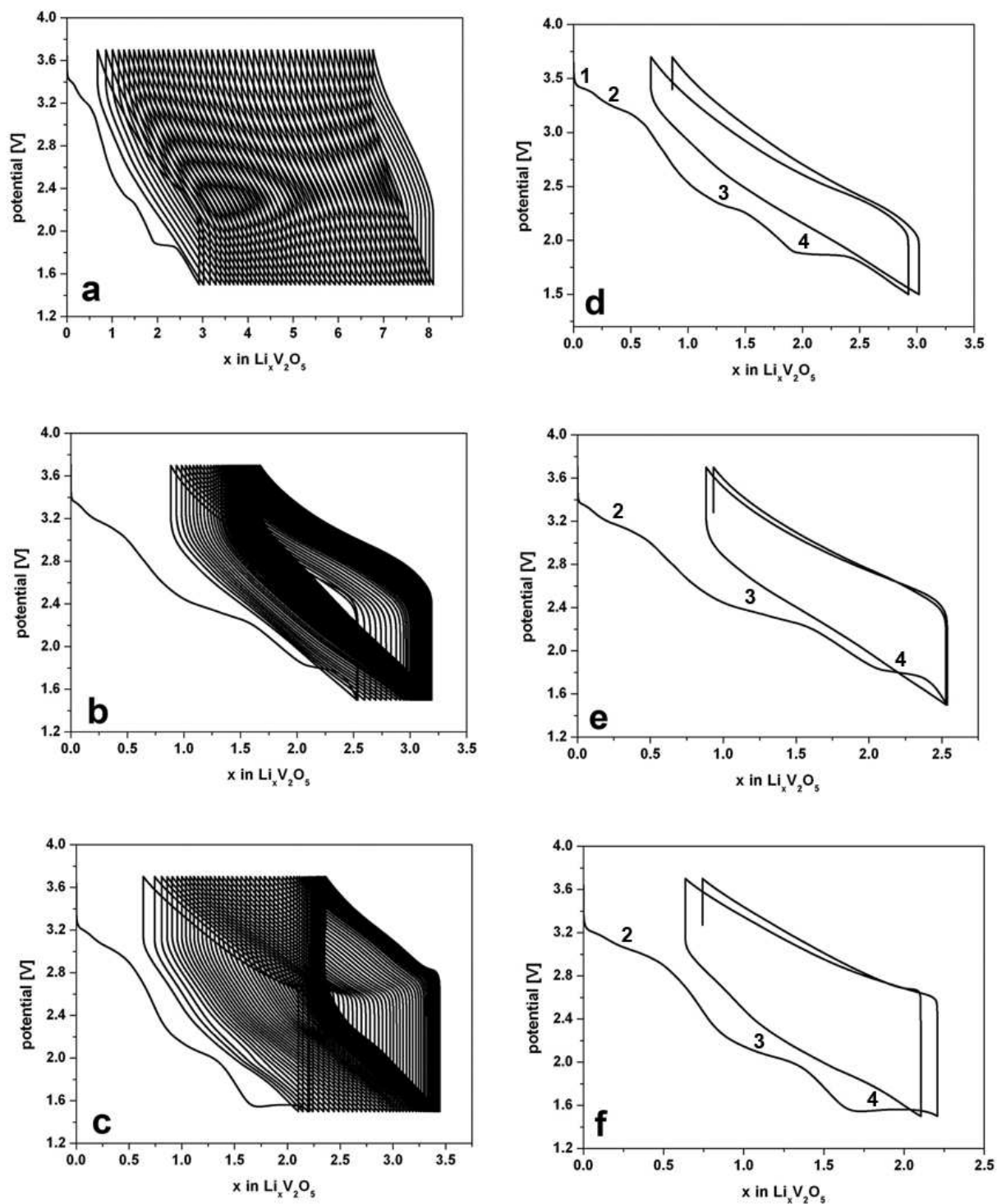
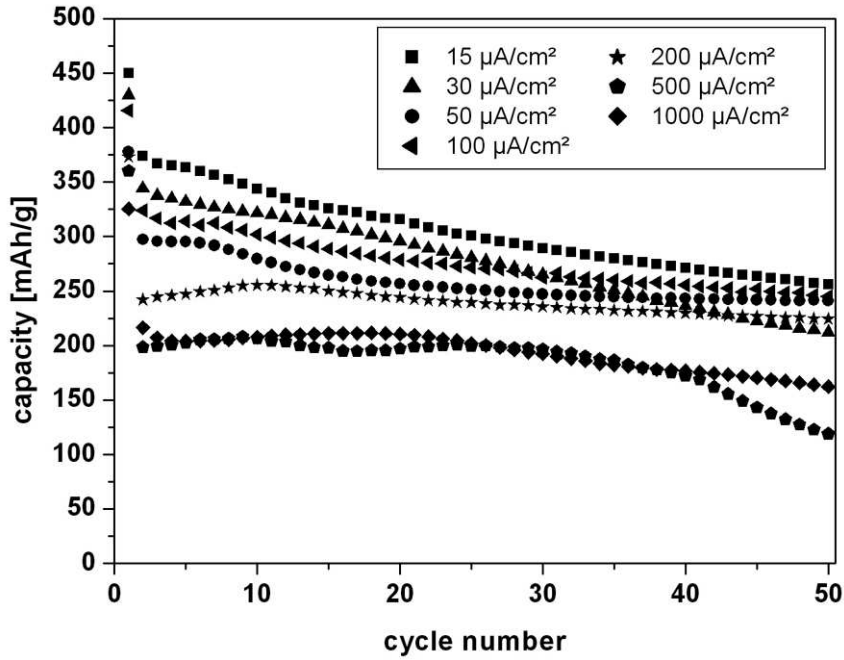


Fig. III.44 – Courbes de cyclage obtenues pour des couches minces cristallisées (avec numérotation des différents plateaux observés), cyclées dans des bornes de potentiel de  $[3.7 - 1.5 \text{ V/Li}]$  en utilisant différentes densités de courant : a) et d)  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , b) et e)  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et c) et f)  $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

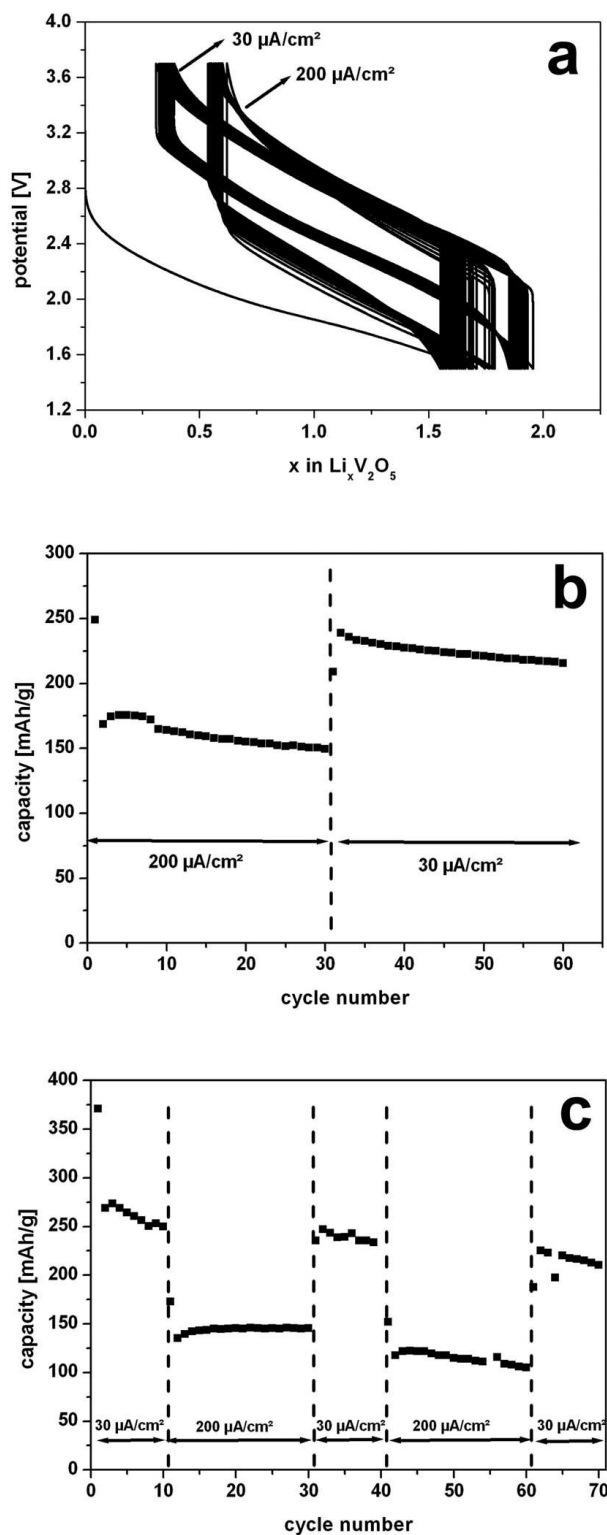


**Fig. III.45** – Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces cristallisées, cyclées dans des bornes de potentiel de  $[3.7 - 1.5 \text{ V/Li}]$  en utilisant différentes densités de courant (de  $15$  à  $1000 \mu A/cm^2$ ).

- Le premier consiste à faire subir au matériau 30 cycles à une densité de courant de  $200 \mu A/cm^2$ , suivis de 30 cycles à une densité de  $30 \mu A/cm^2$ .
- Le deuxième consiste à réaliser une variation plus fréquente de la densité de courant : le matériau subit ainsi une suite de 10 cycles à  $30 \mu A/cm^2$ , puis 20 cycles à  $200 \mu A/cm^2$ , puis 10 cycles à  $30 \mu A/cm^2$ , puis 20 cycles à  $200 \mu A/cm^2$  et finalement 10 cycles à  $30 \mu A/cm^2$ .

La Figure III.46 représente les courbes de cyclage ainsi que l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour une couche mince amorphe cyclée en utilisant le premier programme de cyclage et pour une couche analogue soumise au second programme de cyclage. Lors des séquences de densité de courant élevée, le taux du lithium intercalé et donc la capacité diminuent, ce qui a déjà été observé précédemment. Cependant, il apparaît clairement que nous retrouvons une valeur de capacité après 30 cycles à  $200 \mu A/cm^2$  équivalente à celle que l'on aurait obtenu si les 30 cycles avaient été effectués à  $30 \mu A/cm^2$ . Ce comportement se confirme lorsque la densité de courant est changée alternativement. Ce résultat est intéressant d'un point de vue appliqué et confirme la bonne stabilité en cyclage des couches minces amorphes.

La Figure III.47 représente les courbes de cyclage ainsi que l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour une couche mince cristallisée cyclée en utilisant le pre-



**Fig. III.46** – Couches minces de  $V_2O_5$  amorphe cyclées en utilisant différentes densités de courant au cours du cyclage. a) Courbe de cyclage (30 cycles à  $200 \mu A/cm^2$  puis 30 cycles à  $30 \mu A/cm^2$ ), b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles obtenue pour un changement simple de la densité de courant, c) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles (cycles effectués alternativement à  $30 \mu A/cm^2$  et  $200 \mu A/cm^2$ ).



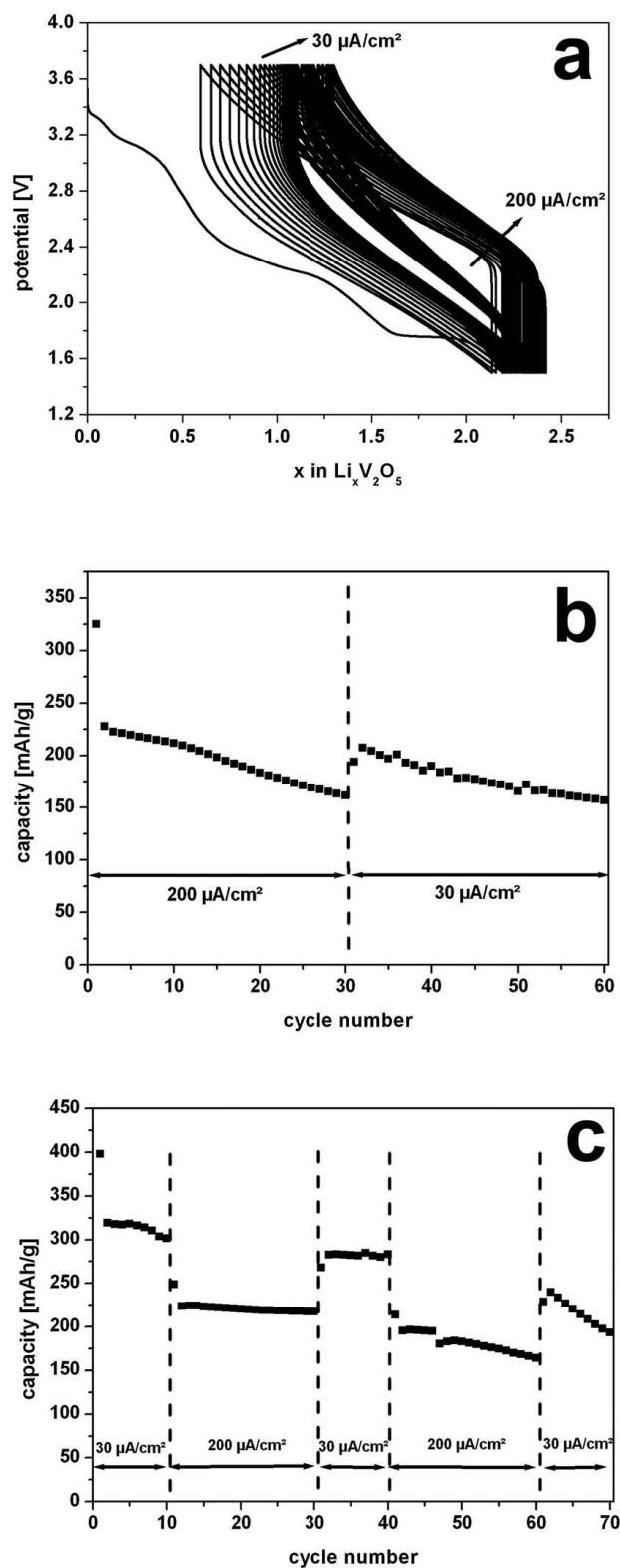
mier programme de cyclage et pour une couche analogue soumise au second programme de cyclage. Le matériau suit bien les changements de densité de courant imposés ; néanmoins la tenue en cyclage est moins bonne que pour les couches minces amorphes, comme cela était attendu.

### III.4.3 Temps de relaxation

Après les bornes de potentiel et la densité de courant, une étude de l'influence du temps de relaxation entre les décharges et les charges sur les performances électrochimiques des couches minces amorphes ou cristallisées a été réalisée. Dans le cycle standard réalisé auparavant, le temps de relaxation était de 2 heures. Dans ce qui suit, des tests électrochimiques ont été effectués en réalisant des cycles avec un temps de relaxation court de 5 secondes ou très long de 5 heures.

Dans le cas des couches minces amorphes, aucun effet du temps de relaxation sur les performances électrochimiques n'a été observé. La Figure III.48 représente l'évolution de la capacité avec le temps de relaxation en fonction du nombre de cycles. Quel que soit le temps de relaxation imposé, les capacités obtenues sont très voisines et une très bonne tenue en cyclage est conservée.

Pour les couches minces cristallisées, l'influence du temps de relaxation sur les performances électrochimiques des couches est très nette. L'augmentation du temps de relaxation de 5 secondes à 2 heures et puis 5 heures conduit à une diminution de la capacité et à une moins bonne tenue en cyclage (Figure III.49). L'amélioration de la tenue en cyclage pour un temps de relaxation plus court peut s'expliquer par le fait que, lorsque ce dernier est court, les ions lithium intercalés dans le matériau lors de la décharge n'ont pas le temps de diffuser en profondeur vers l'intérieur des couches, mais restent au contraire près de la surface. Il est donc plus facile de les extraire lors de la charge. Cette observation est en bon accord avec les résultats XPS obtenus pour les couches minces cristallisées concernant la cinétique du processus d'oxydo-réduction. L'analyse des couches minces lors de la décharge avant et après le décapage mécanique avait montré une réduction plus faible des ions vanadium au coeur des couches qu'à leur surface, ce qui n'était pas le cas pour les couches minces amorphes. Nous en avons déduit une moins bonne cinétique du processus d'oxydo-réduction dans le cas des couches minces cristallisées (et donc une moins bonne diffusion du lithium vers le coeur de la couche). Ces résultats semblent confirmer



**Fig. III.47** – Couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé cyclées en utilisant différentes densités de courant au cours du cyclage. a) Courbe de cyclage (30 cycles à  $200 \mu A/cm^2$  puis 30 cycles à  $30 \mu A/cm^2$ ), b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles obtenue pour un changement simple de la densité de courant, c) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles (cycles effectués alternativement à  $30 \mu A/cm^2$  et  $200 \mu A/cm^2$ ).

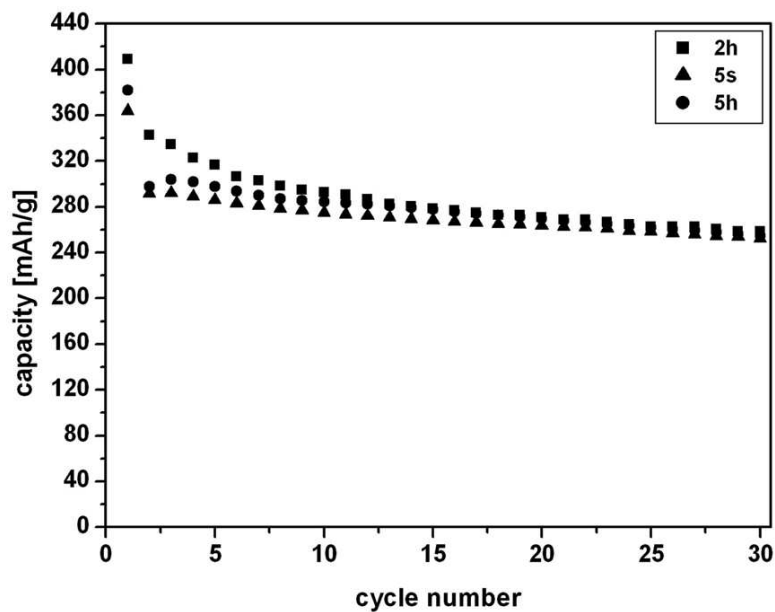


Fig. III.48 – Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces amorphes, cyclées entre 3.7 et 1.5 V/Li avec différents temps de relaxation (5 s, 2 h et 5 h).

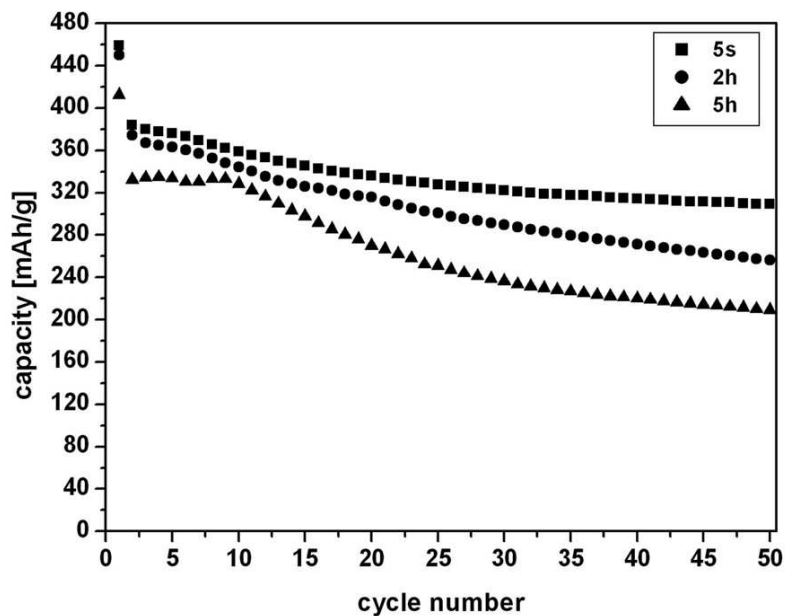


Fig. III.49 – Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces amorphes, cyclées entre 3.7 et 1.5 V/Li avec différents temps de relaxation (5 s, 2 h et 5 h).

la différence d'origine pour le lithium piégé irréversiblement dans les couches amorphes et les couches cristallisées.

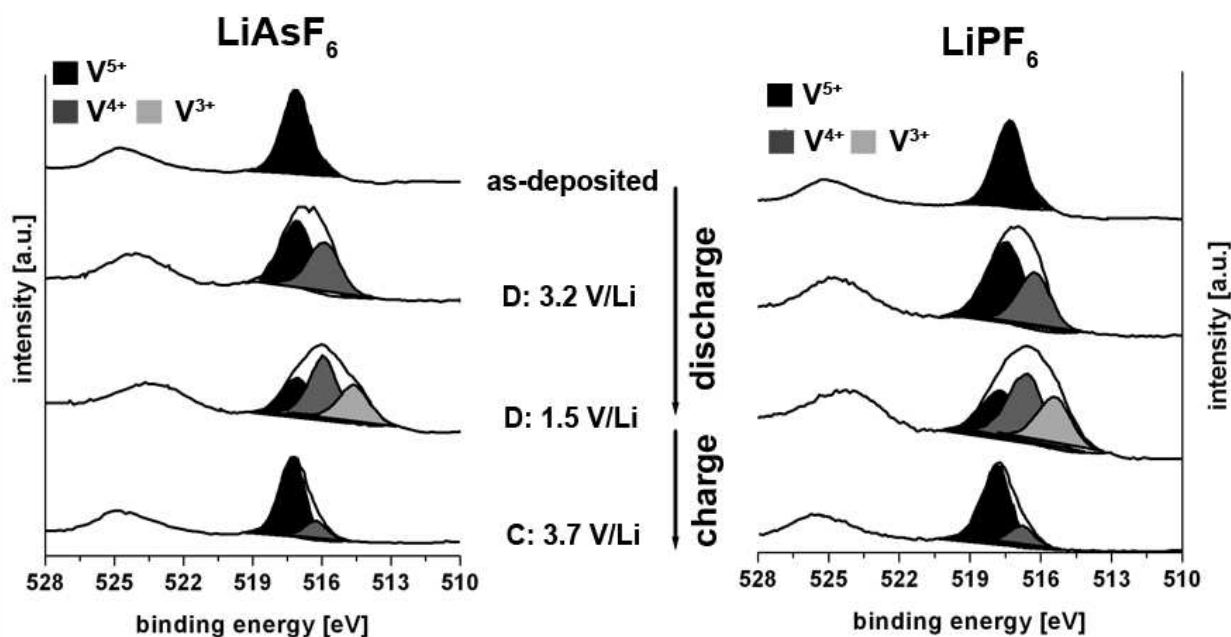


Fig. III.50 – Evolution du pic de coeur  $V2p$  au cours du premier cycle après décapage pour des couches minces cristallisées dans deux électrolytes différents :  $LiAsF_6$  et  $LiPF_6$ .

#### III.4.4 Nature de l'électrolyte

Toutes les analyses électrochimiques réalisées auparavant ont été effectuées en utilisant  $LiAsF_6$  (EMC, 1M) comme électrolyte liquide. En raison de la toxicité du sel, cet électrolyte fut interdit à la vente au cours de la thèse, ce qui nous a conduit à réaliser les tests électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  dopé, qui feront l'objet du chapitre IV, en utilisant  $LiPF_6$  (EC/DEC, 1M). Afin de s'assurer que la nature de l'électrolyte n'a aucun effet sur les propriétés électrochimiques ni sur les processus d'oxydo-réduction, nous avons réalisé des cyclages galvanostatiques et des analyses par XPS avec cet électrolyte sur des couches minces de  $V_2O_5$  pur, et nous les avons comparés avec les résultats obtenus précédemment avec  $LiAsF_6$  (EMC, 1M).

En ce qui concerne le cyclage, aucune modification n'a été constatée en changeant d'électrolyte, quel que soit le type de couche (amorphe ou cristallisé). La Figure III.50 montre l'évolution du pic de coeur  $V2p$  au cours du premier cycle galvanostatique et après un décapage mécanique pour des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, cyclées en utilisant comme électrolyte soit  $LiAsF_6$  (EMC, 1M), soit  $LiPF_6$  (EC/DEC, 1M). Pour les deux électrolytes, on observe des processus d'oxydo-réduction tout à fait similaires. Ils consistent en la réduction des ions  $V^{5+}$  en ions  $V^{4+}$  et puis  $V^{3+}$  lors de la décharge et leur réoxydation lors de la charge suivante. Le Tableau III.15 regroupe les énergies

Electrolyte	Potentiel [V/Li]	$V2p_{3/2}$ ( $V^{5+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{4+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{3+}$ )
		Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]
LiAsF <sub>6</sub>	matériau de départ	517.4 - (1.2) 100%	-	-
	D : 2.3	517.4 - (1.4) 70%	516.1 - (1.4) 30%	-
	D : 1.5	517.2 - (1.4) 29%	516.1 - (1.4) 40%	515.2 - (1.4) 31%
	C : 3.7	517.4 - (1.6) 80%	516.2 - (1.4) 20%	-
LiPF <sub>6</sub>	matériau de départ	517.4 - (1.6) 100%	-	-
	D : 2.3	517.4 - (1.7) 61%	516.2 - (1.7) 39%	-
	D : 1.5	517.4 - (1.7) 27%	516.3 - (1.7) 41%	515.1 - (1.7) 32%
	C : 3.7	517.4 - (1.3) 79%	516.3 - (1.3) 21%	-

**Tab. III.15** – Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur  $V2p_{3/2}$  pour des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, cyclées en utilisant LiAsF<sub>6</sub> ou LiPF<sub>6</sub> comme électrolyte liquide.

de liaison, les largeurs à mi-hauteur ainsi que les pourcentages atomiques relatifs. Les différences observées au niveau des pourcentages relatifs sont très faibles. Une étude similaire a également été effectuée avant le décapage mécanique, et aucune modification au niveau de l'interface couche mince/électrolyte liquide n'a été observée. Nous pouvons donc conclure que le changement de l'électrolyte n'a aucune influence sur le comportement électrochimique des couches minces.

## Discussion et conclusion

L'étude des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  a mis en évidence une forte influence des conditions de dépôt, notamment de la pression partielle d'oxygène et, dans une moindre mesure, de la pression totale, sur ces dernières. Les couches minces déposées sous  $p_{O_2} \geq 10\%$  sont cristallisées avec une forte orientation préférentielle, l'axe  $c$  étant perpendiculaire au plan du substrat. De plus, elles sont poreuses et constituées de bâtonnets enchevêtrés. Par contre, les couches minces préparées en absence d'oxygène ou sous  $p_{O_2} < 10\%$  sont amorphes avec des nano-

domaines cristallisés, denses et présentent une surface lisse. Elles sont obtenues avec de plus fortes vitesses de dépôt que les couches cristallisées, ce qui ne permet pas un réarrangement des atomes arrivant sur le substrat et donc une cristallisation des couches. De plus, lorsque ces dernières sont déposées en absence d'oxygène, la présence d'environ 40 % d'ions  $V^{4+}$  est observée, conduisant à une composition non stoechiométrique  $V_2O_{4.6}$ .

L'influence de la pression totale est très faible dans le cas des couches minces amorphes. Pour les couches minces cristallisées, l'augmentation de cette dernière de 0.5 Pa à 2.5 Pa conduit à une orientation préférentielle plus marquée. Les couches minces préparées à  $p_{totale} = 0.5$  Pa présentent une morphologie plus dense et lisse, proche de celle des couches minces amorphes. Les couches cristallisées déposées à  $p_{totale} = 2.5$  Pa contiennent une faible quantité d'ions  $V^{4+}$  (environ 18 %).

L'étude électrochimique par cyclage galvanostatique des couches minces cristallisées a mis en évidence la présence de quatre plateaux lors de la première décharge ; ces derniers sont moins prononcés que dans le cas de  $V_2O_5$  massif. L'allure de la courbe de cyclage des cycles suivants est typique d'un matériau amorphe. Afin d'analyser de manière détaillée les modifications structurales intervenant lors de l'intercalation du lithium, une étude par diffraction des rayons X et par voltamétrie cyclique a été réalisée sur des couches minces recuites de  $V_2O_5$  cristallisé. Ceci nous a permis de mettre en évidence la formation des différentes phases lithiées à une échelle nanométrique.

Pour une fenêtre de potentiel donnée, la capacité en décharge est plus élevée pour les couches minces cristallisées. Cependant, à l'exception des couches minces préparées à  $p_{totale} = 0.5$  Pa, une mauvaise tenue en cyclage est observée. Notons, que la stabilité en cyclage est légèrement améliorée pour les couches minces déposées à  $p_{totale} = 2.5$  Pa. Au contraire, les couches minces amorphes présentent une très bonne tenue en cyclage. Il semblerait donc qu'une morphologie dense avec une surface lisse, mais également (dans une moindre mesure) la présence d'ions  $V^{4+}$  dans le matériau de départ favorisent une meilleure stabilité en cyclage.

Pour une meilleure compréhension des différents comportements électrochimiques, une étude approfondie par XPS a été entreprise après un décapage mécanique. Elle a mis en évidence des processus d'oxydo-réduction similaires pour les couches minces amorphes et cristallisées, consistant en une réduction des ions  $V^{5+}$  en ions  $V^{4+}$  puis  $V^{3+}$  lors de la décharge et leur réoxydation lors de la charge. Dans le cas des couches minces amorphes, une meilleure réversibilité de ces processus tout au long du cyclage est observée, ce qui est

principalement à l'origine de la bonne stabilité en cyclage de ces couches. Au contraire, pour les couches minces cristallisées, les processus d'oxydo-réduction sont de moins en moins réversibles au cours du cyclage.

Nous avons également réalisé une étude XPS avant un décapage mécanique afin d'analyser l'interface couche mince/électrolyte liquide. Ces analyses ont mis en évidence, pour les deux types de couche mince (amorphe ou cristallisée), la formation d'une couche de passivation lors de la décharge et sa dissolution partielle lors de la charge. Cette couche interfaciale, principalement constituée de  $Li_2CO_3$ , semblerait être plus épaisse en fin de décharge dans le cas des couches minces amorphes.

Afin de mieux appréhender les potentialités électrochimiques des couches minces, nous avons réalisé des tests électrochimiques en faisant varier un certain nombre de paramètres de cyclage (bornes de potentiel, densité de courant, temps de relaxation). Il s'avère que dans le cas des couches minces cristallisées, l'élargissement de la fenêtre de potentiel ou l'augmentation du temps de relaxation augmentent également le taux de lithium restant irréversiblement piégé dans le matériau. Ce comportement est tout à fait attendu pour un matériau cristallisé et caractéristique d'un processus d'insertion, les ions lithium restant irréversiblement piégés dans des sites cristallographiques du matériau. Par contre, pour les couches minces amorphes, le taux de lithium irréversiblement piégé ne varie pas avec la fenêtre de potentiel ou avec le temps de relaxation. Ceci semble indiquer que l'origine de cette irréversibilité est différente de celle des couches minces cristallisées. De plus, l'étude XPS a montré qu'aucune modification concernant les proportions de  $V^{5+}/V^{4+}$  n'est observée lorsque le matériau est déchargé à un potentiel de 2.3 V/Li. Les premiers 0.6 électrons ne sont donc pas utilisés pour réduire les ions  $V^{5+}$ . L'irréversibilité observée dans le cas des couches minces amorphes est donc attribuée à la formation de la couche de passivation, qui est plus épaisse en fin de décharge dans le cas des couches minces amorphes. La Figure III.51 illustre, de façon schématique, l'effet des processus d'oxydo-réduction et/ou de la couche de passivation sur les performances électrochimiques en termes de capacité des couches minces amorphes ou cristallisées.

D'un point de vue appliqué, les couches minces de  $V_2O_5$  pur, élaborées et étudiées dans ce travail, possèdent des bonnes performances électrochimiques. Les couches minces amorphes présentent une très bonne stabilité en cyclage, quelle que soit la densité de courant ou la fenêtre de potentiel. Les couches minces cristallisées possèdent des capacités

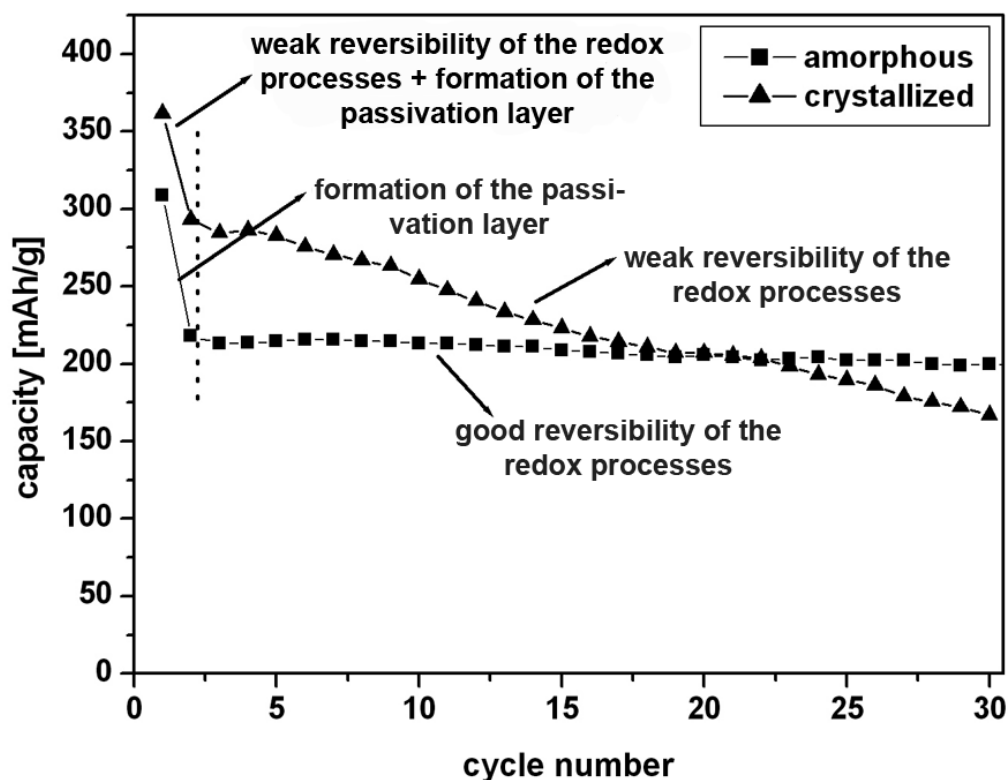


Fig. III.51 – Schéma de l'influence des processus d'oxydo-réduction et/ou de la couche de passivation sur la capacité des couches minces amorphes et cristallisées.

en décharge plus élevées que les couches minces amorphes et une bonne stabilité en cyclage à des densités de courant élevées de l'ordre de  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et en utilisant un temps de relaxation court de 5 secondes. Dans ces conditions, les ions lithium n'ont pas le temps de diffuser profondément dans la couche mince lors de la décharge, ce qui facilite leur extraction lors de la charge.





## CHAPITRE IV

### Les couches minces de $V_2O_5$ dopé

*Ce chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation de couches minces de  $V_2O_5$  dopé par de l'argent ou du fer. Dans une première partie, le dispositif de co-pulvérisation cathodique utilisé pour la préparation des couches minces dopées ainsi que les conditions de dépôt sont décrits. La co-pulvérisation cathodique étant actuellement encore peu développée, les avantages et les inconvénients de cette technique de dépôt seront plus particulièrement explicités. Dans une seconde partie, nous avons étudié l'influence d'un élément dopant tel que l'argent ou le fer sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$ . Pour cela, différentes techniques complémentaires telles que des analyses par MEB et par DRX ainsi que le cyclage galvanostatique et la spectroscopie XPS ont été employées. L'objectif était d'améliorer les performances électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  et d'analyser l'éventuelle influence bénéfique d'un tel dopage sur ces dernières.*

### Sommaire

IV.1 Contexte bibliographique et intérêt du dopage . . . . .	144
IV.2 Synthèse des couches minces de $V_2O_5$ dopé par co-pulvérisation cathodique . . . . .	145
IV.3 Les couches minces de $V_2O_5$ dopé à l'argent . . . . .	148
IV.4 Les couches minces de $V_2O_5$ dopé au fer . . . . .	168
Conclusion . . . . .	178

## IV.1 Contexte bibliographique et intérêt du dopage

### IV.1.1 Dopage de $V_2O_5$ massif

*Afin d'améliorer les performances électrochimiques de  $V_2O_5$  massif, notamment la capacité en décharge et la tenue en cyclage, de nombreuses études ont été réalisées sur  $V_2O_5$  massif dopé par différents éléments tels que par exemple Ag [6, 183], Fe [7, 86], Cu [8, 183, 184] et Cr [9, 185]. La plupart de ces matériaux ont été élaborés par voie sol-gel.*

*Dans le cas d'un dopage par de l'argent ou par du cuivre, une amélioration de la capacité en décharge a été observée et attribuée à la participation de l'élément dopant au processus d'oxydo-réduction [183, 184]. De plus, l'introduction de l'argent dans le matériau semble induire une augmentation de la conductivité électronique. Le dopage de  $V_2O_5$  massif par du fer ou du chrome semble avoir une influence bénéfique sur la tenue en cyclage du matériau. L'introduction du fer dans la structure de  $V_2O_5$ , conduisant à la composition  $Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$  (synthèse par voie sol-gel), induit la formation de chaînes  $(Fe - O)_n$  perpendiculairement au plan des feuillets et améliore ainsi la stabilité structurale du matériau lors du cyclage en retardant l'apparition des différentes phases lithiées [7, 186]. De plus, il a été montré que les ions  $Fe^{3+}$  participent aux processus d'oxydo-réduction [186]. Le dopage par du chrome conduit à une suppression de certaines transitions de phases intervenant lors de l'intercalation du lithium dans  $V_2O_5$  et améliore ainsi la tenue en cyclage [9].*

### IV.1.2 Les couches minces de $V_2O_5$ dopé

*Malgré les résultats très prometteurs obtenus pour  $V_2O_5$  massif dopé par différents éléments, très peu d'études ont été entreprises sur des couches minces de  $V_2O_5$  dopé. La littérature mentionne notamment l'élaboration par co-pulvérisation de couches minces de  $V_2O_5$  dopé par de l'argent [187], du platine [188] ou encore du cuivre [189] ainsi que la synthèse par ablation laser de couches minces dopées à l'argent [190].*

*Dans le cas des dépôts réalisés par co-pulvérisation, les couches minces dopées ont été élaborées en utilisant une cible de vanadium métallique et une cible constituée par l'élément dopant sous forme métallique sous une atmosphère mixte argon/oxygène. Il semblerait notamment que le dopage par du platine ou du cuivre renforce le caractère amorphe des couches minces obtenues, ce qui conduirait à une meilleure stabilité en cyclage par rapport aux couches minces nano-cristallisées de  $V_2O_5$  pur [188, 189]. En ce qui concerne les*

*couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent, une augmentation de la conductivité électronique a été observée, quelle que soit la technique de dépôt (co-pulvérisation ou PLD) [187, 190].*

### IV.1.3 Choix des dopants utilisés dans ce travail

*Afin d'étudier l'influence d'un élément dopant sur les performances électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  préparées dans ce travail, nous avons choisi d'effectuer un dopage de ces dernières par de l'argent ou par du fer. L'introduction de l'argent dans nos matériaux nous semble particulièrement intéressante puisque les études menées sur  $V_2O_5$  massif ou sous forme de couches minces ont montré l'influence bénéfique de cet élément dopant sur les performances électrochimiques du matériau. En ce qui concerne le dopage par du fer, aucune étude n'a jusqu'alors été réalisée sur des couches minces. Nous avons donc décidé de préparer dans un deuxième temps des couches minces de  $V_2O_5$  dopé au fer afin d'analyser une éventuelle influence favorable de cet élément sur les propriétés électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$ . De plus, le fer possède deux degrés d'oxydation stables ( $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ ), ce qui pourrait permettre une participation de ce dernier aux processus d'oxydo-réduction lors de l'intercalation du lithium dans le matériau, comme cela a été mis en évidence dans le cas du composé massif  $Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$ .*

## IV.2 Synthèse des couches minces de $V_2O_5$ dopé par co-pulvérisation cathodique

### IV.2.1 Le dispositif utilisé dans ce travail

*Pour la synthèse des couches minces de  $V_2O_5$  dopé, nous avons choisi d'utiliser la technique de co-pulvérisation cathodique. Il s'agit de la pulvérisation simultanée à partir de deux cibles différentes dans une seule enceinte de pulvérisation. Le schéma de l'enceinte de co-pulvérisation (ici pour la co-pulvérisation de  $V_2O_5$  et de l'argent) est représenté sur la Figure IV.1, ainsi qu'une photographie de l'appareillage HEF TSD250-RF utilisé dans le cas présent (Figure IV.2). Ce dernier étant nouveau au début de ce travail, un temps considérable a été consacré à l'étude et à l'optimisation des différents paramètres de dépôt.*

### IV.2.2 Les avantages et les inconvénients de cette technique

*La co-pulvérisation a été la technique utilisée dans ce travail pour l'élaboration des couches minces de  $V_2O_5$  dopé car elle présente l'avantage de pouvoir obtenir une large gamme de compositions en utilisant uniquement deux cibles différentes. En effet, il est*

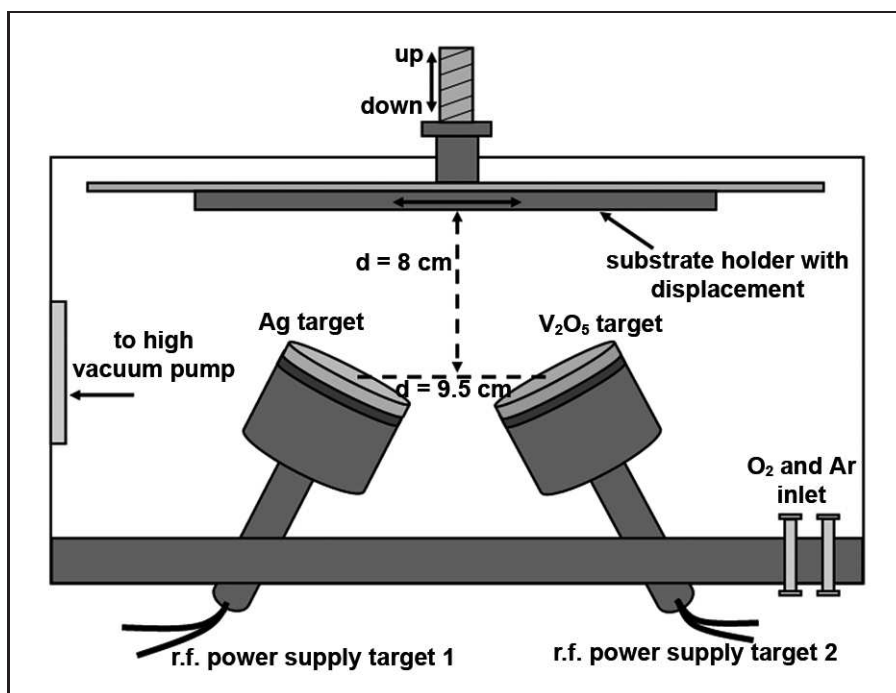
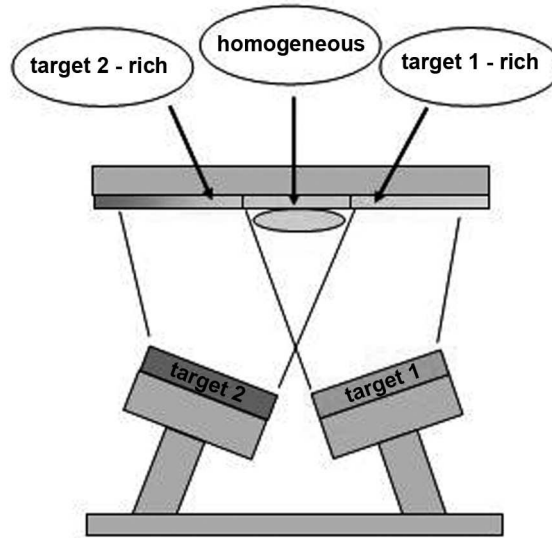


Fig. IV.1 – Schéma de l'enceinte de co-pulvérisation.



Fig. IV.2 – Photographie de l'appareil de co-pulvérisation HEF utilisé pour le dépôt des couches minces dopées.



**Fig. IV.3** – Schéma représentant la « zone d'homogénéité » pour les dépôts préparés par co-pulvérisation.

possible de contrôler la teneur en élément dopant dans les couches minces simplement en variant le rapport des puissances appliquées aux deux cibles.

Cependant, lors de ce travail, nous avons également rencontré quelques inconvénients inhérents à cette technique. Tout d'abord, la zone d'homogénéité en composition et en épaisseur est relativement étroite. Afin d'avoir des couches homogènes, les substrats ont été placés en vis-à-vis au milieu des deux cibles, comme cela est représenté schématiquement sur la Figure IV.3. Une petite variation latérale du positionnement des substrats conduit à de plus ou moins grandes variations en composition et en épaisseur des couches minces obtenues. Ceci limite donc considérablement le nombre de substrats pouvant être utilisés lors d'un dépôt. Afin de déterminer la zone d'homogénéité, un test préliminaire a été réalisé en plaçant sur le porte-substrat plusieurs substrats de carbone en différentes positions par rapport aux deux cibles. En analysant les dépôts ainsi obtenus par spectroscopie RBS, nous avons pu estimer le diamètre de cette zone homogène à environ 5 cm.

### IV.2.3 Les conditions de dépôt

La procédure de dépôt (évacuation de l'enceinte de pulvérisation, introduction du/des gaz de décharge, pré-pulvérisation, etc.) pour la co-pulvérisation est principalement la même que celle utilisée pour le dépôt des couches minces de  $V_2O_5$ , ce qui a été décrit de façon détaillée dans le chapitre III.1.2.1. Comme nous l'avons précédemment vu dans le cas du matériau pur (chapitre III), les paramètres de dépôt, surtout la pression partielle

d'oxygène, jouent un rôle important sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$ . C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier des couches minces de  $V_2O_5$  dopé (à l'argent ou au fer) préparées soit en absence d'oxygène, soit sous une pression partielle d'oxygène de 14 %. Ces deux conditions de dépôt ont été choisies puisqu'elles ont permis dans le cas du matériau pur d'obtenir les deux types de structure (amorphe ou cristallisée) et de morphologie (dense ou poreuse) représentatifs des différentes couches minces préparées. Pour pouvoir comparer les propriétés des couches minces dopées avec celles des couches minces pures, nous avons également décidé d'utiliser une cible céramique de  $V_2O_5$  et non pas une cible de vanadium métallique, comme c'est souvent le cas dans la littérature. Afin d'étudier l'influence de la teneur en élément dopant sur les propriétés des couches minces de  $V_2O_5$  dopé, différentes conditions de dépôt ont été utilisées. Ces dernières ainsi que les différents substrats utilisés sont résumés dans les Tableaux IV.1 (pour l'argent) et IV.7 (pour le fer).

### IV.3 Les couches minces de $V_2O_5$ dopé à l'argent

Comme nous l'avons vu précédemment (parties IV.1.1 et IV.1.2), le dopage de  $V_2O_5$  sous forme massive ou de couches minces par de l'argent conduit à une amélioration des performances électrochimiques de ce matériau. Cette dernière est notamment due à une augmentation de la conductivité électronique. C'est pourquoi nous avons décidé dans un premier temps de réaliser une étude systématique de l'influence d'un dopage à l'argent sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  élaborées sous différentes pressions partielles d'oxygène. Les conditions de dépôt sont résumées dans le Tableau IV.1.

#### IV.3.1 Les propriétés physico-chimiques

##### IV.3.1.1 Les propriétés chimiques

Tout d'abord, la composition chimique des couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent a été analysée par spectroscopies RBS et XPS. Le Tableau IV.2 regroupe les conditions expérimentales (pression partielle d'oxygène et puissance appliquée à la cible d'argent métallique) ainsi que les compositions chimiques déterminées par ces deux techniques d'analyse.

De manière générale, la teneur en argent augmente très rapidement lorsque la puissance appliquée à la cible d'argent métallique (et donc le rapport entre cette dernière et

Cible élément dopant		Ag métallique	
Pression totale $p_{totale}$ [Pa]		1	
Pression partielle d'oxygène $p_{O_2}$ [%]		0	14
Puissance appliquée à la cible dopant $P_{cibleAg}$ [W]		$\frac{3}{4}$ 5	$\frac{3}{4}$ 5
Puissance appliquée à la cible $P_{V_2O_5}$ [W]		50	
Distance cibles-substrat $d$ [cm]		8	
Durée du dépôt $t$ [h]	Substrat inox, aluminium, verre et silicium	5	6
	Substrat en carbone vitreux	0.5	0.75

**Tab. IV.1** – Récapitulatif des conditions de dépôt utilisées pour la synthèse des couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent

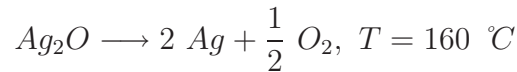
la puissance appliquée à la cible  $V_2O_5$ ) augmente, comme l'illustrent les spectres RBS représentés sur la Figure IV.4 pour deux couches minces préparées sous 14 % de pression partielle d'oxygène et avec des puissances appliquées à la cible d'argent respectivement égales à 4 W et 5 W. En effet, comme indiqué dans le Tableau IV.2, une très légère augmentation de la puissance appliquée à la cible d'argent (de 3 W à 5 W) conduit à une forte augmentation de la teneur en argent : de 0.07 à 1.18 pour les couches minces préparées en absence d'oxygène et de 0.19 à 1.16 pour les couches préparées sous une pression partielle d'oxygène de 14 %. Cela provient principalement du fait que la vitesse de dépôt est beaucoup plus grande lorsqu'on utilise une cible métallique (meilleur rendement de pulvérisation). Afin de mieux contrôler la teneur en argent, des dépôts ont également été réalisés en utilisant une cible céramique de  $Ag_2O$ . Cependant, la température de décomposition de  $Ag_2O$  étant relativement basse (de l'ordre de 160 °C), cette dernière



$p_{O_2}$ [%]	$P_{cibleAg}$ [W]	Composition chimique	
		RBS	XPS
0	3	$Ag_{0.07}V_2O_{5.4}$	-
	4	$Ag_{0.32}V_2O_{5.6}$	$Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$
	5	$Ag_{1.18}V_2O_{5.7}$	$Ag_{1.18}V_2O_{4.8}$
14	3	$Ag_{0.19}V_2O_{5.4}$	-
	4	$Ag_{0.26}V_2O_{5.4}$	$Ag_{0.26}V_2O_5$
	5	$Ag_{1.16}V_2O_{5.7}$	$Ag_{1.16}V_2O_5$

**Tab. IV.2** – Composition chimique des couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent, élaborées sous différentes  $p_{O_2}$  et avec différentes  $P_{cibleAg}$ .

se produit à la surface de la cible, suite à l'échauffement dû au bombardement par les ions argon lors du dépôt, selon la réaction suivante :



Comme précédemment observé dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$  pur (c.f. chapitre III.2.1), la teneur en oxygène déterminée par RBS semble très surestimée ; cela est probablement dû à l'adsorption de l'oxygène à la surface du substrat. Afin de préciser la teneur en oxygène et de déterminer les degrés d'oxydation du vanadium et de l'argent, des analyses par XPS des pics de coeur  $V2p$  et  $Ag3d$  ont été réalisées après un décapage mécanique. Les spectres XPS du pic de coeur  $V2p$  obtenus pour différentes couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent (appelées par la suite  $Ag_y V_2O_5$ ) ainsi que pour le matériau pur sont représentés sur la Figure IV.5, ceux du pic de coeur  $Ag3d$  sur la Figure IV.6.

Pour les couches minces préparées en absence d'oxygène et quelle que soit la puissance appliquée à la cible d'argent, le pic de coeur  $V2p$  peut être désommé en deux composantes, comme cela a été observé dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$  pur. La composante A (énergie de liaison autour de 517.4 eV) correspond aux ions  $V^{5+}$ , la composante B (énergie de liaison autour de 516.3 eV) est caractéristique des ions  $V^{4+}$ . La présence de ces derniers est due à une légère réduction de la surface de la cible lors du dépôt. Concernant le pic de coeur  $Ag3d$ , une seule composante est observée à une énergie de liaison d'environ 368.4 eV ( $Ag3d_{5/2}$ ). Elle correspond aux ions argent dans un état métallique. Toutes

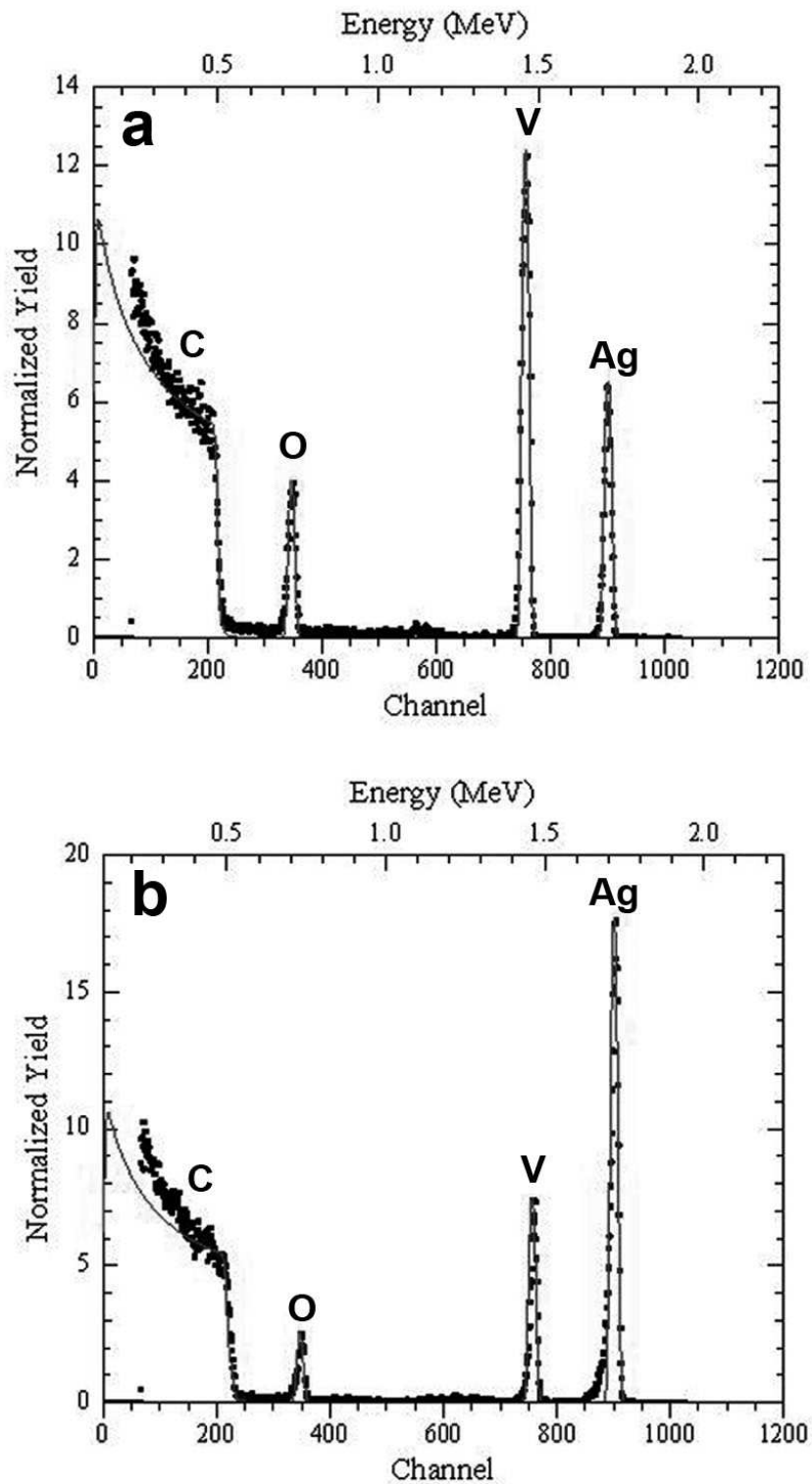


Fig. IV.4 – Spectres RBS obtenus pour deux couches minces de  $Ag_x V_2O_5$  déposées sous  $p_{O_2} = 14 \%$  et avec différentes  $P_{cibleAg}$  : a) 4 W, b) 5 W et leurs simulations (traits continus).

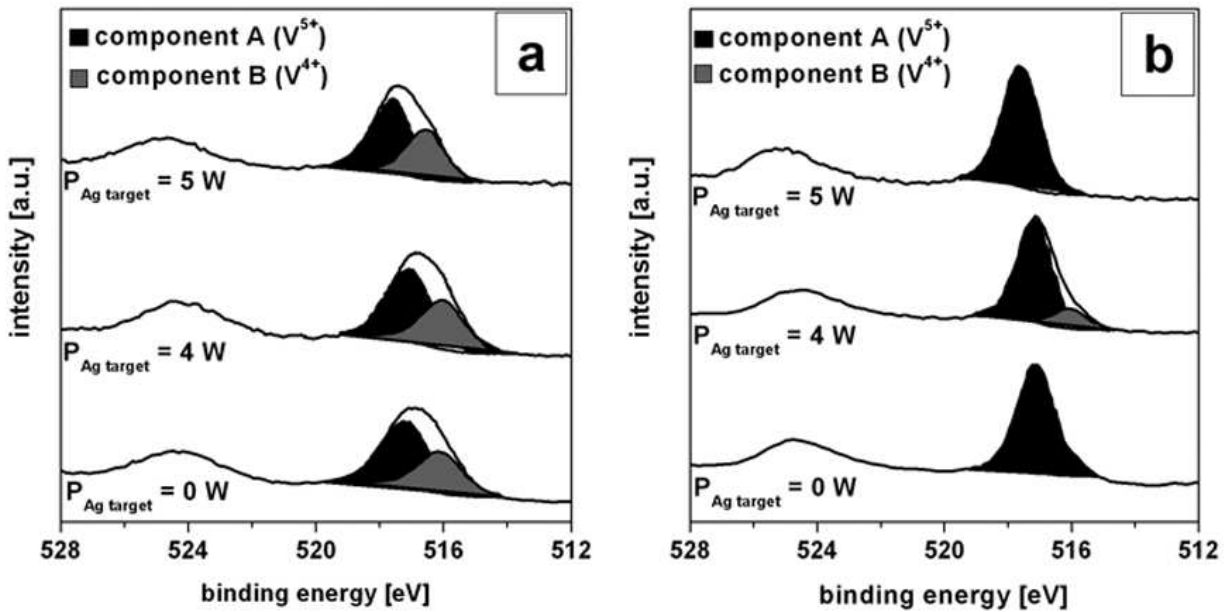


Fig. IV.5 – Spectres XPS du pic de coeur  $V2p$  obtenus après un décapage mécanique pour des couches minces de  $Ag_xV_2O_5$  déposées avec différentes  $P_{cibleAg}$  a) en absence d'oxygène, b) sous  $p_{O_2} = 14\%$ . Les spectres obtenus pour des couches minces de  $V_2O_5$  pur sont donnés pour comparaison.

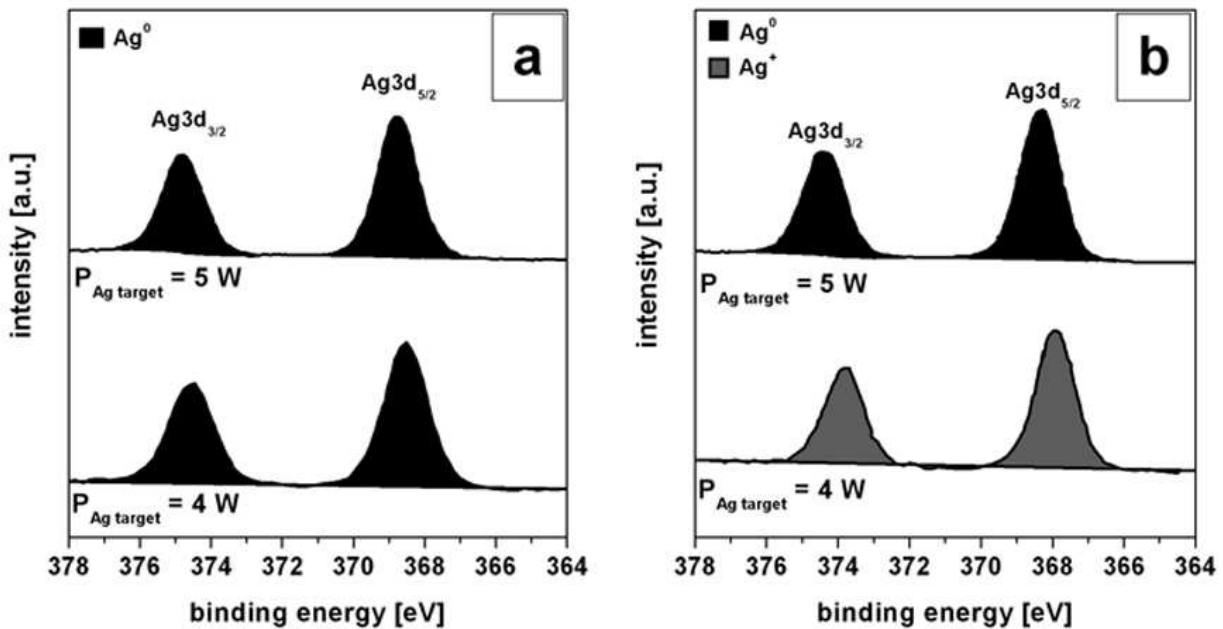


Fig. IV.6 – Spectres XPS du pic de coeur  $Ag3d$  obtenus après un décapage mécanique pour différentes couches minces de  $Ag_xV_2O_5$  déposées avec différentes  $P_{cibleAg}$  a) en absence d'oxygène, b) sous  $p_{O_2} = 14\%$ .

les couches minces préparées en absence d'oxygène sont donc sous-stoechiométriques en oxygène, comme cela avait déjà été observé dans le cas des couches minces pures.

Dans le cas des couches minces déposées sous 14 % de pression partielle d'oxygène, deux cas différents peuvent être discernés. Pour une puissance de 5 W appliquée à la cible d'argent, la présence de la seule composante A correspondant aux ions  $V^{5+}$  est observée, et les ions argent se trouvent dans un état métallique. Par contre, pour une puissance de 4 W, le pic de coeur  $V2p$  est caractérisé par la présence d'environ 84 % d'ions  $V^{5+}$  et d'environ 16 % d'ions  $V^{4+}$ . Pour le pic de coeur  $Ag3d$ , on observe la présence d'une seule composante à une énergie de liaison voisine de 367.9 eV, correspondant aux ions  $Ag^+$ , ce qui est en bon accord avec la présence en faible proportion d'ions  $V^{4+}$ . Le Tableau IV.3 regroupe les énergies de liaison ainsi que les pourcentages relatifs pour les ions vanadium et argent présents au sein des couches, à partir desquels nous avons calculé la composition chimique des couches minces indiquée dans le Tableau IV.2 en supposant un degré d'oxydation formel égal à -2 pour l'oxygène. Les couches minces préparées sous une pression partielle d'oxygène de 14 % présentent donc une composition stoechiométrique de type  $Ag_y V_2 O_5$ .

Afin d'étudier l'homogénéité chimique des couches minces dopées à l'argent en fonction de leur épaisseur, une analyse par spectroscopie Auger a été réalisée. Cette dernière indique une composition chimique homogène sur l'épaisseur pour la plupart des échantillons, comme cela a également été observé pour les couches minces pures. Néanmoins, pour les couches minces de  $Ag_{1.18} V_2 O_{4.8}$ , préparées en absence d'oxygène, une teneur en argent plus élevée à la surface du matériau a été observée.

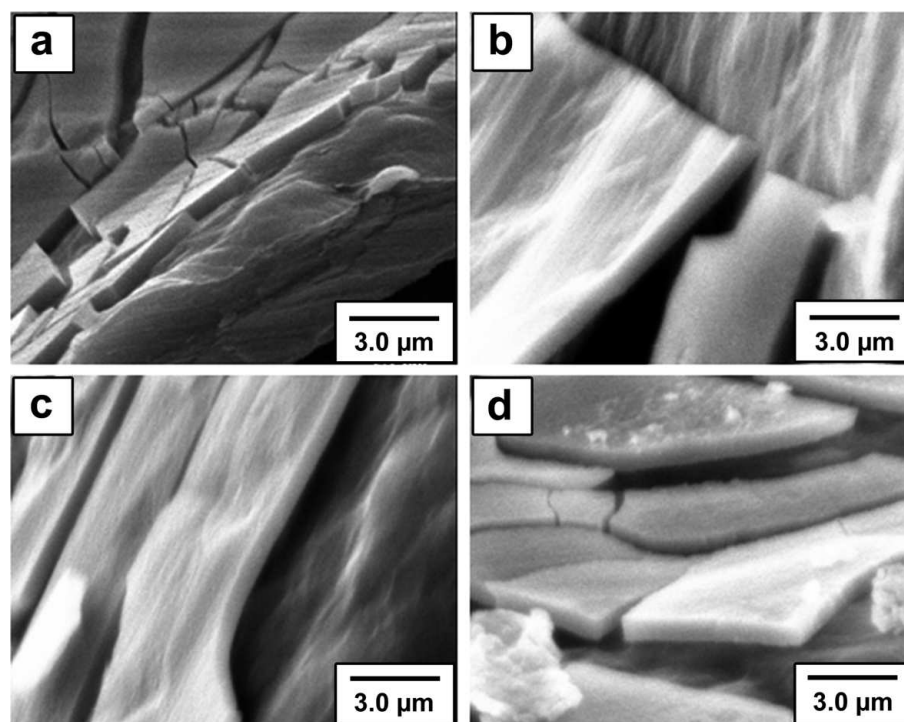
#### IV.3.1.2 La morphologie

La Figure IV.7 rassemble les images MEB obtenues pour des couches minces de  $V_2O_5$  et de  $Ag_y V_2 O_5$  déposées en absence d'oxygène. La morphologie des couches minces dopées, préparées avec une puissance de 3 W et de 4 W, est dense et compacte avec une surface relativement lisse (Figures IV.7b et IV.7c), comme cela a été observé dans le cas du matériau pur (Figure IV.7a). Les couches minces dopées élaborées avec une puissance de 5 W sont également denses, mais la présence de petits agrégats d'environ 0.3 à 0.4  $\mu m$  est observée à la surface (Figure IV.7d). L'analyse par spectroscopie Auger de ces couches minces a mis en évidence une teneur en argent plus élevée à la surface qu'au coeur de ces couches. Il semble donc que ces agrégats soient constitués de grains d'argent métallique accumulés à la surface des couches minces.

Les images MEB obtenues pour des couches minces de  $V_2O_5$  et de  $Ag_y V_2 O_5$  déposées

$p_{O_2}$ [%]	$P_{cibleAg}$ [W]	$V2p_{3/2}$ ( $V^{5+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{4+}$ )	$Ag3d_{5/2}$ ( $Ag^0$ )	$Ag3d_{5/2}$ ( $Ag^+$ )
		Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]
0	0	517.4 - (1.4) 60%	516.4 - (1.4) 40%	-	-
	4	517.4 - (1.6) 60%	516.3 - (1.6) 40%	368.4 - (1.5) 100%	-
	5	517.4 - (1.6) 80%	516.4 - (1.6) 20%	368.5 - (1.3) 100%	-
14	0	517.4 - (1.2) 100%	-	-	-
	4	517.4 - (1.2) 84%	516.2 - (1.2) 16%	-	367.9 - (1.3) 100%
	5	517.7 - (1.4) 100%	-	368.1 - (1.3) 100%	-

**Tab. IV.3** – Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour les pics de coeur  $V2p_{3/2}$  et  $Ag3d_{5/2}$  de différentes couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé à l'argent, déposées en absence d'oxygène ou sous  $p_{O_2} = 14\%$ .



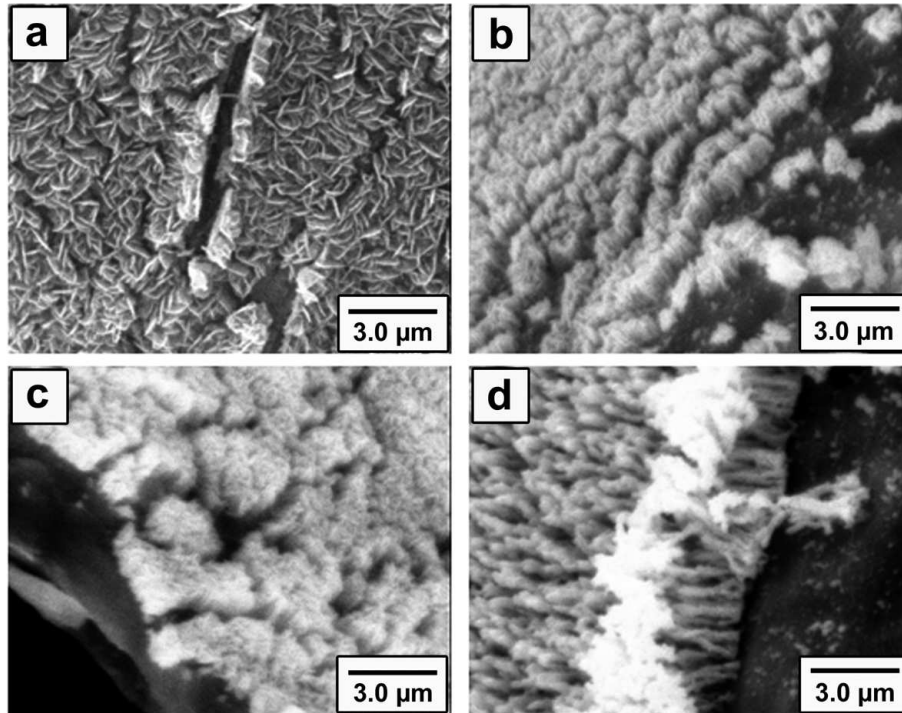
**Fig. IV.7** – Images MEB de différentes couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé à l'argent, déposées en absence d'oxygène et avec différentes  $P_{cibleAg}$  : a) couche mince de  $V_2O_5$  pur, b) 3 W, c) 4 W et d) 5 W.

sous une pression partielle d'oxygène de 14 % sont regroupées sur la Figure IV.8. Comme nous l'avons montré précédemment, les couches minces de  $V_2O_5$  pur sont poreuses et constituées de bâtonnets enchevêtrés (Figure IV.8a). Les couches minces de  $Ag_yV_2O_5$  possèdent également une morphologie poreuse, quelle que soit la puissance appliquée à la cible d'argent (3, 4 ou 5 W). Néanmoins, l'introduction de l'argent dans les couches minces induit des modifications plus ou moins prononcées de la morphologie. Les couches minces préparées avec une puissance de 5 W (donc la teneur en argent la plus élevée) présentent une croissance colonnaire très marquée (Figure IV.8d), alors que la morphologie des couches minces élaborées avec une puissance appliquée à la cible d'argent moins élevée peut être considérée comme une morphologie intermédiaire entre des colonnes bien définies et des bâtonnets enchevêtrés (Figures IV.8b et IV.8c).

### IV.3.1.3 Les propriétés structurales

Afin d'analyser l'influence de l'introduction de l'argent sur les propriétés structurales des couches minces, une étude par diffraction de rayons X a été réalisée en géométrie Bragg-Brentano (c.f. chapitre III.2.4).

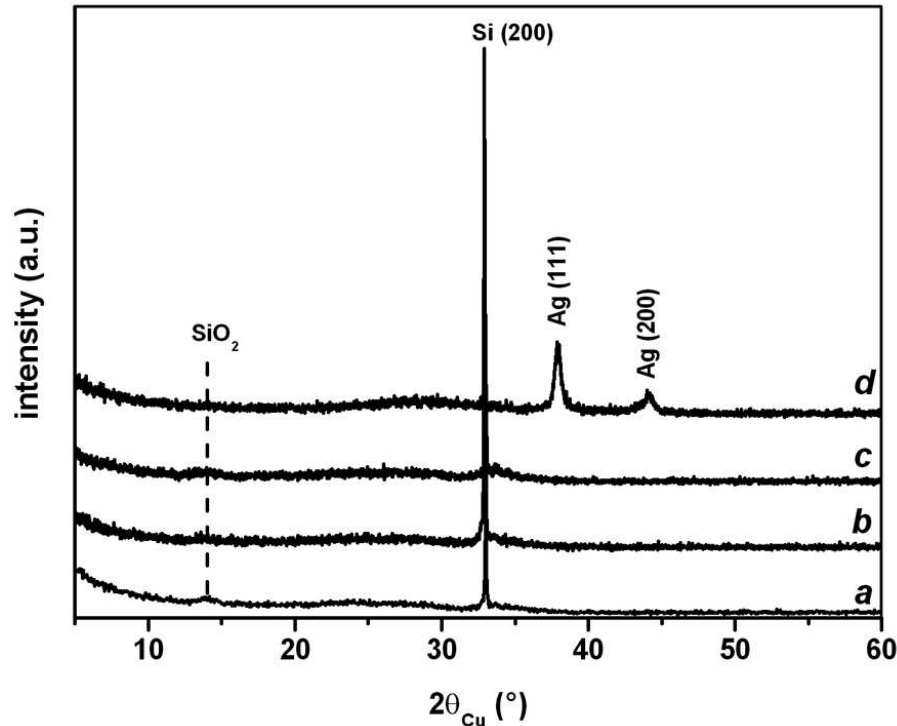
L'évolution des diffractogrammes obtenus pour les couches minces de  $Ag_yV_2O_5$  dé-



**Fig. IV.8** – Images MEB de différentes couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé à l'argent, déposées sous  $p_{O_2} = 14\%$  et avec différentes  $P_{cibleAg}$  : a) couche mince de  $V_2O_5$  pur, b) 3 W, c) 4 W et d) 5 W.

posées en absence d'oxygène est représentée sur la Figure IV.9. Rappelons que, d'après l'étude par DRX et TEM, les couches minces de  $V_2O_5$  préparées dans les mêmes conditions de dépôt sont nanocristallisées (Figure IV.9a). Les diffractogrammes obtenus pour les couches minces de  $Ag_yV_2O_5$  déposées avec une puissance de 3 W ou 4 W ne font apparaître aucune raie de diffraction appartenant au matériau (Figure IV.9b et IV.9c) et semblent donc également être amorphes ou nanocristallisées. Nous observons seulement la raie  $Si(200)$  caractéristique du substrat ainsi qu'une raie large et peu intense vers  $15^\circ$  correspondant à  $SiO_2$  et traduisant une légère oxydation de la surface du substrat. Le diffractogramme des couches minces déposées avec une puissance de 5 W est similaire à celui des couches précédentes, néanmoins on note la présence de deux raies supplémentaires correspondant à de l'argent métallique. Ceci semble confirmer la présence d'agrégats d'argent métallique observée par MEB et spectroscopie AES.

Les diffractogrammes obtenus pour des couches minces de  $Ag_xV_2O_5$  déposées sous  $p_{O_2} = 14\%$  sont représentés sur la Figure IV.10. Celui d'une couche mince de  $V_2O_5$  est rappelé pour comparaison (Figure IV.10d). Cette dernière est cristallisée, et une forte orientation préférentielle avec l'axe  $c$  perpendiculaire au substrat est observée. Pour toutes les couches minces dopées à l'argent, on note une importante perte de cristallinité par rap-



**Fig. IV.9** – Diffractogrammes obtenus en géométrie  $\theta/2\theta$  pour des couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé à l'argent, déposées en absence d'oxygène et avec différentes  $P_{cibleAg}$  : a) couche mince de  $V_2O_5$  pur, b) 3 W, c) 4 W et d) 5 W.

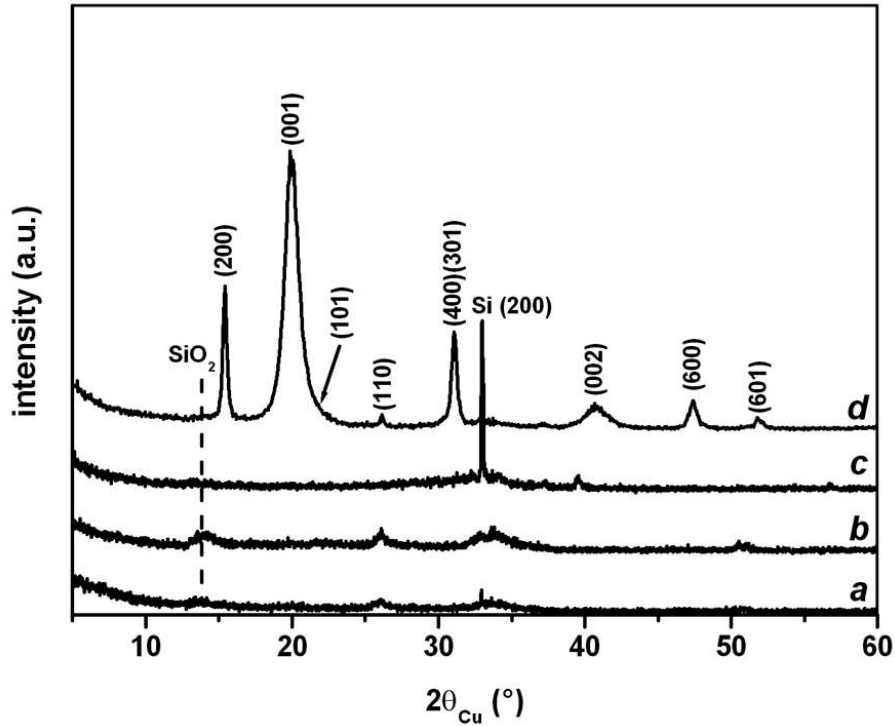
port au matériau pur, quelle que soit la puissance appliquée à la cible d'argent. En effet, les couches minces sont très mal cristallisées et on observe la présence uniquement de la raie (110) qui est très peu intense. L'introduction de l'argent dans les couches minces de  $V_2O_5$  introduit donc un certain désordre dans la structure.

#### IV.3.1.4 La conductivité électronique

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'introduction de l'argent dans  $V_2O_5$  massif a induit une augmentation de la conductivité électronique (partie IV.1.1). Afin d'analyser les propriétés électroniques des couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent, nous avons réalisé des mesures de conductivité électronique par la méthode des quatre pointes alignées. Cette dernière permet de mesurer le potentiel  $V$  qui se crée lorsqu'un courant  $I$  est imposé entre deux points de l'échantillon. La conductivité électronique  $\sigma$  est reliée à un facteur de forme  $K$  (qui dépend de l'épaisseur de l'échantillon ainsi que de l'écart entre deux points) par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{K \cdot I}{V} \quad (IV.1)$$



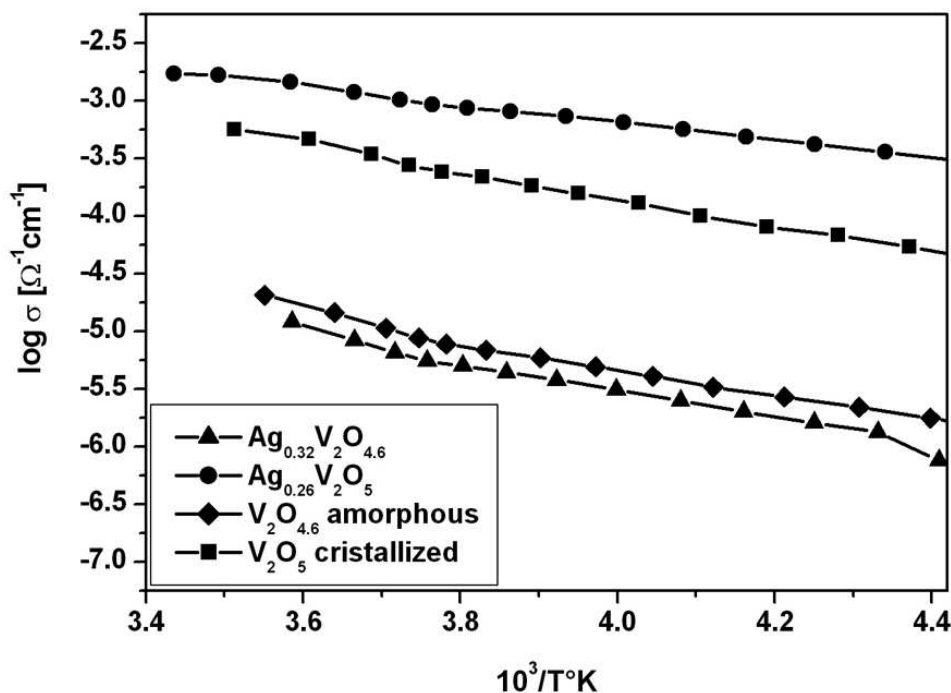


**Fig. IV.10** – Diffractogrammes obtenus en géométrie  $\theta/2\theta$  pour des couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé à l'argent, déposées sous  $p_{O_2} = 14\%$  et avec différentes  $P_{cibleAg}$  : a) 5 W, b) 4 W, c) 3 W et d) couche mince de  $V_2O_5$  pur.

Les couches minces analysées ont été déposées sur un substrat de verre. Nous avons ainsi étudié des couches minces de  $V_2O_5$  pur (amorphe et cristallisé) et dopé à l'argent ( $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  ( $p_{O_2} = 0\%$ ) et  $Ag_{0.26}V_2O_5$  ( $p_{O_2} = 14\%$ )).

L'évolution de la conductivité électronique en fonction de l'inverse de la température obtenue pour les différentes couches minces est représentée sur la Figure IV.11. La couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé possède une conductivité électronique proche de celle de  $V_2O_5$  massif [191] ( $6 \cdot 10^{-4} Scm^{-1}$  à température ambiante), alors que celle obtenue pour une couche mince de  $V_2O_5$  amorphe est plus faible (de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-5} Scm^{-1}$  à température ambiante). Dans le cas des couches minces dopées à l'argent, la couche mince de  $Ag_{0.26}V_2O_5$ , élaborée sous une pression partielle d'oxygène de 14 %, possède une conductivité électronique plus élevée que la couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé (d'un facteur 3 environ), élaborée dans les mêmes conditions de dépôt. En ce qui concerne la couche mince de  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$ , préparée en absence d'oxygène, nous observons une conductivité électronique tout à fait similaire à celle de la couche mince de  $V_2O_5$  amorphe.

Comme l'évolution de  $\log \sigma$  en fonction de l'inverse de la température est linéaire, la conductivité électronique suit donc le modèle d'Arrhénius. Il est ainsi possible d'en déduire



**Fig. IV.11** – Evolution de la conductivité électronique en fonction de l'inverse de la température pour différentes couches minces de  $V_2O_5$  pur (amorphe ou cristallisé) et dopé ( $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  et  $Ag_{0.26}V_2O_5$ ).

l'énergie d'activation  $E_a$  de la conductivité électronique à partir la relation suivante ( $k$  étant la constante de Boltzmann) :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (IV.2)$$

Les énergies d'activation ainsi que les conductivités électroniques extrapolées à 25 °C pour les différentes couches minces pures et dopées à l'argent sont regroupées dans le Tableau IV.4. Notons, que la couche  $Ag_{0.26}V_2O_5$ , qui possède la meilleure conductivité électronique, présente également une énergie d'activation plus faible (de l'ordre de 0.14 eV) que celle habituellement mesurée pour  $V_2O_5$  cristallisé (environ 0.2 eV).

### IV.3.2 Les propriétés électrochimiques

Dans la partie précédente, nous avons vu que l'effet d'un dopage par de l'argent sur les propriétés physico-chimiques est faible pour les couches minces déposées en absence d'oxygène, alors qu'il était plus prononcé dans le cas des couches minces élaborées sous une pression partielle d'oxygène de 14 %. Dans ce qui suit, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus pour deux couches minces de composition particulière, représentatives des deux types de morphologie (dense ou poreuse), l'une préparée en absence d'oxygène et l'autre sous une pression partielle d'oxygène de 14 % :

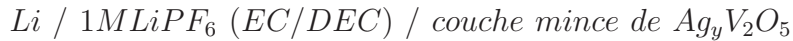
Couche mince	$E_a$ [eV]	$\sigma$ [ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ] extrapolée à 25 °C
$V_2O_{4.6}$ amorphe	0.21	$0.24 \cdot 10^{-4}$
$V_2O_5$ cristallisé	0.20	$6.1 \cdot 10^{-4}$
$Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$	0.22	$0.17 \cdot 10^{-4}$
$Ag_{0.26}V_2O_5$	0.14	$18 \cdot 10^{-4}$

**Tab. IV.4** – Energies d’activation ainsi que les valeurs de conductivité électronique extrapolée à 25 °C pour différentes couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé à l’argent.

- $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  ( $p_{O_2} = 0$  %).
- $Ag_{0.26}V_2O_5$  ( $p_{O_2} = 14$  %).

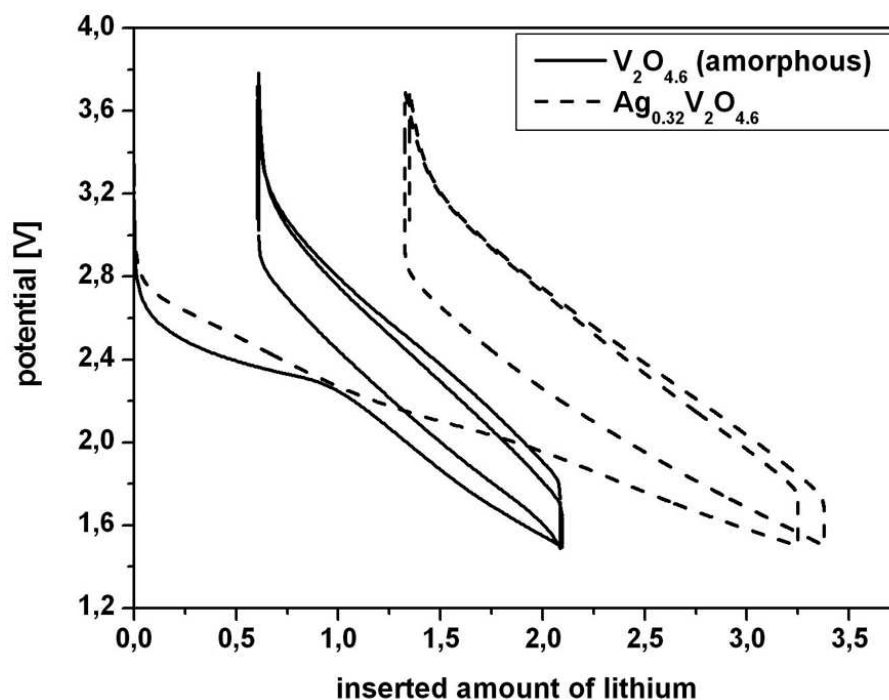
#### IV.3.2.1 Etude des performances électrochimiques par cyclage galvanostatique

Tout d’abord, nous avons entrepris une étude par cyclage galvanostatique, dont les conditions de cyclage ont été précisées dans le chapitre II.2.3. La chaîne électrochimique est la suivante :



En tenant compte des résultats obtenus sur les couches minces de  $V_2O_5$  pur, nous avons choisi de cycliser les couches minces dopées à l’argent dans la fenêtre de potentiel [3.7 - 1.5 V/Li]. Comme nous l’avons mentionné dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$  pur, les teneurs en ions lithium intercalés (et donc par conséquent les valeurs de capacité) sont entachées d’une incertitude de l’ordre de 10 % qui est due au manque de précision sur la masse des couches minces, cette dernière étant faible (typiquement de l’ordre de 0.1 à 0.3 mg). Afin de limiter le plus possible cette incertitude, pour chaque condition de dépôt plusieurs couches minces ont été analysées afin de vérifier la reproductibilité des valeurs.

La Figure IV.12 représente les deux premiers cycles obtenus pour une couche mince de  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$ . La courbe de cyclage de ce matériau est similaire à celle obtenue pour une couche mince de  $V_2O_5$  amorphe (donnée pour comparaison). Lors de la première décharge, le taux de lithium intercalé est plus élevé pour le matériau dopé. Néanmoins, la réversibilité



**Fig. IV.12** – Courbes de cyclage (deux premiers cycles) obtenues pour une couche mince  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  et une couche mince de  $V_2O_5$  amorphe, les deux déposées en absence d'oxygène.

du processus d'intercalation est moins bonne que pour la couche mince amorphe, le taux de lithium restant irréversiblement piégé dans le matériau après la première charge étant plus élevé pour la couche mince de  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  (41 % pour la couche mince dopée au lieu de 28 % pour la couche mince pure). Concernant la capacité en décharge, cette dernière est initialement plus élevée pour la couche mince de  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$ , mais après environ 10 cycles, elle devient similaire à celle déterminée pour une couche mince de  $V_2O_5$  amorphe (Figure IV.13). Pour ces deux matériaux, une très bonne tenue en cyclage est observée, confirmant l'influence favorable d'une morphologie dense sur la capacité en décharge.

Les courbes de cyclage (les deux premiers cycles) obtenues pour une couche mince de  $Ag_{0.26}V_2O_5$  et une couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé sont représentées sur la Figure IV.14. Comme mentionné dans le chapitre III.3.2, la courbe de cyclage des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé est caractérisée par la présence de quatre plateaux, correspondant aux différentes transitions de phase ayant lieu lors de l'intercalation du lithium dans le matériau. Pour la courbe de cyclage de la couche mince de  $Ag_{0.26}V_2O_5$ , nous observons la présence de trois plateaux très peu prononcés à des potentiels respectivement égaux à 3.2 V, 2.5 V et 1.8 V, qui disparaissent après la première charge. Comme dans

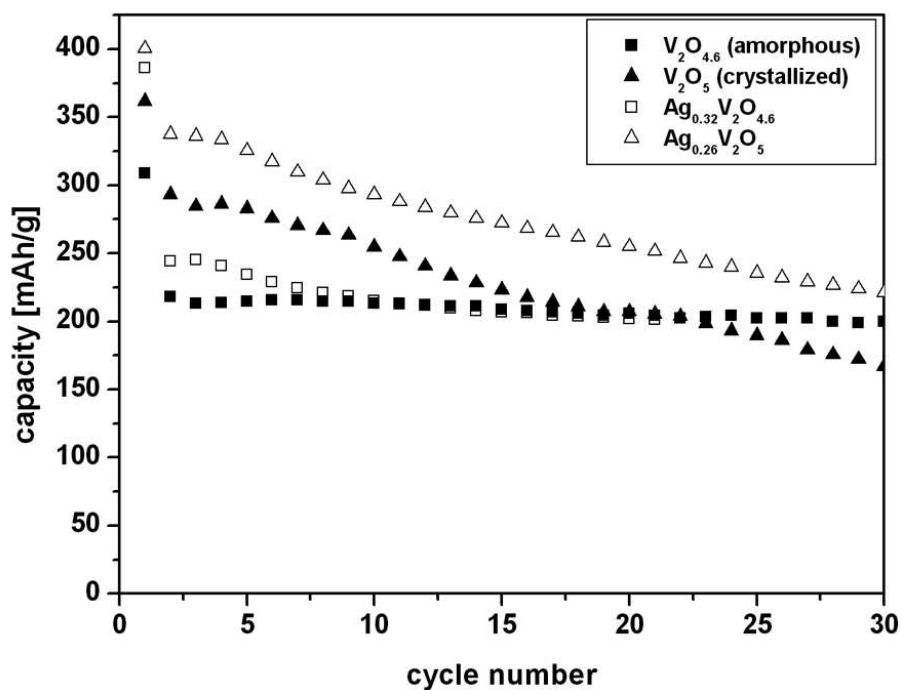


Fig. IV.13 – Capacités en décharge obtenues pour différentes couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé, déposées en absence d'oxygène ( $V_2O_5$  amorphe et  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$ ) ou sous  $p_{O_2} = 14 \%$  ( $V_2O_5$  cristallisé ou  $Ag_{0.26}V_2O_5$ ).

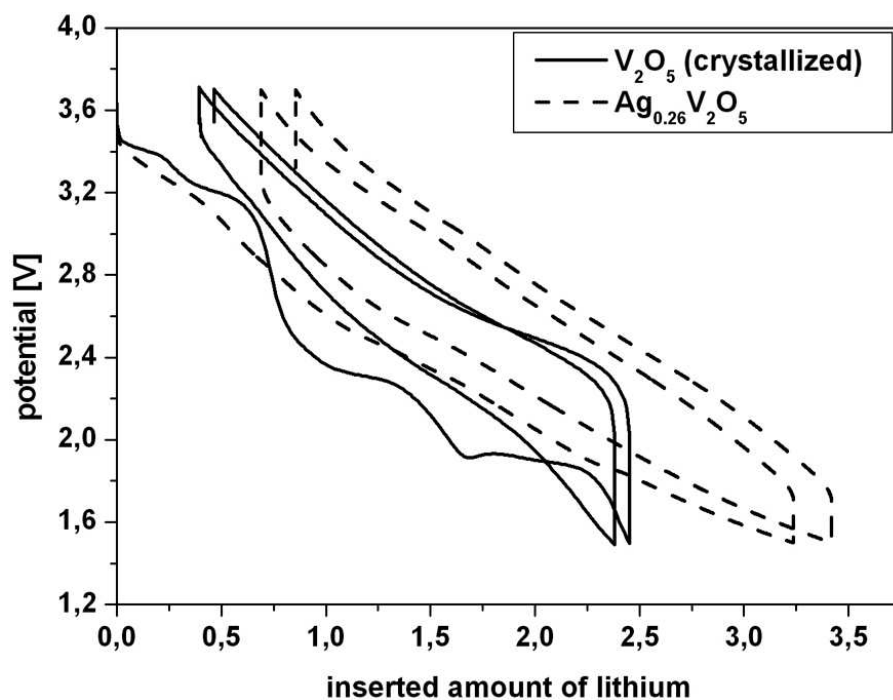


Fig. IV.14 – Courbes de cyclage (deux premiers cycles) obtenues pour une couche mince  $Ag_{0.26}V_2O_5$  et une couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé, les deux déposées sous  $p_{O_2} = 14 \%$ .

le cas des couches minces déposées en absence d'oxygène, le taux de lithium intercalé lors de la première décharge est plus élevé pour la couche mince  $Ag_{0.26}V_2O_5$ . Néanmoins, nous observons également un taux de lithium irréversiblement piégé dans cette dernière légèrement plus élevé que pour le matériau pur après la première charge (21 % pour la couche mince dopée au lieu de 16 % pour la couche mince pure). La capacité en décharge est plus élevée pour la couche mince  $Ag_{0.26}V_2O_5$  tout au long du cyclage par rapport à celle de la couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé (environ 10 % pour le premier cycle et 25 % pour le 30<sup>ème</sup> cycle). Cependant, nous n'observons pas d'amélioration due à la présence d'argent en termes de stabilité en cyclage. En effet, l'évolution de la capacité en décharge de la couche mince de  $Ag_{0.26}V_2O_5$  est caractérisée par une chute continue en fonction du nombre de cycles (Figure IV.13), ce qui était attendu étant donné la nature poreuse de cette couche mince dopée.

#### IV.3.2.2 Analyse du processus redox par XPS

Afin d'étudier de manière approfondie l'influence de l'argent sur les processus d'oxydo-réduction intervenant lors de l'intercalation de lithium dans les couches minces, une étude par XPS a été entreprise. Pour cela, nous avons analysé les pics de coeur  $V2p$  et  $Ag3d$  au cours du 1<sup>er</sup> et du 10<sup>ème</sup> cycle avant un décapage mécanique.

La Figure IV.15 représente l'évolution du pic de coeur  $V2p$  pour des couches minces  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  ( $p_{O_2} = 0$  %) et  $Ag_{0.26}V_2O_5$  ( $p_{O_2} = 14$  %) au cours du cyclage. Comme mentionné précédemment, le matériau  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  contient initialement 60 % d'ions  $V^{5+}$  et 40 % d'ions  $V^{4+}$ , alors que pour  $Ag_{0.26}V_2O_5$  84 % d'ions  $V^{5+}$  et 16 % d'ions  $V^{4+}$  sont présents (Tableau IV.5). Pour les deux matériaux, les processus d'oxydo-réduction sont similaires et caractérisés par une réduction partielle des ions  $V^{5+}$  en ions  $V^{4+}$  puis  $V^{3+}$  lors de la décharge. Cette dernière semble être plus prononcée au début de la décharge dans le cas de  $Ag_{0.26}V_2O_5$ , puisque pour un potentiel de 3.2 V/Li, nous observons l'apparition d'une faible quantité d'ions  $V^{3+}$  alors que ces derniers ne sont pas encore présents pour la couche mince de  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$ . Lors de la charge, une réoxydation partielle des ions vanadium a lieu. Le processus d'oxydo-réduction est plus réversible dans le cas des couches minces  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  préparées en absence d'oxygène (environ 60 à 65 % d'ions  $V^{5+}$  en fin de charge, quel que soit le cycle, cf. Tableau IV.5), ce qui est en bon accord avec la meilleure tenue en cyclage de ce matériau. Au contraire, pour la couche mince préparée sous une pression partielle d'oxygène de 14 %, la proportion d'ions  $V^{4+}$  aug-

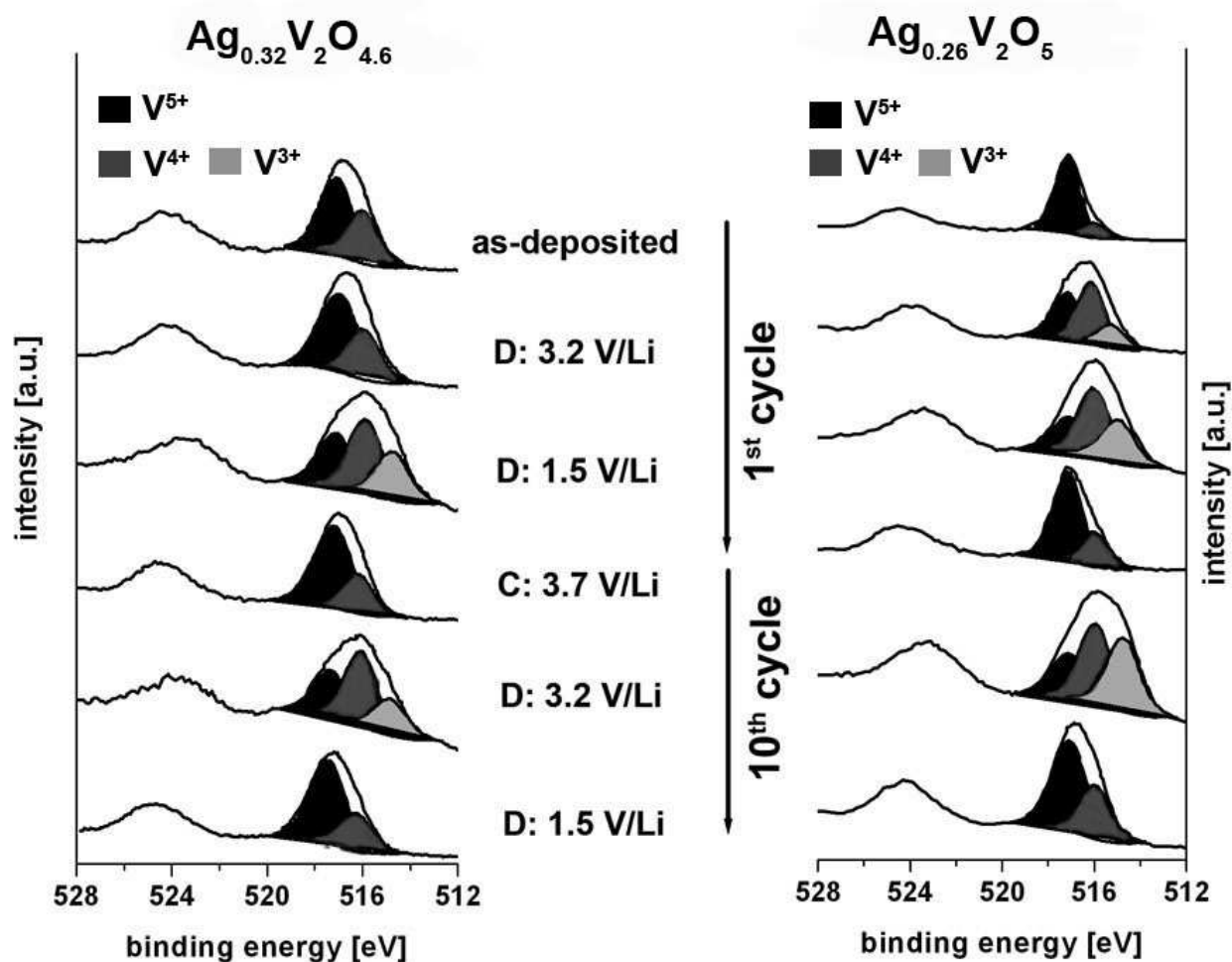


Fig. IV.15 – Evolution du pic de coeur  $V2p$  en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour des couches minces  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  ( $p_{O_2} = 0\%$ ) et  $Ag_{0.26}V_2O_5$  ( $p_{O_2} = 14\%$ ).

mente continûment au cours du cyclage en fin de charge, passant de 16 % à 36 % au bout de 10 cycles (Tableau IV.5).

Il convient de noter que les processus d'oxydo-réduction pour le pic de coeur  $V2p$  mis en évidence pour les couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent sont tout à fait similaires à ceux observés pour les couches minces de  $V_2O_5$  amorphe et cristallisé (cf. chapitre III.3.3).

L'évolution du pic de coeur  $Ag3d$  en fonction du nombre de cycles pour des couches minces  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  et  $Ag_{0.26}V_2O_5$  est représentée sur la Figure IV.16. Dans le cas de  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  ( $p_{O_2} = 0\%$ ), le matériau de départ est caractérisé par la présence d'ions argent dans un état métallique. Lors du cyclage, aucune participation de ces derniers au processus d'oxydo-réduction n'est observée. Par contre, pour la couche mince  $Ag_{0.26}V_2O_5$  ( $p_{O_2} = 14\%$ ), le matériau de départ est caractérisé par la présence d'ions argent dans un état oxydé. Ces derniers sont en partie réduits à l'état métallique lors de la première

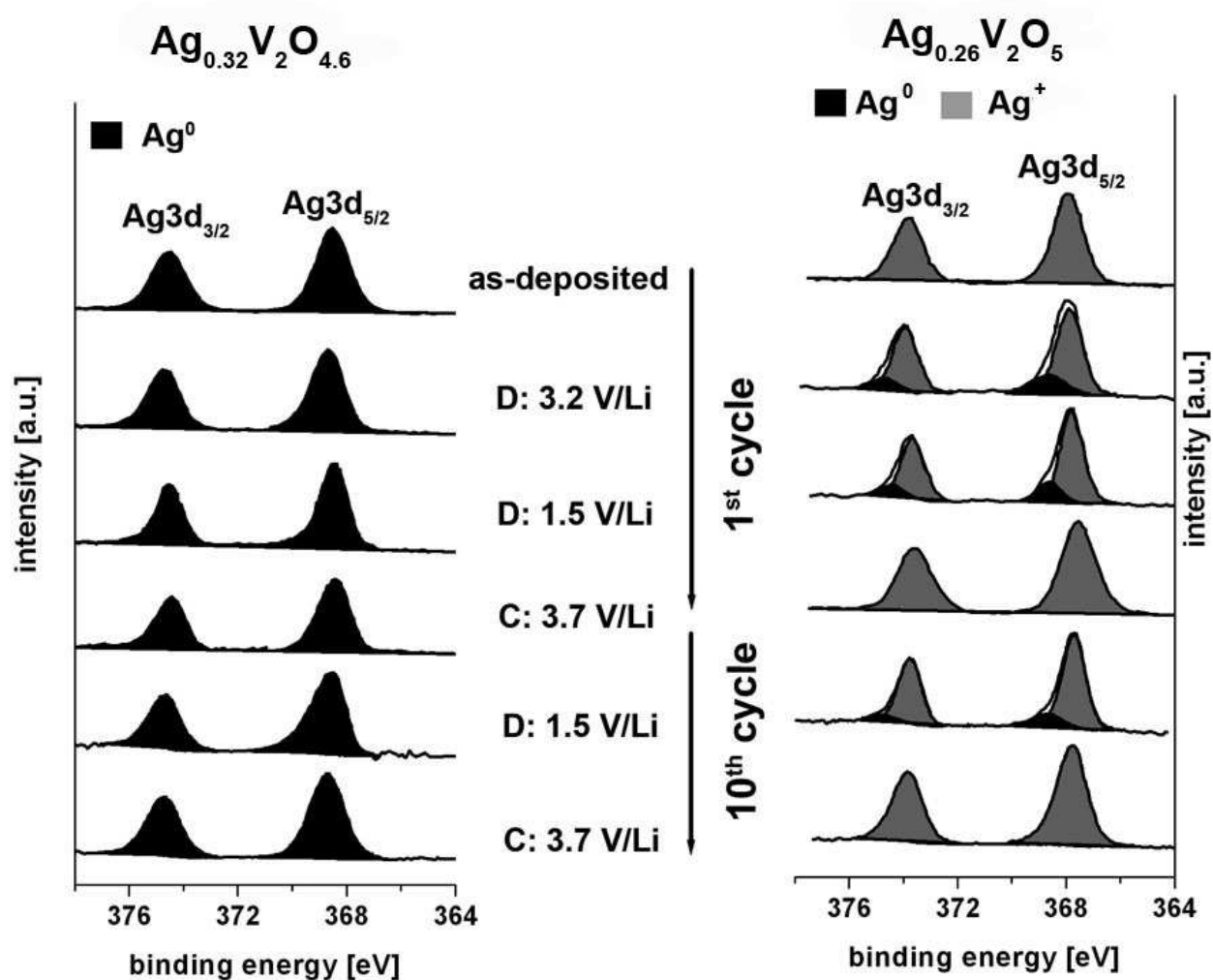


Fig. IV.16 – Evolution du pic de coeur  $Ag3d$  en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour des couches minces  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  ( $p_{O_2} = 0\%$ ) et  $Ag_{0.26}V_2O_5$  ( $p_{O_2} = 14\%$ ).

décharge et totalement réoxydés lors de la charge (Tableau IV.6). Ce processus d'oxydo-réduction se répète de manière similaire au cours du 10<sup>ème</sup> cycle.

## Résumé

Dans cette première partie, nous avons étudié l'influence du dopage à l'argent sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$ . Pour cela, des couches minces de type  $Ag_yV_2O_5$ , déposées en absence d'oxygène ou sous une pression partielle d'oxygène de 14 %, ont été analysées. Pour les deux conditions de dépôt, nous avons obtenu une large gamme de composition (teneur en argent) en variant simplement le rapport des puissances appliquées aux deux cibles ( $V_2O_5$  et  $Ag$  métallique). Cependant, il faut noter que l'utilisation d'une cible d'argent métallique ne permet pas de contrôler



Composition	Cycle et potentiel [V/Li]	$V2p_{3/2}$ ( $V^{5+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{4+}$ )	$V2p_{3/2}$ ( $V^{3+}$ )
		Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]
$Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$	matériau de départ	517.4 - (1.6) 60%	516.3 - (1.6) 40%	-
	1 <sup>er</sup> D : 2.3	517.4 - (1.7) 63%	516.3 - (1.7) 37%	-
	1 <sup>er</sup> D : 1.5	517.4 - (1.7) 30%	516.2 - (1.7) 42%	515.0 - (1.7) 28%
	1 <sup>er</sup> C : 3.7	517.4 - (1.7) 65%	516.3 - (1.4) 35%	-
	10 <sup>ème</sup> D : 1.5	517.4 - (1.6) 28%	516.1 - (1.6) 48%	514.9 - (1.6) 24%
	10 <sup>ème</sup> C : 3.7	517.4 - (1.7) 63%	516.2 - (1.7) 37%	-
$Ag_{0.26}V_2O_5$	matériau de départ	517.4 - (1.2) 84%	516.2 - (1.2) 16%	-
	1 <sup>er</sup> D : 2.3	517.4 - (1.4) 34%	516.4 - (1.4) 47%	515.5 - (1.4) 19%
	1 <sup>er</sup> D : 1.5	517.4 - (1.7) 23%	516.3 - (1.7) 47%	515.3 - (1.7) 30%
	1 <sup>er</sup> C : 3.7	517.4 - (1.4) 73%	516.3 - (1.4) 27%	-
	10 <sup>ème</sup> D : 1.5	517.4 - (1.7) 22%	516.3 - (1.7) 40%	515.0 - (1.7) 38%
	10 <sup>ème</sup> C : 3.7	517.4 - (1.6) 64%	516.3 - (1.6) 36%	-

**Tab. IV.5** – Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur  $V2p_{3/2}$  au cours du cyclage (1<sup>er</sup> et 10<sup>ème</sup> cycle) pour des couches minces  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$  et  $Ag_{0.26}V_2O_5$ .

finement la teneur en argent dans les couches minces car les vitesses de dépôt obtenues à partir des deux cibles sont trop différentes (cible métallique comparée à une cible d'oxyde).

Dans le cas des couches minces déposées en absence d'oxygène, l'effet du dopage sur la morphologie et la structure est faible. Les couches minces dopées sont sous-stoechiométriques en oxygène, amorphes et denses avec une surface lisse, comme cela a également été observé pour les couches minces de  $V_2O_5$  amorphe. Néanmoins, les couches minces préparées avec la puissance appliquée à la cible d'argent la plus élevée (5 W) sont caractérisées par la présence d'agrégats d'argent métallique à la surface.

Pour les couches minces préparées sous une pression partielle d'oxygène de 14 %, l'influence du dopage est plus prononcée. Les couches minces obtenues sont poreuses et

Composition	Cycle et potentiel [V/Li]	Ag3d <sub>5/2</sub> (Ag <sub>mét</sub> )	Ag3d <sub>5/2</sub> (Ag <sup>+</sup> )
		Energie de liaison [eV]	Energie de liaison [eV]
Ag <sub>0.26</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	matériau de départ	-	367.9 - (1.3) 100%
	1 <sup>er</sup> D : 2.3	368.8 - (1.1) 13%	368.0 - (1.1) 87%
	1 <sup>er</sup> D : 1.5	368.8 - (1.1) 15%	367.8 - (1.1) 85%
	1 <sup>er</sup> C : 3.7	-	367.8 - (1.4) 100%
	10 <sup>ème</sup> D : 1.5	368.8 - (1.1) 13%	367.8 - (1.1) 87%
	10 <sup>ème</sup> C : 3.7	-	368.1 - (1.3) 100%

**Tab. IV.6** – Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur Ag3d<sub>5/2</sub> au cours du cyclage (1<sup>er</sup> et 10<sup>ème</sup> cycle) pour des couches minces Ag<sub>0.26</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

présentent une croissance colonnaire. Cette dernière est d'autant plus marquée que la teneur en argent dans le matériau est élevée. Quelle que soit la composition, une importante perte de la cristallinité par rapport aux couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé est observée. Néanmoins, toutes ces couches minces sont stoechiométriques de type  $Ag_y V_2O_5$ .

Nous avons étudié les propriétés électrochimiques de deux compositions particulières (Ag<sub>0.32</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4.6</sub> ( $p_{O_2} = 0\%$ ) et Ag<sub>0.26</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $p_{O_2} = 14\%$ )).

Pour ces deux couches minces, nous avons réalisé des mesures de conductivité électronique. Dans le cas de la couche préparée en absence d'oxygène, la conductivité électronique est comparable à celle de son homologue pur (couche mince de  $V_2O_5$  amorphe). Par contre, pour la couche mince préparée en présence d'oxygène, une nette augmentation de la conductivité électronique par rapport à une couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé a été mise en évidence, accompagnée d'une diminution notable de l'énergie d'activation (0.14 eV au lieu de 0.2 eV).

Pour le matériau de départ de Ag<sub>0.32</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4.6</sub>, préparé en absence d'oxygène, les performances électrochimiques en termes de capacité sont similaires à celles obtenues pour les couches minces de  $V_2O_5$  amorphe. Dans les deux cas, nous observons une très bonne tenue en cyclage. Pour les couches minces de Ag<sub>0.26</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, déposées sous 14 % de pression

partielle d'oxygène, le dopage par l'argent conduit à une nette augmentation de la capacité en décharge. Néanmoins, nous observons toujours une mauvaise tenue en cyclage.

Concernant les processus d'oxydo-réduction, l'évolution du pic de coeur  $V2p$  est similaire pour les deux types de couches minces et consiste en une réduction partielle des ions  $V^{5+}$  en  $V^{4+}$  puis  $V^{3+}$  et leur réoxydation lors de la charge, comme cela a également été mis en évidence dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$  pur. Une meilleure réversibilité est observée dans le cas des couches minces  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$ , confirmant ainsi l'influence favorable d'une morphologie dense et lisse sur la stabilité en cyclage.

Pour les couches minces de  $Ag_{0.32}V_2O_{4.6}$ , l'argent est présent à l'état métallique et n'intervient pas au cours du processus d'oxydo-réduction. Dans le cas des couches minces de  $Ag_{0.26}V_2O_5$ , l'argent est présent à l'état oxydé, et il participe au processus d'oxydo-réduction, ce qui semble être à l'origine de l'augmentation de la capacité en décharge.

## IV.4 Les couches minces de $V_2O_5$ dopé au fer

Comme rappelé précédemment (partie IV.1.1), le dopage de  $V_2O_5$  par du fer a conduit à une amélioration de la tenue en cyclage, le fer induisant la formation de chaînes  $(Fe-O)_n$  perpendiculairement aux feuillets, ce qui stabilise la structure lors de l'intercalation du lithium. Malgré l'influence favorable du fer sur la tenue en cyclage de  $V_2O_5$  massif, aucune étude n'a jusqu'alors été entreprise sur des couches minces de  $V_2O_5$  dopé au fer. Après l'étude des couches minces dopées à l'argent nous avons donc choisi dans un second temps d'élaborer et de caractériser des couches minces de  $V_2O_5$  dopé au fer. Les conditions de dépôt sont résumées dans le Tableau IV.7.

### IV.4.1 Les propriétés physico-chimiques

#### IV.4.1.1 Les propriétés chimiques

Tout d'abord la composition chimique des couches minces de  $V_2O_5$  dopé au fer a été analysée par spectroscopie RBS. En fonction de la puissance appliquée à la cible de  $Fe_2O_3$ , une large gamme de composition  $Fe_yV_2O_5$  a été obtenue. Ces dernières sont regroupées dans le Tableau IV.8. Notons que dans cette étude deux cibles préparées à base d'oxyde ont été utilisées, ce qui permet de contrôler plus finement la teneur en fer des différentes couches minces. Ces dernières sont systématiquement plus faibles pour les couches minces préparées en présence d'oxygène. Cependant, la teneur en oxygène semble être surestimée, comme cela a déjà été observée précédemment pour les analyses RBS.

Cible élément dopant		$Fe_2O_3$	
Pression totale $p_{totale}$ [Pa]		1	
Pression partielle d'oxygène $p_{O_2}$ [%]		0	14
Puissance appliquée à la cible dopant $P_{cibleFe_2O_3}$ [W]		12	12
		15	15
		20	20
Puissance appliquée à la cible $P_{V_2O_5}$ [W]		50	
Distance cibles-substrat $d$ [cm]		8	
Durée du dépôt $t$ [h]	Substrat inox, aluminium, verre et silicium	5	6
	Substrat en carbone vitreux	0.5	0.75

**Tab. IV.7** – Récapitulatif des conditions de dépôt utilisées pour la synthèse des couches minces de  $V_2O_5$  dopé au fer

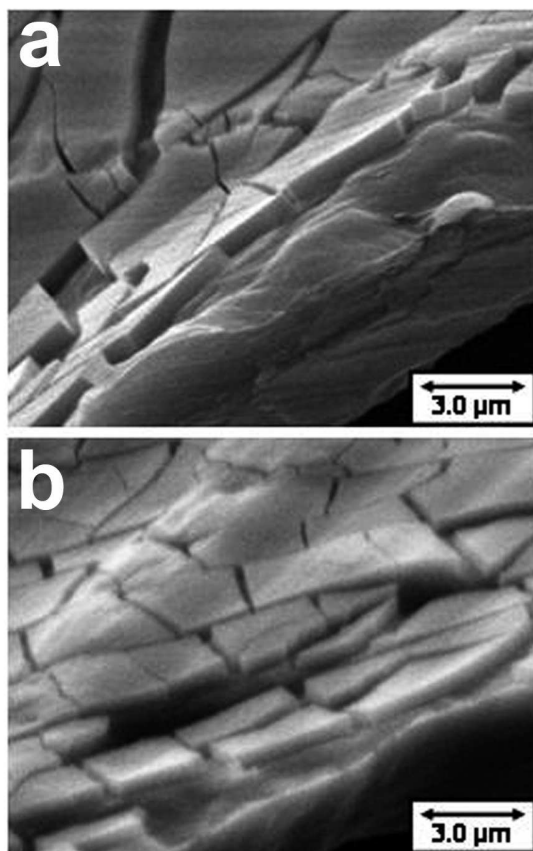
#### IV.4.1.2 La morphologie

L'influence du fer sur la morphologie est faible pour les couches minces déposées en absence d'oxygène. Ces dernières sont denses et compactes avec une surface lisse, ce qui est tout à fait similaire aux couches minces de  $V_2O_5$  amorphe. De façon représentative, la Figure IV.17 rassemble les images MEB pour une couche mince de  $Fe_{0.21}V_2O_{5.8}$  (obtenue avec une puissance appliquée à la cible de  $Fe_2O_3$  de 15 W, Figure IV.17b), et d'une couche mince de  $V_2O_5$  amorphe (Figure IV.17a).

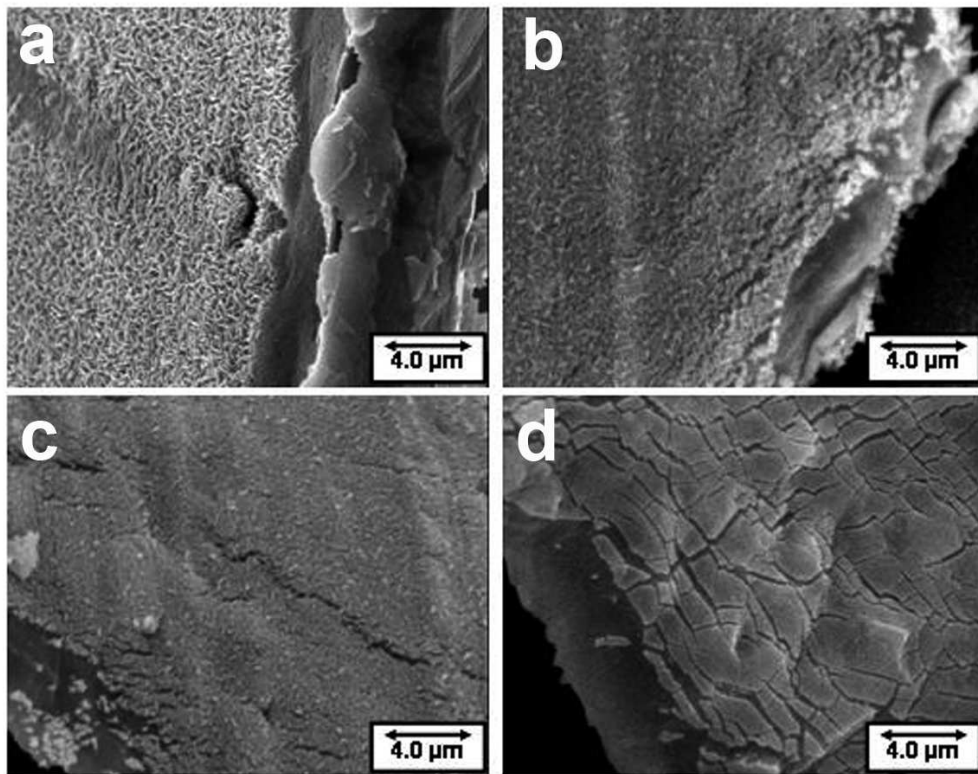
La Figure IV.18 représente les images MEB obtenues pour les différentes couches minces déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14 %. Les couches minces présentant la plus faible teneur en fer (0.04 ou 0.05) sont caractérisées par une morphologie relativement compacte (Figure IV.18b et c), contrairement à la nature poreuse des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé (Figure IV.18a). Néanmoins, il semble qu'il subsiste quelques

$p_{O_2}$ [%]	$P_{cibleFe_2O_3}$ [W]	Composition chimique (déterminée par RBS)
0	12	$Fe_{0.05}V_2O_5$
	15	$Fe_{0.21}V_2O_{5.8}$
	20	$Fe_{0.40}V_2O_{5.3}$
14	12	$Fe_{0.04}V_2O_{5.6}$
	15	$Fe_{0.05}V_2O_{5.6}$
	20	$Fe_{0.19}V_2O_6$

**Tab. IV.8** – Composition chimique des couches minces de  $V_2O_5$  dopé au fer, élaborées sous différentes  $p_{O_2}$  et avec différentes  $P_{cibleFe_2O_3}$ . Ces compositions ayant été déterminées par RBS, la teneur en oxygène est surestimée.



**Fig. IV.17** – Images MEB de deux couches minces déposées en absence d'oxygène : a) couche mince de  $V_2O_5$  amorphe, b) couche mince  $Fe_{0.21}V_2O_{5.8}$  ( $P_{cibleFe_2O_3} = 15$  W).



**Fig. IV.18** – Images MEB de différentes couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé à l'argent, déposées sous  $p_{O_2} = 14\%$  et avec différentes  $P_{cibleFe_2O_3}$  : a) couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé, b) 12 W, c) 15 W et d) 20 W.

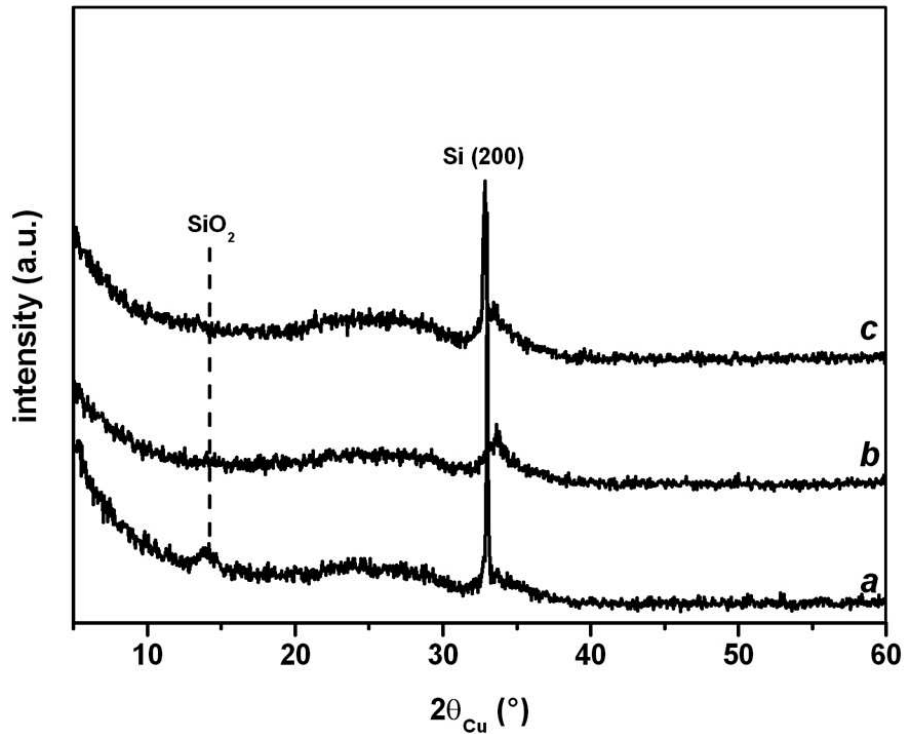
bâtonnets. Le matériau ayant la teneur en fer la plus élevée (0.19) semble très dense (Figure IV.18d).

#### IV.4.1.3 Les propriétés structurales

L'influence du dopage au fer sur les propriétés structurales des couches minces a été analysée par diffraction de rayons X. Les conditions expérimentales de cette dernière sont explicitées dans le chapitre III.2.4.

La Figure IV.19 représente l'évolution des diffractogrammes de rayons X obtenue pour différentes couches minces de  $Fe_yV_2O_5$  déposées en absence d'oxygène. Le diffractogramme d'une couche mince de  $V_2O_5$  amorphe est donné pour comparaison. Aucune influence du taux de dopage sur les propriétés structurales n'est observée, les couches minces dopées restant amorphes. Seule la raie  $Si(200)$  caractéristique du substrat ainsi qu'une raie large et peu intense vers  $15^\circ$  correspondant à  $SiO_2$  (traduisant une légère oxydation de la surface du substrat) sont présentes.

Dans le cas des couches minces de  $Fe_yV_2O_5$  déposées sous une pression partielle

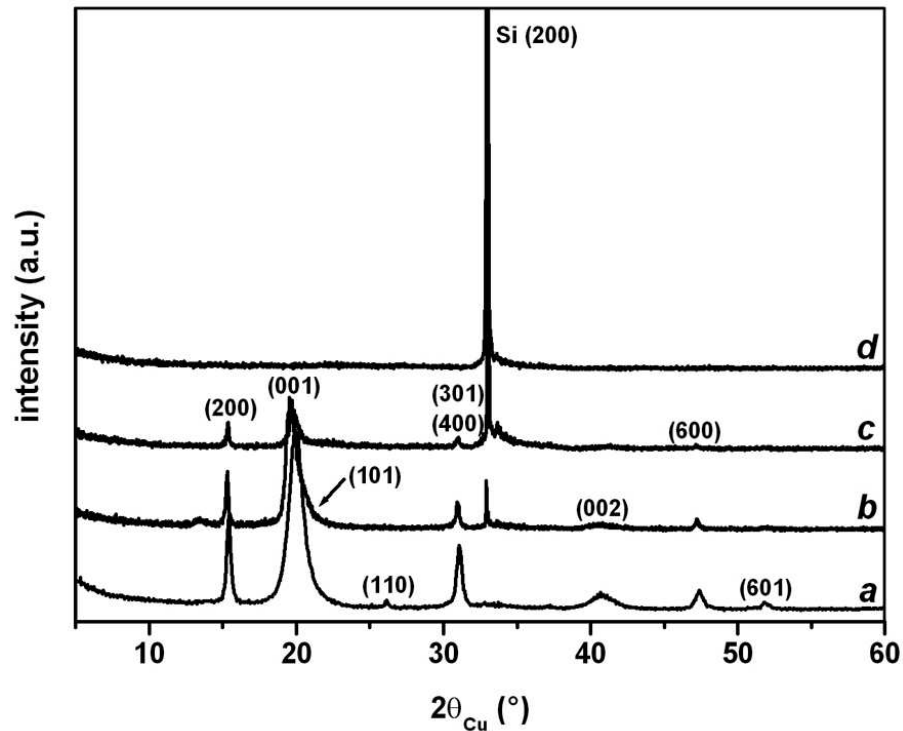


**Fig. IV.19** – Evolution des diffractogrammes de rayons X obtenue pour différentes couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé au fer, déposées sous  $p_{O_2} = 0\%$  et avec différentes  $P_{cibleFe_2O_3}$  : a) couche mince de  $V_2O_5$  amorphe, b) 12 W c) 15 W.

d'oxygène de 14 %, l'effet du dopage est plus prononcé. L'évolution des diffractogrammes de rayons X obtenus pour différentes couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé est représentée sur la Figure IV.20. De façon générale, lorsque la teneur en fer dans le matériau augmente, nous observons une perte de cristallinité. En effet, pour les couches minces de  $Fe_{0.19}V_2O_6$  aucune raie de diffraction attribuable au matériau n'est présente (Figure IV.20d). Pour des teneurs en fer plus faibles, on observe un déplacement des raies de diffraction ( $h00$ ) et ( $00l$ ) vers les bas angles, correspondant à une légère augmentation du paramètre  $a$  de 11.50 Å à 11.54 Å et du paramètre  $c$  de 4.45 Å à 4.48 Å pour  $Fe_{0.05}V_2O_{5.6}$  (Figure IV.20d).

#### IV.4.2 Etude des performances électrochimiques par cyclage galvanostatique

Nous avons entrepris une étude des propriétés électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  dopé au fer, déposées sous différentes conditions ( $p_{O_2} = 0\%$  ou  $p_{O_2} = 14\%$ ). Pour les couches minces préparées en absence d'oxygène, des résultats tout à fait équivalents ont été obtenus, quelle que soit la teneur en fer. Par contre, pour les couches minces déposées

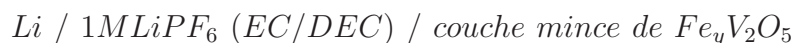


**Fig. IV.20** – Evolution des diffractogrammes de rayons X obtenue pour différentes couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé au fer, déposées sous  $p_{O_2} = 14\%$  et avec différentes  $P_{cibleFe_2O_3}$  : a) couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé, b) 12 W, c) 15 W, d) 20 W.

en présence d'oxygène, la teneur en fer a une influence sur les propriétés électrochimiques des couches. Par souci de clarté, nous avons choisi de présenter uniquement les résultats obtenus pour trois compositions particulières, dont la composition ainsi que les conditions de dépôt sont mentionnées ci-dessous :

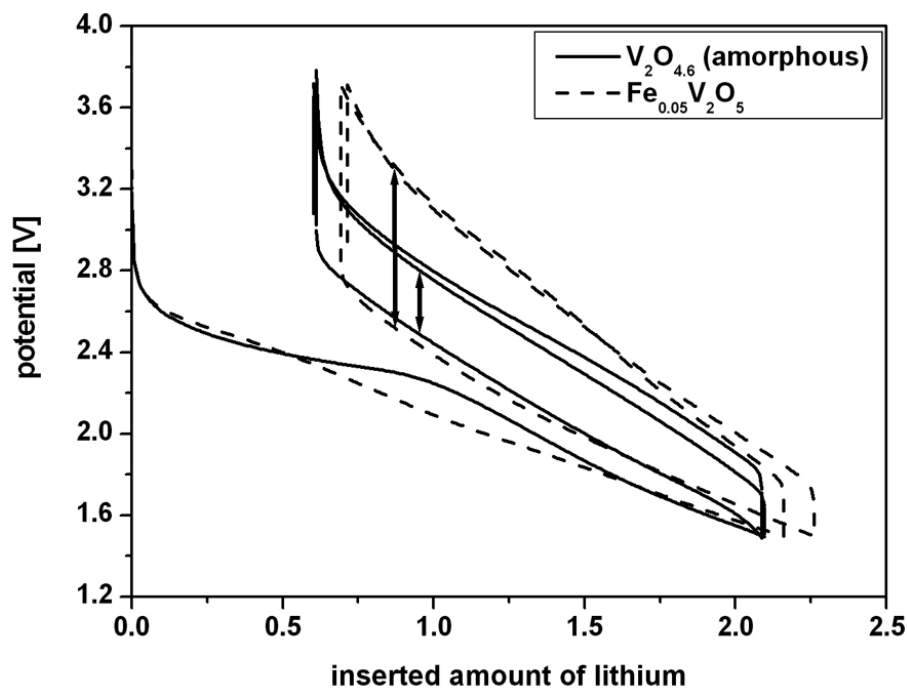
- $Fe_{0.05}V_2O_5$  ( $p_{O_2} = 0\%$ )
- $Fe_{0.04}V_2O_{5.6}$  ( $p_{O_2} = 14\%$ )
- $Fe_{0.19}V_2O_6$  ( $p_{O_2} = 14\%$ )

Afin d'évaluer les performances électrochimiques des différentes couches minces dopées au fer, nous avons réalisé une étude par cyclage galvanostatique, dont les conditions de cyclage ont été précisées dans le chapitre II.2.3. La chaîne électrochimique est la suivante :



La Figure IV.21 représente les deux premiers cycles obtenus pour une couche mince de  $Fe_{0.05}V_2O_5$ , déposée en absence d'oxygène. La courbe de cyclage de ce matériau est similaire à celle d'une couche mince de  $V_2O_5$  amorphe. Au premier cycle, le taux de lithium intercalé dans ce dernier est légèrement plus grand que pour la couche mince

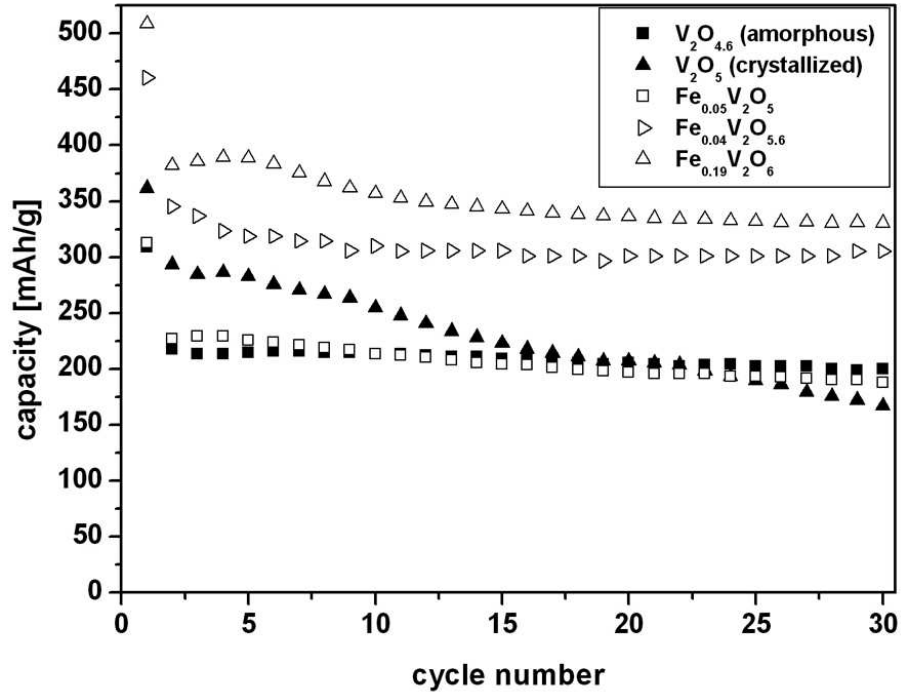




**Fig. IV.21** – Courbes de cyclage (deux premiers cycles) obtenues pour une couche mince  $Fe_{0.05}V_2O_5$  et une couche mince de  $V_2O_5$  amorphe, les deux déposées en absence d'oxygène.

pure, mais le pourcentage de lithium restant irréversiblement piégé dans le matériau est équivalent dans les deux cas. Il convient de noter, que la polarisation en fin de charge est considérablement plus élevée pour la couche mince de  $Fe_{0.05}V_2O_5$  que pour celle de  $V_2O_5$  pur. Concernant la capacité en décharge, les valeurs obtenues sont tout à fait similaires pour les deux matériaux (dopé ou non), et la bonne tenue en cyclage des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe est conservée dans le cas des couches minces de  $Fe_{0.05}V_2O_5$  (Figure IV.22).

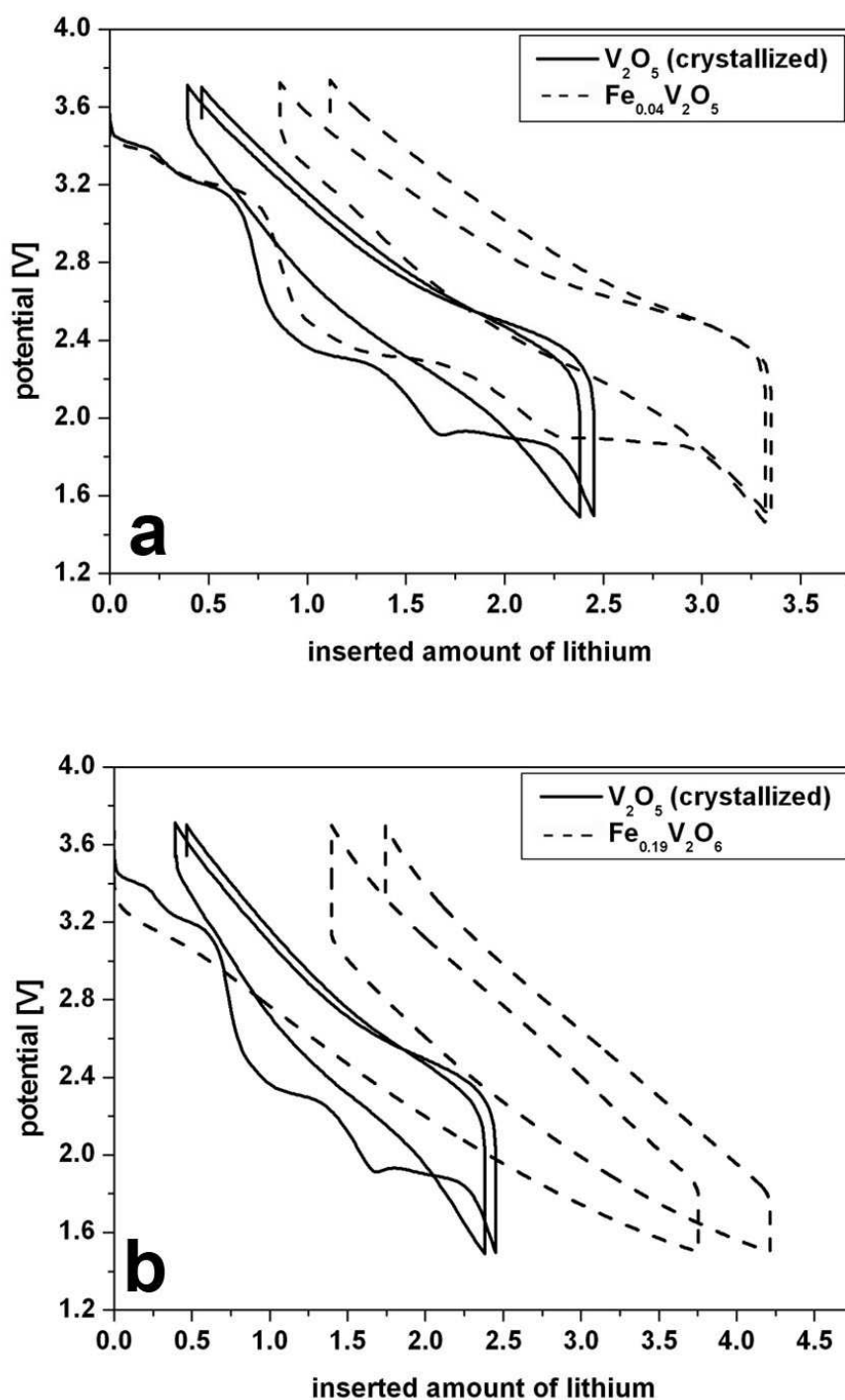
Les courbes de cyclage obtenues pour les deux couches minces dopées au fer ( $Fe_{0.04}V_2O_{5.6}$  et  $Fe_{0.19}V_2O_6$ ), élaborées sous une pression partielle de 14 %, sont représentées sur la Figure IV.23. Dans le cas d'une faible teneur en fer ( $Fe_{0.04}V_2O_{5.6}$ ), nous observons la présence de quatre plateaux à des potentiels équivalents à ceux de la couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé (Figure IV.23a). Ce comportement est cohérent avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X. En effet, pour une faible teneur en fer la structure des couches minces est similaire à celle des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé. Il semblerait donc que l'intercalation du lithium dans la couche mince de  $Fe_{0.04}V_2O_{5.6}$  conduise aux différentes transitions de phases observées pour le matériau pur. Néanmoins, nous notons un décalage des plateaux vers des taux de lithium intercalé plus grands. Ce dernier est d'autant plus marqué que le taux de lithium est élevé. Ceci pourrait traduire un retard de



**Fig. IV.22** – Capacités en décharge obtenues pour différentes couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé au fer, déposées en absence d'oxygène ou sous  $p_{O_2} = 14\%$ .

l'apparition des phases lithiées, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus pour le composé massif  $Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$  [7]. Concernant la capacité en décharge, cette dernière est nettement plus élevée (22 % au premier cycle) pour la couche mince de  $Fe_{0.04}V_2O_{5.6}$  que celle obtenue pour le matériau pur (Figure IV.22). De plus, nous observons une meilleure tenue en cyclage. Après 30 cycles, la capacité en décharge pour la couche mince dopée au fer vaut encore environ 66 % de la valeur initiale, alors que pour la couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé on note une perte d'environ 65 % de la capacité initiale. Il semblerait donc que l'introduction d'une faible quantité de fer dans les couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé améliore considérablement la tenue en cyclage, comme cela a été observé dans le cas du matériau massif.

Pour la couche mince de  $Fe_{0.19}V_2O_6$ , la courbe de première décharge ne présente plus de plateaux. Rappelons que ce matériau est amorphe, ce qui a été mis en évidence par diffraction des rayons X. Lors de la première décharge, le taux de lithium intercalé dans le matériau est plus élevé que pour le matériau pur. En ce qui concerne la capacité en décharge, cette dernière est beaucoup plus élevée dans le cas de la couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé (environ 29 %) et nous observons une très bonne tenue en cyclage (Figure IV.22). Après 30 cycles, la capacité en décharge vaut encore environ 65 % de la



**Fig. IV.23** – Courbes de cyclage (deux premiers cycles) obtenues pour des couches minces  $Fe_{0.04}V_2O_{5.6}$  (a) et  $Fe_{0.19}V_2O_6$  (b), les deux étant déposées sous  $p_{O_2} = 14\%$ . La courbe de décharge obtenue pour une couche mince de  $V_2O_5$  cristallisé est donnée pour comparaison.

valeur initiale, soit environ 350 mAh/g.

Comme nous l'avons dit précédemment, nous avons choisi d'élaborer des couches minces de  $V_2O_5$  dopé au fer puisque ce dernier présente deux degrés d'oxydation stables ( $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ ). Ceci pourrait donc permettre d'envisager une participation de cet élément dopant aux processus d'oxydo-réduction intervenant lors de l'intercalation du lithium dans les couches minces, comme cela a été observé dans le cas du dopage à l'argent. Afin d'étudier de manière approfondie l'influence du fer sur les performances électrochimiques et notamment son éventuelle participation aux processus d'oxydo-réduction, nous avons réalisé une étude préliminaire par spectroscopie XPS des couches minces dopées au fer au cours du cyclage. Malheureusement nous nous sommes rendus compte lors de cette étude, que le substrat en acier inoxydable (qui contient du fer), sur lequel les couches minces ont été déposées pour les analyses électrochimiques, altère les résultats ainsi obtenus. En effet, il n'est pas possible par XPS de différencier le fer présent dans les couches minces de celui présent dans le substrat. C'est pourquoi nous avons également réalisé des dépôts de couches minces dopées au fer sur un substrat d'aluminium. Une analyse par XPS est actuellement en cours, mais par manque de temps nous n'avons pas pu mentionner les résultats dans ce manuscrit.

## Résumé

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence du dopage des couches minces de  $V_2O_5$  par du fer sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de ces dernières. Pour cela, des couches minces dopées ont été élaborées par co-pulvérisation à partir d'une cible de  $V_2O_5$  et d'une cible de  $Fe_2O_3$ , ce qui nous a permis de contrôler finement la teneur en fer dans les couches en variant le rapport des puissances appliquées aux deux cibles.

Dans le cas des couches minces préparées en absence d'oxygène, l'influence du dopage sur les différentes propriétés est faible. Quelle que soit la teneur en fer, les couches minces obtenues sont amorphes et denses et possèdent des performances électrochimiques tout à fait similaires à celles obtenues pour des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe.

L'effet du dopage par du fer est plus prononcé dans le cas des couches minces dopées élaborées sous une pression partielle d'oxygène de 14 %. Pour de faibles teneurs en fer, les couches minces obtenues sont relativement compactes et la structure de  $V_2O_5$  est principalement conservée. Lorsque l'on augmente la teneur en fer, les couches minces sont plus

denses et moins bien cristallisées. Pour la teneur en fer la plus élevée ( $Fe_{0.19}V_2O_6$ ), le matériau est amorphe. Concernant les performances électrochimiques, nous avons observé une influence bénéfique du fer à la fois sur les valeurs de capacité en décharge, mais aussi sur la tenue en cyclage. En effet, pour les couches minces  $Fe_{0.04}V_2O_{5.6}$  et  $Fe_{0.19}V_2O_6$  nous observons une excellente stabilité de la capacité en cyclage. L'augmentation de la capacité est probablement liée à une participation des ions fer aux processus d'oxydo-réduction (ce qui demanderait à être vérifié par une étude XPS actuellement en cours), mais aussi à un retard de l'apparition des différentes phases lithiées, ce qui conduit à une stabilisation de la structure pour les couches minces  $Fe_{0.04}V_2O_{5.6}$ . La bonne stabilité en cyclage est principalement due à la morphologie relativement dense des couches minces dopées, mais aussi à la stabilisation de la structure.

## Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence d'un dopage des couches minces de  $V_2O_5$  par de l'argent ou par du fer. Pour cela, des couches minces dopées ont été élaborées en utilisant la technique de co-pulvérisation cathodique. Cette dernière permet de contrôler plus ou moins finement la teneur en élément dopant (ceci étant fonction du type de cible utilisé), en variant simplement le rapport des puissances appliquées aux deux cibles.

Dans le cas des couches minces préparées en absence d'oxygène, l'influence du dopage est faible, quel que soit l'élément dopant. Les couches minces obtenues sont amorphes et présentent une morphologie dense et relativement lisse, comme cela a également été observé dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$  amorphe. Les capacités en décharge obtenues sont également similaires à celle du matériau pur, et nous observons une très bonne tenue en cyclage des couches minces dopées. Ceci confirme donc l'influence importante d'une morphologie dense sur les performances électrochimiques. Pour les couches minces dopées à l'argent, nous avons réalisé une étude par spectroscopie XPS. Cette dernière a mis en évidence une bonne réversibilité du processus d'oxydo-réduction (ce dernier étant similaire à celui observé pour les couches pures) pour les ions vanadium. L'argent est présent dans les couches minces dopées à l'état métallique et ne participe pas aux processus d'oxydo-réduction.

En ce qui concerne les couches minces dopées préparées sous une pression partielle

d'oxygène de 14 %, l'influence du dopage est beaucoup plus prononcée, quel que soit l'élément dopant.

Les couches minces dopées à l'argent sont amorphes et poreuses et présentent une croissance colonnaire. La capacité en décharge est légèrement plus élevée que pour les couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, mais la mauvaise tenue en cyclage est conservée. L'étude XPS a mis en évidence une mauvaise réversibilité du processus d'oxydo-réduction pour les ions vanadium, analogue aux couches minces pures. L'argent est présent dans le matériau sous forme d'ions  $Ag^+$  et participe aux processus d'oxydo-réduction. Lors de la décharge, les ions  $Ag^+$  sont réduits en argent métallique et totalement réoxydés lors de la charge. Ce processus est parfaitement réversible, même après une dizaine de cycles.

Concernant les couches minces dopées au fer, nous pouvons discerner deux cas. Pour de faibles teneurs en fer, les couches minces sont cristallisées et relativement compactes. Par contre, pour une teneur en fer plus élevée, les couches minces obtenues sont amorphes et présentent une morphologie plus dense. Dans les deux cas, le dopage par du fer conduit à des capacités en décharge nettement plus élevées (surtout pour  $Fe_{0.19}V_2O_6$ ) et une très bonne stabilité en cyclage. Néanmoins, par manque du temps, nous n'avons pas pu réaliser une étude par XPS afin de mettre en évidence une éventuelle participation des ions  $Fe^{3+}$  aux processus d'oxydo-réduction.



*L'émergence croissante de microsystèmes électroniques a pour conséquence une très forte demande en nouvelles microsources d'énergie performantes. Cette avancée technologique importante a conduit au développement des microbatteries au lithium rechargeables. Malgré l'intérêt porté par de nombreux groupes de recherche industriels et académiques, aucune microbatterie au lithium n'est commercialisée à l'heure actuelle. C'est pourquoi de nombreux travaux de recherche sont poursuivis de manière intensive afin d'améliorer les différents composants constituant les microbatteries.*

*Dans le contexte de ce développement important s'inscrivent les travaux qui ont été menés dans le cadre de cette thèse. Ils portent sur la synthèse et la caractérisation de couches minces de  $V_2O_5$  pur ou dopé à l'argent ou au fer pour une utilisation comme électrode positive dans des microbatteries au lithium.*

*Dans un premier temps, des couches minces de  $V_2O_5$  pur ont été élaborées par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de  $V_2O_5$  céramique afin d'étudier l'influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches obtenues. Ainsi, nous avons pu constater une forte influence notamment de la pression partielle d'oxygène sur ces dernières. Les couches minces déposées sous  $p_{O_2} < 10\%$  sont amorphes avec des nanodomains cristallisés, denses et présentent une surface lisse. Par ailleurs, les couches élaborées en absence d'oxygène sont sous-stoechiométriques en oxygène avec une composition  $V_2O_{4,6}$ , due à la présence d'environ 40 % d'ions  $V^{4+}$  provenant du mode de synthèse. Lorsque les couches minces sont déposées sous  $p_{O_2} \geq 10\%$ , elles sont cristallisées avec une forte orientation préférentielle (l'axe  $c$  étant perpendiculaire au substrat), poreuses et constituées de bâtonnets.*



Concernant la pression totale, l'effet est très faible dans le cas des couches minces amorphes. Pour les couches minces cristallisées, l'augmentation de la pression totale de 0.5 Pa à 2.5 Pa conduit à une orientation préférentielle plus marquée. Pour une faible pression totale (0.5 Pa), les couches obtenues présentent une morphologie plus dense et lisse (proche de celle des couches minces amorphes), alors que les couches déposées sous une pression totale élevée (2.5 Pa) sont caractérisées par la présence d'une faible quantité d'ions  $V^{4+}$ .

Ensuite, nous avons analysé l'influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés électrochimiques afin de pouvoir relier ces dernières aux propriétés physico-chimiques. L'étude par cyclage galvanostatique a mis en évidence la présence de quatre plateaux sur la courbe de la première décharge dans le cas des couches minces cristallisées, qui disparaissent lors de la charge suivante. Un tel phénomène a également été observé pour  $V_2O_5$  massif et attribué aux différentes transitions de phases ( $\alpha \rightarrow \varepsilon$ ,  $\varepsilon \rightarrow \delta$ ,  $\delta \rightarrow \gamma$  et  $\gamma \rightarrow \omega$ ) intervenant lors de l'intercalation du lithium dans le matériau. Une étude par diffraction des rayons X ainsi que par voltamétrie cyclique réalisée sur des couches minces recuites de  $V_2O_5$  cristallisé nous a permis de mettre en évidence la formation de la phase  $\varepsilon$ , suggérant ainsi la formation des différentes phases lithiées mais à une échelle nanométrique. Pour une fenêtre de potentiel donnée, la capacité en décharge est plus élevée dans le cas des couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé que pour les couches minces amorphes. Néanmoins, à l'exception des couches minces préparées sous  $p_{\text{totale}} = 0.5$  Pa, une mauvaise tenue en cyclage est observée. En revanche, les couches minces amorphes présentent une excellente stabilité en cyclage, même à des densités de courant élevées, ce qui les rend très intéressantes pour une application dans des microbatteries tout solide au lithium (d'autant plus que leur surface est lisse, ce qui est favorable en termes d'interface avec l'électrolyte solide). Des microbatteries tout solide sont d'ailleurs en cours de réalisation. Il semblerait donc qu'une morphologie dense et lisse, mais aussi (dans une moindre mesure) la présence d'ions  $V^{4+}$  dans le matériau de départ favorisent une bonne stabilité en cyclage.

Un deuxième objectif a été d'analyser de manière détaillée les mécanismes d'oxydo-réduction intervenant lors de l'intercalation et désintercalation du lithium dans les couches minces mais aussi d'étudier la couche de passivation formée à l'interface électrode positive / électrolyte liquide. Pour cela, nous avons réalisé une étude systématique par spec-

---

troscopie XPS avant et après un décapage mécanique. Cette analyse a mis en évidence des processus d'oxydo-réduction similaires pour les deux types de couche mince (amorphe ou cristallisée), consistant en une réduction des ions  $V^{5+}$  en ions  $V^{4+}$  puis  $V^{3+}$  lors de la décharge et leur réoxydation lors de la charge. Une meilleure réversibilité de ces processus d'oxydo-réduction a été observée dans le cas des couches minces amorphes, ce qui est principalement à l'origine de la bonne stabilité en cyclage de ces dernières. En revanche, pour les couches minces cristallisées, les processus d'oxydo-réduction sont de moins en moins réversibles au fur et à mesure des cycles (la teneur en  $V^{4+}$  en fin de charge passant de 20 % au premier cycle à 40 % au 30<sup>ème</sup> cycle), ce qui est en bon accord avec la mauvaise tenue en cyclage de ce matériau. L'étude par XPS avant un décapage mécanique a permis de mettre en évidence pour les deux types de couche mince la formation d'une couche de passivation à l'interface couche mince / électrolyte liquide lors de la décharge et sa dissolution partielle lors de la charge. Cette couche est principalement constituée de  $Li_2CO_3$  et semblerait être plus épaisse en fin de décharge à l'interface des couches minces amorphes. Divers tests électrochimiques réalisés en faisant varier les bornes de potentiel ou le temps de relaxation semblent confirmer l'existence d'une couche de passivation plus épaisse dans le cas des couches amorphes. En effet, le taux de lithium irréversiblement piégé dans le matériau ne varie pas avec les bornes de potentiel ni avec le temps de relaxation, ce qui est en revanche le cas pour les couches minces cristallisées. L'origine de l'irréversibilité observée au premier cycle est donc différente pour les deux types de couches minces. De plus, aucune modification du rapport  $V^{5+}/V^{4+}$  n'est observée au début de l'intercalation du lithium, ce qui montre que les premiers ions  $Li^+$  sont consommés pour former la couche de passivation. Dans le cas des couches minces cristallisées, l'irréversibilité est principalement attribuée à la mauvaise réversibilité des processus d'oxydo-réduction.

Un troisième objectif a été d'élaborer par co-pulvérisation cathodique des couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent ou au fer afin d'améliorer les performances électrochimiques des couches minces et d'analyser le rôle de l'élément dopant sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques. Dans le cas de  $V_2O_5$  massif, de nombreuses études ont mis en évidence l'influence bénéfique d'un tel dopage sur les performances électrochimiques de ce matériau, mais très peu d'études ont été réalisées auparavant sur des couches minces de  $V_2O_5$  dopé. Pour répondre à cet objectif, nous avons déposé des couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent ou au fer par co-pulvérisation cathodique (en utilisant deux cibles). Cette

technique de dépôt encore peu développée dans la littérature permet d'obtenir une large gamme de teneurs en élément dopant en variant simplement le rapport des puissances appliquées aux deux cibles (sans avoir à préparer une nouvelle cible pour chaque nouvelle composition souhaitée). Les couches minces dopées ainsi obtenues ont été déposées dans les mêmes conditions de dépôt que les couches minces de  $V_2O_5$  pur ( $p_{O_2} = 0$  ou 14 %,  $p_{totale} = 1$  Pa).

Dans le cas des couches minces préparées en absence d'oxygène, l'influence du dopage est faible, quel que soit l'élément dopant. Les couches minces obtenues sont amorphes et présentent une morphologie dense et lisse, comme cela a également été observé pour les couches minces de  $V_2O_5$  amorphe. Les capacités en décharge sont également tout à fait similaires à celle du matériau pur, et la très bonne tenue en cyclage est conservée, ce qui confirme l'influence importante d'une morphologie dense et lisse sur les performances électrochimiques. L'étude par spectroscopie XPS réalisée sur les couches minces dopées à l'argent a mis en évidence une bonne réversibilité du processus d'oxydo-réduction pour les ions vanadium (ce dernier étant similaire à celui observé pour les couches minces pures). L'argent est présent à l'état métallique et ne participe pas aux processus d'oxydo-réduction.

Concernant les couches minces déposées sous  $p_{O_2} = 14$  %, l'influence du dopage est plus marquée, quel que soit l'élément dopant. Les couches minces dopées à l'argent sont amorphes et poreuses et présentent une croissance colonnaire. La capacité en décharge est légèrement plus élevée que pour les couches minces de  $V_2O_5$  cristallisé, mais la mauvaise tenue en cyclage est conservée. L'étude par XPS a mis en évidence une mauvaise réversibilité du processus d'oxydo-réduction pour les ions vanadium, analogue aux couches minces pures. L'argent est présent sous forme d'ions  $Ag^+$  et participe aux processus d'oxydo-réduction. Ainsi, lors de la décharge, les ions  $Ag^+$  sont réduits en argent métallique et totalement réoxydés lors de la charge; ce processus est parfaitement réversible au cours du cyclage. Concernant les couches minces dopées au fer, deux cas peuvent être discernés. Pour des faibles teneurs en fer, les couches minces obtenues sont cristallisées et relativement compactes. Pour des teneurs en fer plus élevées, nous obtenons des couches minces amorphes ayant une morphologie plus dense. Dans les deux cas, les capacités obtenues sont nettement plus élevées (surtout pour  $Fe_{0.19}V_2O_6$ ) et nous observons une très bonne stabilité en cyclage. Dans le cas des couches minces  $Fe_{0.04}V_2O_6$ , cette dernière est notamment due à un retard de l'apparition des différentes phases lithiées, induit par le fer. Pour  $Fe_{0.19}V_2O_6$ , la meilleure tenue en cyclage est obtenue grâce

---

à une morphologie plus dense et lisse. Néanmoins, par manque du temps, nous n'avons pas pu réaliser une étude par XPS sur des couches minces dopées au fer afin de mettre en évidence une éventuelle participation des ions fer aux processus d'oxydo-réduction. Une telle étude est actuellement en cours afin d'analyser de manière plus approfondie le rôle du fer sur les propriétés électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$  dopé.

Pour conclure, les objectifs initiaux de ces travaux de thèse ont été atteints. Nous avons réalisé une étude systématique de l'influence de la pression totale et de la pression partielle d'oxygène sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des couches minces de  $V_2O_5$ , ce qui n'avait pas été fait de façon systématique jusqu'à présent. De plus, une étude approfondie par spectroscopie XPS nous a permis de mettre en évidence les processus d'oxydo-réduction intervenant lors de l'intercalation du lithium dans les couches minces et ainsi d'analyser l'origine des différents comportements électrochimiques des couches minces amorphes ou cristallisées. De plus, nous avons pu analyser par XPS l'interface électrode positive / électrolyte liquide (cette dernière étant peu étudiée jusqu'à présent) et ainsi mettre en évidence la formation d'une couche de passivation. Ensuite, nous avons réalisé un dopage des couches minces de  $V_2O_5$  par de l'argent ou du fer afin d'améliorer les performances électrochimiques du matériau. Il s'avère que notamment les couches minces dopées au fer, élaborées sous une pression partielle d'oxygène de 14 %, présentent des performances très intéressantes, à savoir une capacité en décharge élevée et une très bonne stabilité en cyclage.

Afin de compléter cette étude, une analyse par XPS est actuellement en cours de réalisation afin de déterminer le rôle du fer sur les performances électrochimiques et de mettre en évidence une éventuelle participation de cet élément dopant aux processus d'oxydo-réduction. Nous avons également prévu une étude plus détaillée par TEM des couches minces pures, et notamment du matériau amorphe, afin de confirmer l'existence de nanodomains cristallisés dans ces dernières, mise en évidence par une analyse préliminaire. Un dernier point consistera à tester nos couches minces de  $V_2O_5$  dans une microbatterie tout solide, ce qui est actuellement en cours de réalisation. Notamment les couches minces amorphes semblent intéressantes, car elles présentent une très bonne stabilité en cyclage et une morphologie dense et lisse, ce qui est favorable pour obtenir une bonne interface couche mince / électrolyte solide. Cette dernière est primordiale pour un bon fonctionnement de la microbatterie.



*Der technologische Fortschritte der letzten Jahre auf dem Gebiet mikroelektronischer Systeme hat zu einer verstärkten Nachfrage nach entsprechenden Stromquellen geführt, um diese Systeme mit Energie zu versorgen. Dies hat die Entwicklung aufladbarer Lithium-Dünnschichtbatterien zur Folge gehabt, die eine Gesamtdicke von nur wenigen Mikrometern besitzen, wodurch eine direkte Integration dieser Batterien in mikroelektronische Systeme ermöglicht wird. Trotz einer grossen Anzahl akademischer und industrieller Forschungsarbeiten, die in den letzten zwanzig Jahren auf dem Gebiet der Dünnschichtbatterien getätigt worden sind, wird diese Art Batterie zurzeit noch nicht kommerziell, sondern nur in Kleinserien als Prototyp hergestellt. Aus diesem Grunde besteht auch heute noch Bedarf an Forschungsarbeit auf diesem Gebiet, um die verschiedenen Bestandteile einer solchen Dünnschichtbatterie (vor allem Kathode, Elektrolyt und Anode) weiterzuentwickeln und deren elektrochemische Eigenschaften zu verbessern.*

*In diesem technologisch wichtigen Zusammenhang wurden daher im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit durch Sputtern  $V_2O_5$ -Schichten, zum Teil mit Silber oder Eisen dotiert, hergestellt und bezüglich einer Anwendung als Kathodenmaterial in Lithium-Dünnschichtbatterien untersucht.*

*Dazu wurden zunächst durch Sputtern undotierte  $V_2O_5$ -Dünnschichten ausgehend von einem oxidischen  $V_2O_5$ -Target in reiner Argonatmosphäre oder unter einer gemischten Argon/Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Hierbei ging es vor allem darum, den Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes ( $p_{O_2}$ ) und des Gesamtdruckes ( $p_{total}$ ) auf Struktur und Morphologie sowie die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten zu untersuchen. Dabei konnte vor allem ein signifikanter Einfluss des Sauer-*

toffpartialdruckes beobachtet werden. Die unter  $p_{O_2} < 10\%$  abgeschiedenen Schichten sind amorph, kompakt und besitzen eine glatte Oberfläche. Die ohne Sauerstoff hergestellten Schichten zeigen einen Sauerstoffunterschuss (40 % an  $V^{4+}$ -Ionen, dies entspricht einer Zusammensetzung  $V_2O_{4.6}$ ). Der recht hohe Anteil an  $V^{4+}$ -Ionen ist auf eine teilweise Reduktion der Targetoberfläche während des Sputterns zurückzuführen. Ab einem  $p_{O_2} \geq 10\%$  sind die hergestellten Schichten kristallin (Vorzugsorientierung entlang der Achse  $c$  senkrecht zum Substrat) und porös.

Der Einfluss des Gesamtdrucks im Falle der amorphen Schichten ist gering. Für die kristallinen Schichten hingegen ist eine Verstärkung der Vorzugsorientierung zu beobachten, wenn der Gesamtdruck von 0.5 Pa auf 2.5 Pa erhöht wird. Die bei  $p_{total} = 0.5$  Pa abgeschiedenen Schichten besitzen eine glatte Oberfläche (ähnlich der der amorphen Schichten), während die bei  $p_{total} = 2.5$  Pa hergestellten Schichten einen geringen Sauerstoffunterschuss aufweisen (18 % an  $V^{4+}$ -Ionen).

Als nächstes wurde der Einfluss von Sauerstoffpartialdruck und Gesamtdruck auf die elektrochemischen Eigenschaften der Schichten analysiert. Hierzu wurden diese zunächst durch galvanostatisches Zyklieren untersucht. Während der ersten Entladung konnten im Falle der kristallinen Schichten vier Plateaus beobachtet werden, die während der darauffolgenden Aufladung nicht mehr auftreten. Das gleiche elektrochemische Verhalten wurde bereits im Fall von  $V_2O_5$ -Bulkmaterial beobachtet und auf die Existenz mehrerer Phasenübergänge ( $\alpha \rightarrow \epsilon$ ,  $\epsilon \rightarrow \delta$ ,  $\delta \rightarrow \gamma$  et  $\gamma \rightarrow \omega$ ), hervorgerufen durch das Einlagern von Lithiumionen in die Struktur, zurückgeführt. Durch eine *ex-situ* Untersuchung mittels Röntgenbeugung und Zyklovoltammetrie konnte auch im Falle der Dünnschichten das Auftreten der Interkalationsphase  $\epsilon$  nachgewiesen werden. Die Interkalation von Lithiumionen in die kristallinen  $V_2O_5$ -Schichten führt also ebenfalls zum Auftreten der im Bulkmaterial beobachteten Interkalationsphasen. Die Entladekapazität ist im Falle der kristallinen Schichten anfänglich grösser, allerdings ist hier (mit Ausnahme der unter  $p_{total} = 0.5$  Pa abgeschiedenen Schichten) eine ständige Abnahme der Kapazität mit ansteigender Zyklenzahl zu beobachten. Die amorphen Schichten hingegen sind gekennzeichnet durch eine sehr gute Stabilität der Kapazität auch über sehr grosse Zyklenzahlen und selbst bei relativ hohen Stromdichten. Dies sowie ihre relativ glatte Oberfläche, die einen guten Kontakt zwischen Kathode und Feststoffelektrolyten gewährleistet, machen diese Schichten für eine industrielle Anwendung in Lithium-Dünnschichtbatterien interessant. Eine kompakte Morphologie mit glatter Oberfläche ebenso wie das Vorhandensein von  $V^{4+}$ -Ionen

---

im Ausgangsmaterial scheinen zu einer guten Stabilität der Kapazität während des Zyklierens führt.

Ein zweites Ziel dieser Arbeit bestand darin, mittels XPS die während der Interkalation von Lithiumionen in die  $V_2O_5$ -Schichten auftretenden Redoxmechanismen zu untersuchen und die sich an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt bildende Passivierungsschicht zu analysieren. Hierzu wurde eine systematische Untersuchung der Schichten während des ersten, des zehnten und des dreissigsten Zykluses (vor und nach mechanischem Abtrag der Oberfläche) vorgenommen. Die in den amorphen und kristallinen Schichten beobachteten Redoxmechanismen sind vergleichbar und bestehen in einer teilweisen Reduktion der  $V^{5+}$ -Ionen zu  $V^{4+}$  und  $V^{3+}$  während der Entladung (Lithium-Einlagerung) und ihrer Reoxidation während der Aufladung (Lithium-Auslagerung), allerdings ist eine bessere Reversibilität dieses Prozesses im Falle der amorphen Schichten zu beobachten, welche die bessere Stabilität der Kapazität dieses Materials während des Zyklens erklärt. Für die kristallinen Schichten ist eine Verschlechterung des Mechanismus mit zunehmender Zyklenzahl zu beobachten (die Reoxidation während der Aufladung ist immer weniger effektiv), weshalb auch die Kapazität mit fortschreitender Zyklenzahl immer weiter abnimmt.

Mit Hilfe einer Analyse der Schichten vor mechanischem Abtrag der Oberfläche konnte die Bildung einer Passivierungsschicht während der Entladung an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt und seine teilweise Wiederauflösung während der darauffolgenden Aufladung nachgewiesen werden. Diese Passivierungsschicht besteht grösstenteils aus  $Li_2CO_3$  und ist am Ende der Entladung dicker im Falle der amorphen Schichten. Das Auftreten einer solchen Passivierungsschicht an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt ist bereits hinreichend untersucht worden, allerdings existieren zurzeit nur wenige Arbeiten, die diese Schicht an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt analysiert haben.

In einem dritten Abschnitt wurde der Einfluss eines Dotierelements, hier Silber oder Eisen, auf die elektrochemischen Eigenschaften der  $V_2O_5$ -Schichten untersucht. Im Falle von  $V_2O_5$ -Bulkmaterial wurde bereits in zahlreichen Arbeiten der positive Einfluss einer solchen Dotierung auf Kapazität und Stabilität während des Zyklierens nachgewiesen. An dotierten  $V_2O_5$ -Schichten wurden hingegen erst sehr wenige Untersuchungen unternommen. In der vorliegenden Arbeit wurden die dotierten Schichten durch Co-Sputtern, ausgehend von zwei Targets, hergestellt. Diese Technik ist in der Literatur noch wenig bekannt



und bietet den Vorteil, den Gehalt an Dotierelement durch eine einfache Variation des Verhältnisses der an den beiden Targets angelegten Leistung zu kontrollieren. Um eine Vergleichbarkeit der dotierten Schichten mit den undotierten Schichten zu gewährleisten, wurden zwei Abscheidebedingungen ausgewählt, die im Falle des undotierten Materials zu den beiden unterschiedlichen "Schichttypen" (amorph oder kristallin mit den entsprechenden Morphologien) geführt haben ( $p_{O_2} = 0$  oder 14 %,  $p_{total} = 1$  Pa).

Für die unter  $p_{O_2} = 0$  % abgeschiedenen Schichten wurde, unabhängig vom Dotierelement, ein schwacher Einfluss der Dotierung auf die strukturellen, morphologischen und elektrochemischen Eigenschaften beobachtet. Sowohl die Ag- als auch die Fe-dotierten Schichten sind amorph und weisen eine kompakte und glatte Oberfläche auf, wie bereits für die undotierten Schichten nachgewiesen. Die für die dotierten Schichten erhaltenen Entladekapazitäten sind vergleichbar mit den Kapazitäten des undotierten Materials, und die hohe Stabilität während des Zyklierens bleibt erhalten. Eine Analyse der Ag-dotierten Schichten mittels XPS hat eine hohe Reversibilität des Redoxprozesses der Vanadiumionen ergeben. Das zudotierte Silber befindet sich in metallischem Zustand und ist nicht an den Redoxprozessen beteiligt.

Im Falle der unter  $p_{O_2} = 14$  % hergestellten Schichten ist der Einfluss des Dotierelementes wesentlich ausgeprägter. Die Ag-dotierten Schichten sind amorph und porös, verbunden mit einem säulenartigen Schichtwachstum. Die Entladekapazität ist im Vergleich zu den undotierten Schichten etwas grösser, allerdings ist keine Verbesserung der Stabilität während des Zyklierens zu beobachten. Die XPS-Untersuchungen ergaben eine schlechte Reversibilität des Redoxprozesses der Vanadiumionen. Das zudotierte Silber liegt in einem oxidierten Zustand ( $Ag^+$ ) vor und wird während der Entladung (Lithium-Einlagerung) teilweise zu metallischem Silber reduziert. Während der folgenden Aufladung (Lithium-Auslagerung) erfolgt eine Reoxidation. Die Beteiligung des zudotierten Silbers an den Redoxprozessen führt zu der beobachteten Steigerung der Entladekapazität.

Für die Fe-dotierten Schichten können zwei Fälle unterschieden werden. Die schwach Fe-dotierten Schichten ( $Fe_{0.04}V_2O_{5+\delta}$ ) sind kristallin, während die höher Fe-dotierten Schichten ( $Fe_{0.19}V_2O_{5+\delta}$ ) amorph sind und eine kompakte Morphologie mit glatter Oberfläche aufweisen. In beiden Fällen tritt eine deutliche Steigerung der Entladekapazitäten sowie eine hohe Stabilität während des Zyklierens auf. Im Falle der  $Fe_{0.04}V_2O_{5+\delta}$ -Schichten ist dies auf eine Verzögerung der Bildung der während der Lithium-Einlagerung auftretenden Interkalationsphasen zurückzuführen, wie es bereits für Fe-dotiertes  $V_2O_5$ -Bulkmaterial

---

beobachtet wurde. Für die  $\text{Fe}_{0.19}\text{V}_2\text{O}_{5+\delta}$ -Schichten wird die bessere Stabilität durch die kompakte und glatte Morphologie hervorgerufen. An den Fe-dotierten Schichten wurden ebenfalls XPS-Untersuchungen vorgenommen, um eine eventuelle Beteiligung des Eisens an den während der Lithium-Einlagerung auftretenden Redoxprozessen nachzuweisen. Allerdings störte dabei das verwendete Edelstahlsubstrat, welches für das Zyklieren der Schichten in einer Batterie als Stromleiter nötig ist, die Messung erheblich. Zurzeit wird daher eine erneute XPS-Analyse der Schichten unter Verwendung eines Aluminiumsubstrates vorgenommen; die Ergebnisse dieser Untersuchungen liegen aber derzeit noch nicht vor.



I.1	<i>Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium.</i> . . . . .	7
I.2	<i>Capacité de stockage de l'énergie pour différents types de batteries.</i> . . . . .	9
I.3	<i>Schéma d'une microbatterie au lithium représentant l'empilement des différentes couches minces.</i> . . . . .	18
I.4	<i>Exemples de deux architectures différentes d'une microbatterie 3D avec une structure en feuillets [52].</i> . . . . .	23
I.5	<i>Exemple d'architecture d'une microbatterie 3D utilisant un substrat troué [81, 82].</i> . . . . .	24
I.6	<i>Représentation de la structure en feuillets de <math>V_2O_5</math> selon des polyèdres de coordination <math>VO_5</math>.</i> . . . . .	25
I.7	<i>Représentation de la structure de <math>V_2O_5</math> (a) ainsi que celle de la phase <math>\varepsilon - Li_xV_2O_5</math> (b).</i> . . . . .	34
I.8	<i>Diagramme de phases schématique des différentes phases <math>Li_xV_2O_5</math> d'après [137].</i>	34
I.9	<i>Représentation de la structure de la phase <math>\gamma - Li_xV_2O_5</math>.</i> . . . . .	35
I.10	<i>Courbe de cyclage en mode galvanostatique obtenue pour <math>V_2O_5</math> massif, faisant apparaître quatre plateaux, chaque plateau correspondant à un domaine biphasé.</i> . . . . .	36
II.1	<i>Principe de la pulvérisation cathodique dc</i> . . . . .	41
II.2	<i>Principe de la pulvérisation cathodique rf</i> . . . . .	42
II.3	<i>Schéma d'une cathode magnétron</i> . . . . .	43

II.4	a) Principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford. $E_0$ correspond à l'énergie des particules incidentes avant la collision, $E_1$ est l'énergie des ions rétrodiffusés à la surface de la couche mince et $E_2$ correspond à l'énergie des ions rétrodiffusés après avoir parcouru l'épaisseur $x$ de la couche mince. b) Spectre RBS théorique d'une couche mince constituée d'un seul élément. . . . .	47
II.5	Diagramme d'énergie pour un échantillon en équilibre thermodynamique avec le spectromètre. . . . .	51
II.6	Schéma de la transition Auger. . . . .	52
II.7	Schéma d'une batterie pour tester les performances électrochimiques des couches minces en électrolyte liquide. . . . .	57
II.8	Evolution du potentiel en fonction du temps au cours d'un cycle galvanostatique. $r_i$ correspond à la chute ohmique, $P_1$ et $P_2$ sont respectivement la polarisation en fin de décharge et de charge. . . . .	58
II.9	Représentation schématique du processus d'homogénéisation qui se produit dans un grain du matériau hôte lors de la relaxation. . . . .	59
III.1	Schéma du dispositif de pulvérisation Plassys intégré dans une boîte à gants	62
III.2	Photographie de l'appareil de pulvérisation Plassys connecté à une boîte à gants	63
III.3	Spectres XPS du pic de coeur V2p obtenus après un décapage mécanique pour différentes couches minces de $V_2O_5$ déposées à différentes $p_{totale}$ (0.5, 1 et 2.5 Pa) a) en absence d'oxygène ou b) sous $p_{O_2} = 14\%$ . . . . .	67
III.4	Spectre Auger pour une couche mince de $V_2O_5$ déposée à $p_{totale} = 1$ Pa sous $p_{O_2} = 14\%$ . . . . .	69
III.5	Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle d'oxygène pour des couches minces déposées sous $p_{totale} = 1$ Pa. . . . .	70
III.6	Images MEB de différentes couches minces de $V_2O_5$ déposées sous $p_{totale} = 1$ Pa et a), b) en absence d'oxygène, c), d) sous $p_{O_2} = 14\%$ . . . . .	72
III.7	Images MEB de différentes couches minces de $V_2O_5$ déposées sous $p_{O_2} = 14\%$ et a) $p_{totale} = 0.5$ Pa, b) $p_{totale} = 2.5$ Pa. . . . .	73
III.8	Reconstitution d'une couche mince cristallisée d'une épaisseur de $2\ \mu m$ ( $p_{O_2} = 14\%$ , $p_{totale} = 1$ Pa), par imagerie 3D des électrons secondaires réalisée à l'aide d'un spectromètre Auger. . . . .	74

III.9	<i>Diffractionogrammes obtenus en géométrie <math>\theta/2\theta</math> pour des couches minces déposées sous <math>p_{totale} = 1 Pa</math> et sous différentes <math>p_{O_2}</math> : b) 10 %, c) 14 % et d) 18 %. Le diffractionogramme obtenu pour une poudre de <math>V_2O_5</math> est également donné pour comparaison (a).</i>	75
III.10	<i>Evolution de <math>\beta \cos \theta \backslash \lambda</math> en fonction de <math>\sin \theta \backslash \lambda</math> pour des couches minces déposées sous <math>p_{totale} = 1 Pa</math> avec <math>p_{O_2} = 14 \%</math>.</i>	78
III.11	<i>Evolution de <math>\beta \cos \theta \backslash \lambda</math> en fonction de <math>\sin \theta \backslash \lambda</math> pour des couches minces déposées sous <math>p_{totale} = 1 Pa</math> avec <math>p_{O_2} = 18 \%</math>.</i>	79
III.12	<i>Diffractionogramme des rayons X en incidence rasante pour une couche mince déposée en absence d'oxygène sous <math>p_{totale} = 1 Pa</math>.</i>	80
III.13	<i>Evolution des diffractionogrammes obtenus pour des couches minces de <math>V_2O_5</math> déposées sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math> et à différentes <math>p_{totale}</math> : a) 0.5 Pa, b) 1 Pa et c) 2.5 Pa.</i>	81
III.14	<i>Spectres Raman obtenus pour des couches minces déposées sous <math>p_{totale} = 1 Pa</math> et différentes <math>p_{O_2}</math> : b) 10 %, c) 14 % et d) 18 %. Le spectre obtenu pour une poudre de <math>V_2O_5</math> est également représenté (a).</i>	82
III.15	<i>Projection sur le plan <math>\langle 001 \rangle</math> de la structure de <math>V_2O_5</math>.</i>	83
III.16	<i>Résultats électrochimiques obtenus en cyclage galvanostatique pour différentes couches minces déposées en absence d'oxygène. a) Les deux premiers cycles galvanostatiques obtenus pour une couche mince déposée à 1 Pa. b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces élaborées sous différentes <math>p_{totale}</math> (0.5, 1, et 2.5 Pa).</i>	86
III.17	<i>Résultats électrochimiques obtenus en cyclage galvanostatique pour différentes couches minces déposées sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math>. a) Les deux premiers cycles galvanostatiques obtenus pour une couche mince déposée à 1 Pa. b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces élaborées à différentes <math>p_{totale}</math> (0.5, 1 et 2.5 Pa).</i>	88
III.18	<i>Comparaison de deux courbes de cyclage obtenues au premier cycle pour <math>V_2O_5</math> massif et une couche mince de <math>V_2O_5</math> cristallisé.</i>	90
III.19	<i>Evolution des diffractionogrammes obtenus pour des couches minces de <math>V_2O_5</math> cristallisé, déchargées à différents potentiels : a) matériau de départ, b) 3.2 V/Li, c) 2.3 V/Li, d) 1.9 V/Li et e) 1.5 V/Li.</i>	91

III.20	<i>Agrandissement de la zone angulaire comprise entre 17° et 21° correspondant à la raie la plus intense (001) pour des couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallisé (recuites pendant 10 heures à 500 °C sous oxygène), déchargées à différents potentiels : a) matériau de départ, b) 3.2 V/Li, c) 2.3 V/Li, d) 1.9 V/Li et e) 1.5 V/Li. . . . .</i>	93
III.21	<i>Premier cycle de décharge et charge pour une couche mince de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallisé. a) Voltamétrie cyclique avec une vitesse de balayage de 0.1 mV/s, b) Courbe dérivée du premier cycle en mode galvanostatique effectué sous une densité de courant de 20 µA/cm<sup>2</sup>. . . . .</i>	94
III.22	<i>Courbes de voltamétrie cyclique correspondant au 1<sup>er</sup>, 5<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> cycles pour une couche mince de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallisé (vitesse de balayage : 0.1 mV/s).</i>	95
III.23	<i>Valeurs de potentiel correspondant aux différentes couches minces (a) amorphes ou (b) cristallisées étudiées par spectroscopie XPS. . . . .</i>	97
III.24	<i>Evolution du pic de coeur V2p au cours du premier cycle de décharge et de charge pour des couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorphe, élaborées en absence d'oxygène et sous p<sub>totale</sub> = 1 Pa. . . . .</i>	98
III.25	<i>Evolution du pic de coeur V2p au cours du premier cycle de décharge et de charge pour des couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallisé, élaborées sous p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 14 % et p<sub>totale</sub> = 1 Pa. . . . .</i>	100
III.26	<i>Evolution du pic de coeur V2p au cours de la première décharge avant et après un décapage mécanique pour des couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallisé, élaborées sous p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 14 % et p<sub>totale</sub> = 1 Pa. . . . .</i>	101
III.27	<i>Evolution du pic de coeur V2p au cours du premier cycle de décharge et de charge pour des couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorphe, élaborées en absence d'oxygène et sous p<sub>totale</sub> = 1 Pa ou p<sub>totale</sub> = 2.5 Pa. . . . .</i>	104
III.28	<i>Evolution du pic de coeur V2p au cours du premier cycle de décharge et de charge pour V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> massif et une couche mince cristallisée, déposée sous p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 14 % et p<sub>totale</sub> = 1 Pa. . . . .</i>	106
III.29	<i>Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces obtenues à p<sub>totale</sub> = 1 Pa et sous p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0 % ou p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 14 %. . . . .</i>	107
III.30	<i>Evolution des spectres XPS en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour une couche mince amorphe, élaborée en absence d'oxygène et sous p<sub>totale</sub> = 1 Pa. . . . .</i>	108

III.31	<i>Evolution des spectres XPS en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour une couche mince cristallisée déposée sous <math>p_{O_2} = 14\%</math> et <math>p_{totale} = 1 Pa</math>.</i>	109
III.32	<i>Evolution des spectres XPS en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour une couche mince amorphe élaborée en absence d'oxygène et sous <math>p_{totale} = 2.5 Pa</math>.</i>	111
III.33	<i>Evolution des spectres XPS en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour des couches minces de <math>V_2O_5</math> cristallisé, déposées sous <math>p_{O_2} = 14\%</math> et <math>p_{totale} = 0.5 Pa</math> ou <math>2.5 Pa</math>.</i>	112
III.34	<i>Pourcentages atomiques relatifs pour le pic de coeur V2p obtenus au premier cycle avant décapage mécanique pour des couches minces amorphes ou cristallisées.</i>	114
III.35	<i>Explication schématique de la mise en évidence par XPS de la formation d'une couche interfaciale entre la couche mince d'électrode positive et l'électrolyte liquide.</i>	115
III.36	<i>Evolution du pic de coeur O1s avant décapage mécanique pour le premier cycle de décharge et charge pour une couche mince amorphe et une couche mince cristallisée.</i>	116
III.37	<i>Evolution du pic de coeur C1s avant décapage mécanique au cours du premier cycle pour une couche mince amorphe et une couche mince cristallisée.</i>	118
III.38	<i>Courbes de cyclage (50 cycles ainsi que les deux premiers cycles) obtenues pour des couches minces amorphes, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel : a) et d) [3.7 - 1.5 V/Li], b) et e) [3.7 - 1.9 V/Li] et c) et f) [3.7 - 2.3 V/Li].</i>	123
III.39	<i>Evolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles obtenue pour des couches minces amorphes, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel : [3.7 - 1.5 V/Li], [3.7 - 1.9 V/Li] et [3.7 - 2.3 V/Li].</i>	125
III.40	<i>Courbes de cyclage (50 cycles ainsi que les deux premiers cycles) obtenues pour des couches minces cristallisées, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel : a) et d) [3.7 - 1.5 V/Li], b) et e) [3.7 - 1.9 V/Li] et c) et f) [3.7 - 2.3 V/Li].</i>	126



III.41	<i>Evolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles obtenue pour des couches minces cristallisées, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel : [3.7 - 1.5 V/Li],[3.7 - 1.9 V/Li] et [3.7 - 2.3 V/Li]. . . . .</i>	128
III.42	<i>Courbes de cyclage obtenues pour des couches minces amorphes, cyclées dans des bornes de potentiel de [3.7 - 1.5 V/Li] en utilisant différentes densités de courant : a) et d) 50 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>, b) et e) 200 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math> et c) et f) 1000 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>. 129</i>	129
III.43	<i>Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces amorphes, cyclées dans des bornes de potentiel de [3.7 - 1.5 V/Li] en utilisant différentes densités de courant (15 à 1000 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>). . . . .</i>	130
III.44	<i>Courbes de cyclage obtenues pour des couches minces cristallisées (avec numérotation des différents plateaux observés), cyclées dans des bornes de potentiel de [3.7 - 1.5 V/Li] en utilisant différentes densités de courant : a) et d) 30 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>, b) et e) 200 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math> et c) et f) 1000 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>. . . . .</i>	131
III.45	<i>Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces cristallisées, cyclées dans des bornes de potentiel de [3.7 - 1.5 V/Li] en utilisant différentes densités de courant (de 15 à 1000 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>). . . . .</i>	132
III.46	<i>Couches minces de <math>\text{V}_2\text{O}_5</math> amorphe cyclées en utilisant différentes densités de courant au cours du cyclage. a) Courbe de cyclage (30 cycles à 200 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math> puis 30 cycles à 30 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>), b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles obtenue pour un changement simple de la densité de courant, c) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles (cycles effectués alternativement à 30 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math> et 200 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>). . . . .</i>	133
III.47	<i>Couches minces de <math>\text{V}_2\text{O}_5</math> cristallisé cyclées en utilisant différentes densités de courant au cours du cyclage. a) Courbe de cyclage (30 cycles à 200 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math> puis 30 cycles à 30 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>), b) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles obtenue pour un changement simple de la densité de courant, c) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles (cycles effectués alternativement à 30 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math> et 200 <math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>). . . . .</i>	135
III.48	<i>Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces amorphes, cyclées entre 3.7 et 1.5 V/Li avec différents temps de relaxation (5 s, 2 h et 5 h). . . . .</i>	136

III.49	<i>Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des couches minces amorphes, cyclées entre 3.7 et 1.5 V/Li avec différents temps de relaxation (5 s, 2 h et 5 h).</i> . . . . .	136
III.50	<i>Evolution du pic de coeur V2p au cours du premier cycle après décapage pour des couches minces cristallisées dans deux électrolytes différents : LiAsF<sub>6</sub> et LiPF<sub>6</sub>.</i> . . . . .	137
III.51	<i>Schéma de l'influence des processus d'oxydo-réduction et/ou de la couche de passivation sur la capacité des couches minces amorphes et cristallisées.</i> . .	141
IV.1	<i>Schéma de l'enceinte de co-pulvérisation.</i> . . . . .	146
IV.2	<i>Photographie de l'appareil de co-pulvérisation HEF utilisé pour le dépôt des couches minces dopées.</i> . . . . .	146
IV.3	<i>Schéma représentant la « zone d'homogénéité » pour les dépôts préparés par co-pulvérisation.</i> . . . . .	147
IV.4	<i>Spectres RBS obtenus pour deux couches minces de Ag<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposées sous p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 14 % et avec différentes P<sub>cibleAg</sub> : a) 4 W, b) 5 W et leurs simulations (traits continus).</i> . . . . .	151
IV.5	<i>Spectres XPS du pic de coeur V2p obtenus après un décapage mécanique pour des couches minces de Ag<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposées avec différentes P<sub>cibleAg</sub> a) en absence d'oxygène, b) sous p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 14 %. Les spectres obtenus pour des couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur sont donnés pour comparaison.</i> . . . . .	152
IV.6	<i>Spectres XPS du pic de coeur Ag3d obtenus après un décapage mécanique pour différentes couches minces de Ag<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposées avec différentes P<sub>cibleAg</sub> a) en absence d'oxygène, b) sous p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 14 %.</i> . . . . .	152
IV.7	<i>Images MEB de différentes couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur ou dopé à l'argent, déposées en absence d'oxygène et avec différentes P<sub>cibleAg</sub> : a) couche mince de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur, b) 3 W, c) 4 W et d) 5 W.</i> . . . . .	155
IV.8	<i>Images MEB de différentes couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur ou dopé à l'argent, déposées sous p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 14 % et avec différentes P<sub>cibleAg</sub> : a) couche mince de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur, b) 3 W, c) 4 W et d) 5 W.</i> . . . . .	156
IV.9	<i>Diffractogrammes obtenus en géométrie θ/2θ pour des couches minces de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur ou dopé à l'argent, déposées en absence d'oxygène et avec différentes P<sub>cibleAg</sub> : a) couche mince de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur, b) 3 W, c) 4 W et d) 5 W.</i> . . . . .	157

IV.10	<i>Diffractogrammes obtenus en géométrie <math>\theta/2\theta</math> pour des couches minces de <math>V_2O_5</math> pur ou dopé à l'argent, déposées sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math> et avec différentes <math>P_{cibleAg}</math> : a) 5 W, b) 4 W, c) 3 W et d) couche mince de <math>V_2O_5</math> pur. . . . .</i>	158
IV.11	<i>Evolution de la conductivité électronique en fonction de l'inverse de la température pour différentes couches minces de <math>V_2O_5</math> pur (amorphe ou cristallisé) et dopé (<math>Ag_{0.32}V_2O_{4.6}</math> et <math>Ag_{0.26}V_2O_5</math>). . . . .</i>	159
IV.12	<i>Courbes de cyclage (deux premiers cycles) obtenues pour une couche mince <math>Ag_{0.32}V_2O_{4.6}</math> et une couche mince de <math>V_2O_5</math> amorphe, les deux déposées en absence d'oxygène. . . . .</i>	161
IV.13	<i>Capacités en décharge obtenues pour différentes couches minces de <math>V_2O_5</math> pur ou dopé, déposées en absence d'oxygène (<math>V_2O_5</math> amorphe et <math>Ag_{0.32}V_2O_{4.6}</math>) ou sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math> (<math>V_2O_5</math> cristallisé ou <math>Ag_{0.26}V_2O_5</math>). . . . .</i>	162
IV.14	<i>Courbes de cyclage (deux premiers cycles) obtenues pour une couche mince <math>Ag_{0.26}V_2O_5</math> et une couche mince de <math>V_2O_5</math> cristallisé, les deux déposées sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math>. . . . .</i>	162
IV.15	<i>Evolution du pic de coeur V2p en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour des couches minces <math>Ag_{0.32}V_2O_{4.6}</math> (<math>p_{O_2} = 0 \%</math>) et <math>Ag_{0.26}V_2O_5</math> (<math>p_{O_2} = 14 \%</math>). . . . .</i>	164
IV.16	<i>Evolution du pic de coeur Ag3d en fonction du nombre de cycles (décharge et charge), obtenue pour des couches minces <math>Ag_{0.32}V_2O_{4.6}</math> (<math>p_{O_2} = 0 \%</math>) et <math>Ag_{0.26}V_2O_5</math> (<math>p_{O_2} = 14 \%</math>). . . . .</i>	165
IV.17	<i>Images MEB de deux couches minces déposées en absence d'oxygène : a) couche mince de <math>V_2O_5</math> amorphe, b) couche mince <math>Fe_{0.21}V_2O_{5.8}</math> (<math>P_{cibleFe_2O_3} = 15 W</math>). . . . .</i>	170
IV.18	<i>Images MEB de différentes couches minces de <math>V_2O_5</math> pur ou dopé à l'argent, déposées sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math> et avec différentes <math>P_{cibleFe_2O_3}</math> : a) couche mince de <math>V_2O_5</math> cristallisé, b) 12 W, c) 15 W et d) 20 W. . . . .</i>	171
IV.19	<i>Evolution des diffractogrammes de rayons X obtenue pour différentes couches minces de <math>V_2O_5</math> pur ou dopé au fer, déposées sous <math>p_{O_2} = 0 \%</math> et avec différentes <math>P_{cibleFe_2O_3}</math> : a) couche mince de <math>V_2O_5</math> amorphe, b) 12 W c) 15 W. . . . .</i>	172
IV.20	<i>Evolution des diffractogrammes de rayons X obtenue pour différentes couches minces de <math>V_2O_5</math> pur ou dopé au fer, déposées sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math> et avec différentes <math>P_{cibleFe_2O_3}</math> : a) couche mince de <math>V_2O_5</math> cristallisé, b) 12 W, c) 15 W, d) 20 W. . . . .</i>	173

---

<i>IV.21 Courbes de cyclage (deux premiers cycles) obtenues pour une couche mince <math>Fe_{0.05}V_2O_5</math> et une couche mince de <math>V_2O_5</math> amorphe, les deux déposées en absence d'oxygène. . . . .</i>	<i>174</i>
<i>IV.22 Capacités en décharge obtenues pour différentes couches minces de <math>V_2O_5</math> pur ou dopé au fer, déposées en absence d'oxygène ou sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math>. . . . .</i>	<i>175</i>
<i>IV.23 Courbes de cyclage (deux premiers cycles) obtenues pour des couches minces <math>Fe_{0.04}V_2O_{5.6}</math> (a) et <math>Fe_{0.19}V_2O_6</math> (b), les deux étant déposées sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math>. La courbe de décharge obtenue pour une couche mince de <math>V_2O_5</math> cristallisé est donnée pour comparaison. . . . .</i>	<i>176</i>



II.1	<i>Récapitulatif des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail ainsi que des informations obtenues et des substrats utilisés . . . . .</i>	45
II.2	<i>Résumé des paramètres des multiplets . . . . .</i>	53
II.3	<i>Energies de liaison [eV] et largeurs à mi-hauteur des différents composés de référence pour le vanadium. . . . .</i>	55
II.4	<i>Energies de liaison [eV] et largeurs à mi-hauteur des différents composés de référence pour l'argent. . . . .</i>	55
III.1	<i>Récapitulatif des conditions de dépôts utilisées pour la synthèse des couches minces de <math>V_2O_5</math> pur . . . . .</i>	65
III.2	<i>Composition chimique des couches minces de <math>V_2O_5</math> pur élaborées sous différentes <math>p_{O_2}</math> et <math>p_{totale}</math>. . . . .</i>	66
III.3	<i>Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur <math>V2p_{3/2}</math> de différentes couches minces de <math>V_2O_5</math> déposées à différentes <math>p_{totale}</math> (0.5, 1 et 2.5 Pa) et en absence d'oxygène ou sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math>. . . . .</i>	68
III.4	<i>Récapitulatif des positions des maxima des raies <math>2\theta_{Cu}</math>, des indices (hkl) et des distances interréticulaires correspondantes obtenus pour deux couches minces déposées sous <math>p_{totale} = 1 Pa</math> avec <math>p_{O_2} = 14 \%</math> et <math>p_{O_2} = 18 \%</math>. . . . .</i>	76
III.5	<i>Récapitulatif des indices (00l) et (h00), des largeurs à mi-hauteur observées B, des largeurs propres intrinsèques <math>\beta</math> et des positions des maxima des raies <math>\theta_{Cu}</math> obtenus pour des couches minces déposées sous <math>p_{totale} = 1 Pa</math> avec <math>p_{O_2} = 14 \%</math>. . . . .</i>	77

III.6	<i>Récapitulatif des indices (00l) et (h00), des largeurs à mi-hauteur observées B, des largeurs propres intrinsèques <math>\beta</math> et des positions des maxima des raies <math>\theta_{Cu}</math> obtenus pour des couches minces déposées sous <math>p_{totale} = 1 Pa</math> avec <math>p_{O_2} = 18 \%</math>.</i>	79
III.7	<i>Récapitulatif des positions des maxima <math>2\theta_{Cu}</math> des raies (h00) et (00l) ainsi que des paramètres de maille a et c pour des couches minces de <math>V_2O_5</math> cristallisé (sans traitement thermique), déchargées à différents potentiels.</i>	92
III.8	<i>Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur <math>V2p_{3/2}</math> au cours du premier cycle galvanostatique de différentes couches minces de <math>V_2O_5</math> amorphe et cristallisé, déposées en absence d'oxygène ou sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math> avec <math>p_{totale} = 1 Pa</math>.</i>	99
III.9	<i>Pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur <math>V2p_{3/2}</math> avant et après le décapage mécanique au cours de la première décharge pour des couches minces de <math>V_2O_5</math> cristallisé, élaborées sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math> et <math>p_{totale} = 1 Pa</math>.</i>	102
III.10	<i>Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur <math>V2p_{3/2}</math> au cours du premier cycle galvanostatique de différentes couches minces de <math>V_2O_5</math> amorphe, déposées en absence d'oxygène et sous <math>p_{totale} = 1 Pa</math> ou <math>p_{totale} = 2.5 Pa</math>.</i>	105
III.11	<i>Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur <math>V2p_{3/2}</math> au cours du cyclage (1<sup>er</sup>, 10<sup>ème</sup> et 30<sup>ème</sup> cycle) pour des couches minces de <math>V_2O_5</math> cristallisé, déposées sous <math>p_{O_2} = 14 \%</math> et <math>p_{totale} = 0.5, 1</math> ou <math>2.5 Pa</math>.</i>	113
III.12	<i>Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus pour le pic de coeur C1s au cours du premier cycle pour des couches minces amorphes ou cristallisées.</i>	120
III.13	<i>Teneurs en lithium inséré et irréversiblement piégé dans le matériau pour des couches minces amorphes, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel.</i>	124
III.14	<i>Teneurs en lithium inséré et irréversiblement piégé dans le matériau pour des couches minces cristallisées, cyclées dans différentes fenêtres de potentiel.</i>	127

---

III.15	<i>Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur <math>V2p_{3/2}</math> pour des couches minces de <math>V_2O_5</math> cristallisé, cyclées en utilisant <math>LiAsF_6</math> ou <math>LiPF_6</math> comme électrolyte liquide. . . . .</i>	138
IV.1	<i>Récapitulatif des conditions de dépôt utilisées pour la synthèse des couches minces de <math>V_2O_5</math> dopé à l'argent . . . . .</i>	149
IV.2	<i>Composition chimique des couches minces de <math>V_2O_5</math> dopé à l'argent, élaborées sous différentes <math>p_{O_2}</math> et avec différentes <math>P_{cibleAg}</math>. . . . .</i>	150
IV.3	<i>Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour les pics de coeur <math>V2p_{3/2}</math> et <math>Ag3d_{5/2}</math> de différentes couches minces de <math>V_2O_5</math> pur ou dopé à l'argent, déposées en absence d'oxygène ou sous <math>p_{O_2} = 14\%</math>. . . . .</i>	154
IV.4	<i>Energies d'activation ainsi que les valeurs de conductivité électronique extrapolée à 25 °C pour différentes couches minces de <math>V_2O_5</math> pur ou dopé à l'argent. . . . .</i>	160
IV.5	<i>Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur <math>V2p_{3/2}</math> au cours du cyclage (<math>1^{er}</math> et <math>10^{ème}</math> cycle) pour des couches minces <math>Ag_{0.32}V_2O_{4.6}</math> et <math>Ag_{0.26}V_2O_5</math>. . . . .</i>	166
IV.6	<i>Energies de liaison [eV], largeurs à mi-hauteur [eV] et pourcentages atomiques relatifs obtenus par XPS pour le pic de coeur <math>Ag3d_{5/2}</math> au cours du cyclage (<math>1^{er}</math> et <math>10^{ème}</math> cycle) pour des couches minces <math>Ag_{0.26}V_2O_5</math>. . . . .</i>	167
IV.7	<i>Récapitulatif des conditions de dépôt utilisées pour la synthèse des couches minces de <math>V_2O_5</math> dopé au fer . . . . .</i>	169
IV.8	<i>Composition chimique des couches minces de <math>V_2O_5</math> dopé au fer, élaborées sous différentes <math>p_{O_2}</math> et avec différentes <math>P_{cibleFe_2O_3}</math>. Ces compositions ayant été déterminées par RBS, la teneur en oxygène est surestimée. . . . .</i>	170





- [1] *J. P. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, G. Meunier et P. Vinatier*, *Technique de l'Ingénieur D3*, 1998, **342**, p. 1.
- [2] *K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi et T. Kudo*, *Solid State Ionics*, 1983, **2**, p. 1445.
- [3] *G. Meunier, R. Dormoy et A. Levasseur*, CNRS Patent WO 9005387, 1988.
- [4] *M. M. Thackeray*, *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, **142**, p. 2558.
- [5] *J. M. Tarascon et D. Guyomard*, *Electrochimica Acta*, 1993, **38**, p. 1221.
- [6] *F. Coustier, S. Passerini et W. H. Smyrl*, *Solid State Ionics*, 1997, **100**, p. 247.
- [7] *S. Maingot, P. Deniard, N. Baffier, J. P. Pereira-Ramos, A. Kahn-Harari, R. Brec et P. Willmann*, *Journal of Power Sources*, 1995, **54**, p. 342.
- [8] *F. Coustier, G. Jarero, S. Passerini et W. H. Smyrl*, *Journal of Power Sources*, 1999, **83**, p. 9.
- [9] *P. Soudan, J. P. Pereira Ramos, J. Farcy, G. Gregoire et N. Baffier*, *Solid State Ionics*, 2000, **135**, p. 291.
- [10] *M. S. Whittingham*, *Science*, 1976, **192**, p. 1226.
- [11] *K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman et J. B. Goodenough*, *Materials Research Bulletin*, 1980, **15**, p. 783.
- [12] *J. M. Tarascon et M. Armand*, *Nature*, 2001, **414**, p. 359.
- [13] *M. S. Whittingham*, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, p. 4271.
- [14] *D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo et J. N. Carides*, *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, **126**, p. 497.

- [15] *T. Schmitt, A. Augustsson, L. C. Duda, J. Nordgren, J. Howing et T. Gustafsson*, Journal of Applied Physics, 2004, **95**, p. 6444.
- [16] *M. Dubarry, J. Gaubicher, D. Guyomard, O. Durupthy, N. Steunou, J. Livage, N. Dupre et C. P. Grey*, Chemistry of Materials, 2005, **17**, p. 2276.
- [17] *M. Dubarry, J. Gaubicher, D. Guyomard, N. Steunou et J. Livage*, Chemistry of Materials, 2004, **16**, p. 4867.
- [18] *C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Menetrier et J. P. Doumerc*, Solid State Ionics, 1994, **69**, p. 257.
- [19] *J.-M. Savariault, E. Deramond, J. Galy, T. Mongrelet et J. Hirschinger*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1994, **244**, p. 367.
- [20] *J. Livage*, Solid State Ionics, 1996, **86-88**, p. 935.
- [21] *D. Guyomard*, Energy Storage Systems for Electronics, 2000, **1**, p. 253.
- [22] *M. Menetrier, I. Saadoune, S. Levasseur et C. Delmas*, Journal of Materials Chemistry, 1999, **9**, p. 1135.
- [23] *H. Abe, K. Zaghib, K. Tatsumi et S. Higuchi*, Journal of Power Sources, 1995, **54**, p. 236.
- [24] *R. Gover, R. Kanno, B. Mitchell, A. Hirano et Y. Kawamoto*, Journal of Power Sources, 2000, **90**, p. 82.
- [25] *N. Yabuuchi et T. Ohzuku*, Journal of Power Sources, 2003, **121**, p. 171.
- [26] *G. Li, H. Ikuta, T. Uchido et M. Wakihara*, Journal of the Electrochemical Society, 1996, **143**, p. 178.
- [27] *K. Du, J. Xie, J. Wang et H. Zhang*, Journal of Power Sources, 2003, **121**, p. 130.
- [28] *G. T. K. Fey, J. R. Dahn, M. J. Zhang et W. Li*, Journal of Power Sources, 1997, **68**, p. 549.
- [29] *A. K. Padhi, K. S. Naniundaswamy et J. B. Goodenough*, Journal of the Electrochemical Society, 1997, **144**, p. 1188.
- [30] *N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier et M. Armand*, Journal of Power Sources, 2001, **97-98**, p. 503.
- [31] *M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr et P. Novak*, Advanced Materials, 1998, **10**, p. 724.

- [32] W. J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens et R. A. Huggins, *Journal of Power Sources*, 1999, **82**, p. 237.
- [33] H. J. Bang, S. Kim et J. Prakash, *Journal of Power Sources*, 2001, **92**, p. 45.
- [34] Y. Hamon, T. Brousse, F. Jousse, P. Topart, P. Buvat et D. M. Schleich, *Journal of Power Sources*, 2001, **98**, p. 185.
- [35] J. O. Besenhard, P. Komenda, A. Paxinos, E. Wudy et M. Josowicz, *Solid State Ionics*, 1986, **2**, p. 823.
- [36] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa et T. Miyasaka, *Science*, 1997, **276**, p. 1395.
- [37] J. Chowvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, B. Simon et P. Biensan, *Journal of Power Sources*, 1999, **82**, p. 277.
- [38] I. A. Courtney et J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**, p. 2045.
- [39] H. Huang, E. M. Kelder et J. Schoonman, *Journal of Power Sources*, 1999, **82**, p. 362.
- [40] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont et J. M. Tarascon, *Nature*, 2000, **407**, p. 496.
- [41] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont et J. M. Tarascon, *Journal of Power Sources*, 2001, **98**, p. 235.
- [42] I. Exnar, L. Kavan, S. Y. Huang et M. Gratzel, *Journal of Power Sources*, 1997, **68**, p. 720.
- [43] Y. Liu, K. Horikawa, M. Fujiyoshi, T. Matsumura, N. Imanishi et Y. Takeda, *Solid State Ionics*, 2004, **172**, p. 69.
- [44] S. Sarciaux, A. Le Gal La Salle, D. Guyomard et Y. Piffard, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1998, **311**, p. 63.
- [45] D. Guyomard, C. Sigala, A. Le-Gal-La-Salle et Y. Piffard, *Journal of Power Sources*, 1997, **68**, p. 692.
- [46] Y. Piffard, F. Leroux, D. Guyomard, J. L. Mansot et M. Tournoux, *Journal of Power Sources*, 1997, **68**, p. 698.
- [47] S. Denis, E. Baudrin, F. Orsini, G. Ouvrard, M. Touboul et J. M. Tarascon, *Journal of Power Sources*, 1999, **82**, p. 79.

- [48] *N. Munichandraiah, L. G. Scanlon et R. A. Marsh*, Journal of Power Sources, 1998, **72**, p. 203.
- [49] *D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen et H. Teller*, Solid State Ionics, 2002, **148**, p. 405.
- [50] *K. Xu*, Chemical Reviews, 2004, **104**, p. 4303.
- [51] *R. Oesten, U. Heider et M. Schmidt*, Solid State Ionics, 2002, **148**, p. 391.
- [52] *J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison et H. S. White*, Chemical Reviews, 2004, **104**, p. 4463.
- [53] *G. Meunier, R. Dormoy et A. Levasseur*, Materials Science and Engineering B, 1989, **3**, p. 19.
- [54] *M. Martin et F. Faverjon*, Thin Solid Films, 2001, **398**, p. 572.
- [55] *J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda et C. D. Evans*, Solid State Ionics, 2000, **135**, p. 33.
- [56] *N. J. Dudney*, Materials Science and Engineering B, 2005, **116**, p. 245.
- [57] *F. M. Alamgir, E. Strauss, M. denBoer, S. Greenbaum, J. F. Whitacre, C. C. Kao et S. Neih*, Journal of the Electrochemical Society, 2005, **152**, p. A845.
- [58] *J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, Yu Xiaohua et R. A. Zuhr*, Journal of Power Sources, 1995, **54**, p. 58.
- [59] *S. H. Lee, P. Liu et C. E. Tracy*, Electrochemical and Solid State Letters, 2003, **6**, p. A275.
- [60] *F. Sauvage, E. Baudrin, M. Morcrette et J. M. Tarascon*, Electrochemical and Solid State Letters, 2004, **7**, p. A15.
- [61] *W. C. West, J. F. Whitacre et B. V. Ratnakumar*, Journal of the Electrochemical Society, 2003, **150**, p. A1660.
- [62] *W. H. Lee, H. C. Son, H. S. Moon, Y. I. Kim, S. H. Sung, J. Y. Kim, J. G. Lee et J. W. Park*, Journal of Power Sources, 2000, **89**, p. 102.
- [63] *S. C. Nam, Y. S. Yoon, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Chun et K. S. Yun*, Electrochemistry Communications, 2001, **3**, p. 6.
- [64] *N. Kuwata, J. Kawamura, K. Toribami, T. Hattori et N. Sata*, Electrochemistry Communications, 2004, **6**, p. 417.

- [65] *M. V. Reddy, C. Wannek, B. Pecquenard, P. Vinatier et A. Levasseur*, *Journal of Power Sources*, 2003, **119**, p. 101.
- [66] *S. J. Lee, H. K. Baik et S. M. Lee*, *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**, p. 32.
- [67] *T. D. Hatchard, J. M. Topples, M. D. Fleischauer et J. R. Dahn*, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2003, **6**, p. A129.
- [68] *J. B. Kim, H. Y. Lee, K. S. Lee, S. H. Lim et S. M. Lee*, *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**, p. 544.
- [69] *S. W. Song, K. A. Striebel, X. Y. Song et E. J. Cairns*, *Journal of Power Sources*, 2003, **119**, p. 110.
- [70] *S. J. Lee, H. Y. Lee, H. K. Baik et S. M. Lee*, *Journal of Power Sources*, 2003, **119**, p. 113.
- [71] *Y. L. Kim, H. Y. Lee, S. W. Jang, S. H. Lim, S. J. Lee, H. K. Baik, Y. S. Yoon et S. M. Lee*, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, p. 2593.
- [72] *R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto et M. Irie*, *Solid State Ionics*, 2000, **130**, p. 97.
- [73] *J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck et J. D. Robertson*, *Journal of Power Sources*, 1993, **43**, p. 103.
- [74] *K. H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur et H. J. Sohn*, *Solid State Ionics*, 2003, **160**, p. 51.
- [75] *K. H. Joo, H. J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard et A. Levasseur*, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004, **7**, p. A256.
- [76] *M. H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P. E. Petit et G. Ouvrard*, *Thin Solid Films*, 2005, **484**, p. 113.
- [77] *M. H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P. E. Petit et G. Ouvrard*, *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, **152**, p. A141.
- [78] *G. Nagasubramanian et D. H. Doughty*, *Journal of Power Sources*, 2004, **136**, p. 395.
- [79] *R. W. Hart, H. S. White, B. Dunn et D. R. Rolison*, *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**, p. 120.
- [80] *C. L. Wang, L. Taherabadi, G. Y. Jia, M. Madou, Y. T. Yeh et B. Dunn*, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004, **7**, p. A435.

- [81] *M. Nathan, E. Peled, D. Golodnitsky et V. Yufit*, Patent WO2004036668, 2004.
- [82] *M. Nathan, E. Peled et D. Golodnitsky*, Patent WO2005036711, 2005.
- [83] *R. Enjalbert et J. Galy*, *Acta Crystallographica C*, 1986, **11**, p. 1467.
- [84] *R. Vogel et G Tamman*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1908, **58**, p. 73.
- [85] *J. Livage*, *Chemistry of Materials*, 1991, **3**, p. 578.
- [86] *J. Farcy, S. Maingot, P. Soudan, J. P. Pereira-Ramos et N. Baffier*, *Solid State Ionics*, 1997, **99**, p. 61.
- [87] *S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier et R. Messina*, *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, **137**, p. 1042.
- [88] *D. B. Le, S. Passerini, J. H. Guo, J. Ressler, B. B. Owens et W. H. Smyrls*, *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, **143**, p. 2099.
- [89] *B. B. Owens, S. Passerini et W. H. Smyrl*, *Electrochimica Acta*, 1999, **45**, p. 215.
- [90] *H. K. Kim, T. Y. Seong et Y. S. Yoon*, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2003, **21**, p. 754.
- [91] *N. Kumagai, S. Komaba, O. Nakano, M. Baba, H. Groult et D. Devilliers*, *Electrochemistry*, 2004, **72**, p. 261.
- [92] *S. Koike, T. Fujieda, T. Sakai et S. Higuchi*, *Journal of Power Sources*, 1999, **82**, p. 581.
- [93] *L. Ottaviano, A. Pennisi, F. Simone et A. M. Salvi*, *Optical Materials*, 2004, **27**, p. 307.
- [94] *M. Benmoussa, A. Outzourhit, A. Bennouna et E. L. Ameziane*, *Thin Solid Films*, 2002, **405**, p. 11.
- [95] *M. G. Krishna, Y. Debauge et A. K. Bhattacharya*, *Thin Solid Films*, 1998, **312**, p. 116.
- [96] *M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna et E. L. Ameziane*, *Thin Solid Films*, 1995, **265**, p. 22.
- [97] *Y. J. Park, K. S. Ryu, N. G. Park, Y. S. Hong et S. H. Chang*, *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, **149**, p. A597.
- [98] *H. Miyazaki, M. Kamei et I. Yasui*, *Thin Solid Films*, 1999, **344**, p. 168.

- [99] Y. S. Yoon, J. S. Kim et S. H. Choi, *Thin Solid Films*, 2004, **460**, p. 41.
- [100] X. J. Wang, H. D. Li, Y. J. Fei, X. Wang, Y. Y. Xiong, Y. X. Nie et K. A. Feng, *Applied Surface Science*, 2001, **177**, p. 8.
- [101] Y. J. Park, N. G. Park, K. S. Ryu, S. H. Chang, S. C. Park, S. N. Yoon et D. K. Kim, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2001, **22**, p. 1015.
- [102] K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup et F. W. Poulsen, *Solid State Ionics*, 1992, **57**, p. 41.
- [103] H. Poelman, H. Tomaszewski, D. Poelman, L. Fiermans, R. De Gryse, M. F. Reyniers et G. B. Marin, *Surface and Interface Analysis*, 2002, **34**, p. 724.
- [104] H. Miyazaki, H. Sakamura, M. Kamei et I. Yasui, *Solid State Ionics*, 1999, **122**, p. 223.
- [105] J. M. McGraw, J. D. Perkins, J. G. Zhang, P. Liu, P. A. Parilla, J. Turner, D. L. Schulz, C. J. Curtis et D. S. Ginley, *Solid State Ionics*, 1998, **115**, p. 407.
- [106] J. M. McGraw, J. D. Perkins, F. Hasoon, P. A. Parilla, C. Warm Singh, D. S. Ginley, E. Mateeva et D. W. Readey, *Journal of Materials Research*, 2000, **15**, p. 2249.
- [107] J. G. Zhang, J. M. McGraw, J. Turner et D. Ginley, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**, p. 1630.
- [108] G. J. Fang, Z. L. Liu, Y. Q. Wang, H. H. Liu et K. L. Yao, *Journal of Physics D*, 2000, **33**, p. 3018.
- [109] G. J. Fang, K. L. Yao et Z. L. Liu, *Thin Solid Films*, 2001, **394**, p. 64.
- [110] G. J. Fang, Z. L. Liu, Y. Wang, Y. H. Liu et K. L. Yao, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2001, **19**, p. 887.
- [111] C. Ramana, R. J. Smith, O. M. Hussain et C. M. Julien, *Materials Science and Engineering B*, 2004, **111**, p. 218.
- [112] R. T. R. Kumar, B. Karunakaran, V. S. Kumar, Y. L. Jeyachandran, D. Mangalaraj et S. K. Narayandass, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2003, **6**, p. 543.
- [113] R. T. R. Kumar, B. Karunakaran, S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa K. Narayandass et R. Kesavamoorthy, *Materials Letters*, 2003, **57**, p. 3820.
- [114] C. V. Ramana, O. M. Hussain, B. Srinivasulu-Naidu, C. Julien et M. Balkanski, *Materials Science and Engineering B*, 1998, **6**, p. 32.



- [115] C. V. Ramana, O. M. Hussain, B. Srinivasulu-Naidu et P. J. Reddy, *Thin Solid Films*, 1997, **305**, p. 219.
- [116] C. Julien, J. P. Guesdon, A. Gorenstein, A. Khelfa et I. Ivanov, *Journal of Materials Science Letters*, 1995, **14**, p. 934.
- [117] C. Julien, I. Ivanov et A. Gorenstein, *Materials Science and Engineering B*, 1995, **33**, p. 168.
- [118] Z. S. Guan, J. N. Yao, Y. A. Yang et B. H. Loo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, **443**, p. 175.
- [119] A. Mantoux, H. Groult, E. Balnois, P. Doppelt et L. Gueroudji, *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**, p. A368.
- [120] A. Singhal, G. Skandan, G. Amatucci, F. Badway, N. Ye, A. Manthiram, H. Ye et J. J. Xu, *Journal of Power Sources*, 2004, **129**, p. 38.
- [121] P. Liu, S. H. Lee, C. E. Tracy et J. A. Turner, *Journal of Power Sources*, 2003, **119**, p. 305.
- [122] P. Liu, Guang Zhang Ji, J. A. Turner, C. Edwin-Tracy, D. K. Benson et R. N. Bhattacharya, *Solid State Ionics*, 1998, **111**, p. 145.
- [123] D. Barreca, L. Armelao, F. Caccavale, V. Di Noto, A. Gregori, G. A. Rizzi et E. Tondello, *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, p. 98.
- [124] H. Watanabe, K. Itoh et O. Matsumoto, *Thin Solid Films*, 2001, **386**, p. 281.
- [125] T. D. Manning, I. P. Parkin, R. J. H. Clark, D. Sheel, M. E. Pemble et D. Vernadou, *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12**, p. 2936.
- [126] H. Y. Park et W.H. Smyrl, *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, **141**, p. L25.
- [127] M. P. Vinod et D. Bahnemann, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2002, **6**, p. 498.
- [128] K. N. Jung, S. I. Pyun et J. W. Lee, *Electrochimica Acta*, 2004, **49**, p. 4371.
- [129] W. Chen, M. Z. Ke, Q. Xu, Q. Y. Zhu, L. Q. Mai et L. Li, *Journal of Materials Science and Technology*, 2004, **20**, p. 365.
- [130] A. Hardy, J. Galy, A. Casalot et M. Pouchard, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1965, page 1056.

- [131] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen et S. Skaarup, *Solid State Ionics*, 1995, **76**, p. 15.
- [132] C. Delmas, S. Brethes et M. Menetrier, *Journal of Power Sources*, 1991, **34**, p. 113.
- [133] M. S. Whittingham, *Journal of the Electrochemical Society*, 1976, **123**, p. 315.
- [134] D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo et J. V. Waszczak, *Inorganic Chemistry*, 1979, **18**, p. 2800.
- [135] P. G. Dickens, R. Frech, A. T. Hight et M. F. Pye, *Materials Research Bulletin*, 1979, **14**, p. 1295.
- [136] C. R. Walk et N. Margalit, *Journal of Power Sources*, 1997, **68**, p. 723.
- [137] B. Pecquenard, D. Gourier et N. Baffier, *Solid State Ionics*, 1995, **78**, p. 287.
- [138] J. M. Cocciantelli, M. Menetrier, C. Delmas, J. P. Doumerc, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 1992, **50**, p. 99.
- [139] J. M. Cocciantelli, M. Menetrier, C. Delmas, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely et J. Labat, *Solid State Ionics*, 1995, **78**, p. 143.
- [140] C. Delmas, S. Brethes et M. Menetrier, *Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences Serie II Fascicule C Chimie*, 1990, **310**, p. 1425.
- [141] E. J. Jeon, Y. W. Shin, S. C. Nam, W. I. Cho et Y. S. Yoon, *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148**, p. A318.
- [142] V. Vivier, J. Farcy et J. P. Pereira Ramos, *Electrochimica Acta*, 1998, **44**, p. 831.
- [143] Y. Wang, H. M. Shang, T. Chou et G. Z. Cao, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, p. 11361.
- [144] L. R. Doolittle, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1986, **26**, p. 227.
- [145] D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzzo, A. Levasseur, G. Meunier et R. Dormoy, *Surface Science*, 1991, **254**, p. 81.
- [146] S. Hashimoto et A. Tanaka, *Surface and Interface Analysis*, 2002, **34**, p. 262.
- [147] V. Vancoppenolle, P.-Y. Jouan, M. Wautelet, J. P. Dauchot et M. Hecq, *Surface and Coatings Technology*, 1999, **116-119**, p. 933.
- [148] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin et G. Lucazeau, *Spectrochimica Acta*, 1983, **7**, p. 641.

- [149] *J. Galy*, Journal of Solid State Chemistry, 1992, **100**, p. 229.
- [150] *M. H. Lindic, H. Martinez, A. Benayad, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur et D. Gonbeau*, Solid State Ionics, 2005, **176**, p. 1529.
- [151] *J. Jamnik et J. Maier*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, **5**, p. 5215.
- [152] *C. R. Sides, Li Naichao, C. J. Patrissi, B. Scrosati et C. R. Martin*, MRS Bulletin. Aug., 2002, **27**, p. 604.
- [153] *A. M. Cao, J. S. Hu, H. P. Liang et L. J. Wan*, Angewandte Chemie International Edition, 2005, **44**, p. 4391.
- [154] *D. Sun, C. W. Kwon, G. Baure, E. Richman, J. MacLean, B. Dunn et S. H. Tolbert*, Advanced Functional Materials, 2004, **14**, p. 1197.
- [155] *J. M. Tarascon, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Laruelle, P. Rozier et P. Poizot*, Comptes Rendus Chimie, 2005, **8**, p. 9.
- [156] *A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon et W. Van Schalkwijk*, Nature Materials, 2005, **4**, p. 366.
- [157] *H. Cognac-Auradou*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1993.
- [158] *A. N. Mansour, P. H. Smith, W. M. Baker, M. Balasubramanian et J. McBreen*, Electrochimica Acta, 2002, **47**, p. 3151.
- [159] *J. M. McGraw, C. S. Bahn, P. A. Parilla, J. D. Perkins, D. W. Ready et D. S. Ginley*, Electrochimica Acta, 1999, **45**, p. 187.
- [160] *Y. S. Cohen et D. Aurbach*, Electrochemistry Communications, 2004, **6**, p. 536.
- [161] *S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera Urbina, L. Dupont, P. Poizot et J. M. Tarascon*, Journal of the Electrochemical Society, 2001, **148**, p. A285.
- [162] *P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin et J. M. Tarascon*, Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences IIC, 2000, **3**, p. 681.
- [163] *M. Dolle, P. Poizot, L. Dupont et J. M. Tarascon*, Electrochemical and Solid State Letters, 2002, **5**, p. A18.
- [164] *D. Aurbach, B. Markovsky, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich et Y. Cohen*, Journal of Power Sources, 1999, **82**, p. 95.
- [165] *D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y. S. Cohen, H. J. Kim et M. Schmidt*, Electrochimica Acta, 2002, **47**, p. 4291.

- [166] *H. Ota, T. Akai, H. Namita, S. Yamaguchi et M. Nomura*, Journal of Power Sources, 2003, **119**, p. 567.
- [167] *S. H. Choi, J. Kim et Y. S. Yoon*, Journal of Power Sources, 2004, **138**, p. 283.
- [168] *K. Edstrom, T. Gustafsson et J. O. Thomas*, Electrochimica Acta, 2004, **50**, p. 397.
- [169] *A. Wursig, H. Buqa, M. Holzapfel, F. Krumeich et P. Novak*, Electrochemical and Solid State Letters, 2005, **8**, p. A34.
- [170] *D. Ostrovskii, F. Ronci, B. Scrosati et P. Jacobsson*, Journal of Power Sources, 2001, **94**, p. 183.
- [171] *M. Balasubramanian, H. S. Lee, X. Sun, X. Q. Yang, A. R. Moodenbaugh, J. McBreen, D. A. Fischer et Z. Fu*, Electrochemical and Solid State Letters, 2002, **5**, p. A22.
- [172] *S. W. Song, G. V. Zhuang et P. N. Ross*, Journal of the Electrochemical Society, 2004, **151**, p. A1162.
- [173] *G. V. Zhuang, G. Y. Chen, J. Shim, X. Y. Song, P. N. Ross et T. J. Richardson*, Journal of Power Sources, 2004, **134**, p. 293.
- [174] *Y. D. Zhong, X. B. Zhao et G. S. Cao*, Materials Science And Engineering B Solid State Materials For Advanced Technology, 2005, **121**, p. 248.
- [175] *S. S. Zhang, K. Xu et T. R. Jow*, Journal of the Electrochemical Society, 2002, **149**, p. A1521.
- [176] *J. L. Lei, L. J. Li, R. Kostecki, R. Muller et F. McLarnon*, Journal of the Electrochemical Society, 2005, **152**, p. A774.
- [177] *S. R. Das, S. B. Majumder et R. S. Katiyar*, Journal of Power Sources, 2005, **139**, p. 261.
- [178] *T. Eriksson, A. M. Andersson, A. G. Bishop, C. Gejke, T. Gustafsson et J. O. Thomas*, Journal of the Electrochemical Society, 2002, **149**, p. A69.
- [179] *R. Dedryvere, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J. M. Tarascon et D. Gonbeau*, Journal of the Electrochemical Society, 2005, **152**, p. A689.
- [180] *D. Aurbach*, Journal of Power Sources, 2000, **89**, p. 206.
- [181] *D. Guyomard et J. M. Tarascon*, Journal of the Electrochemical Society, 1993, **140**, p. 3071.

- [182] *C. Navone, R. Baddour Hadjean, J. P. Pereira Ramos et R. Salot*, Journal of the Electrochemical Society, 2005, **152**, p. A1790.
- [183] *F. Coustier, J. Hill, B. B. Owens, S. Passerini et W. H. Smyrl*, Journal of the Electrochemical Society, 1999, **146**, p. 1355.
- [184] *M. Giorgetti, S. Mukerjee, S. Passerini, J. McBreen et W. H. Smyrl*, Journal of the Electrochemical Society, 2001, **148**, p. A768.
- [185] *C. Leger, S. Bach, P. Soudan et J. P. Pereira Ramos*, Solid State Ionics, 2005, **176**, p. 1365.
- [186] *B. Pecquenard*, Thèse de doctorat, 1995, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
- [187] *J. M. Lee, H. S. Hwang, W. I. Cho, B. W. Cho et K. Y. Kim*, Journal of Power Sources, 2004, **136**, p. 122.
- [188] *H. K. Kim, T. Y. Seong et Y. S. Yoon*, Journal of Power Sources, 2002, **112**, p. 67.
- [189] *S. C. Nam, Y. C. Lim, H. Y. Park, E. J. Jeon, Y. S. Yoon, W. I. Cho, B. W. Cho et K. S. Yun*, Korean Journal of Chemical Engineering, 2001, **18**, p. 673.
- [190] *Y. Q. Chu et Q. Z. Qin*, Chemistry of Materials, 2002, **14**, p. 3152.
- [191] *A. Casalot, H. Cazemajor, P. Hagenmuller, M. Pouchard et J. Roch*, Bulletin de la Société Chimique de France, 1967, **1**, p. 85.

---

## RESUME

Le développement récent de systèmes électroniques miniaturisés est à l'origine de nombreuses études actuellement entreprises sur les microbatteries au lithium. Dans ce contexte technologique important, ce travail a porté sur l'étude des couches minces de  $V_2O_5$  dopé ou non, préparées par pulvérisation ou co-pulvérisation cathodique, pour une utilisation comme électrode positive dans des microbatteries au lithium. Parmi les différents paramètres de dépôt, la pression partielle d'oxygène joue un rôle important sur les propriétés des couches minces de  $V_2O_5$  pur. Pour de faibles pressions partielles d'oxygène ( $< 10\%$ ), les couches minces sont amorphes avec une morphologie dense. Elles présentent une excellente tenue en cyclage, même sous de fortes densités de courant. Pour de pressions partielles d'oxygène plus élevées ( $\geq 10\%$ ), les couches minces sont cristallisées et poreuses et sont caractérisées par une mauvaise tenue en cyclage. La morphologie a donc une forte influence sur la stabilité en cyclage. L'étude par spectroscopie XPS a permis de mettre en évidence la réduction partielle des ions  $V^{5+}$  en  $V^{4+}$  puis  $V^{3+}$  lors de la décharge et leur réoxydation lors de la charge. Une meilleure réversibilité de ces processus d'oxydo-réduction est observée pour les couches minces amorphes, ce qui est à l'origine de leur bonne stabilité en cyclage. De plus, la formation d'une couche de passivation à l'interface couche mince/électrolyte liquide a été mise en évidence par XPS. En ce qui concerne les couches minces de  $V_2O_5$  dopé à l'argent ou au fer, l'influence du dopage est faible lorsque les couches sont déposées en absence d'oxygène. En revanche, elle est plus significative pour une pression partielle d'oxygène de  $14\%$ . Une augmentation de la capacité ainsi que, pour certains matériaux, une nette amélioration de la stabilité en cyclage sont observées. Dans le cas des couches dopées à l'argent, une étude par XPS a mis en évidence la participation additionnelle des ions  $Ag^+$  aux processus d'oxydo-réduction.

**Mots clés :** Pentoxyde de vanadium  $M_y V_2 O_5$  ( $M = Ag, Fe$ )  
Couches minces Pulvérisation cathodique  
Microbatteries au lithium Co-pulvérisation cathodique

---

## TITLE

*Synthesis and characterization of pure or doped  $V_2O_5$  thin films for an application in lithium microbatteries*

---

## ABSTRACT

The increasing use of miniaturized electronic devices has led to the development of lithium microbatteries as miniaturized power sources. Here, we report on the synthesis and characterization of pure and Ag- or Fe-doped  $V_2O_5$  thin films, deposited by magnetron sputtering or co-sputtering, as positive electrode in lithium microbatteries. Among the different deposition parameters, the oxygen partial pressure plays an important role. Thin films prepared at low oxygen partial pressures ( $< 10\%$ ) are amorphous and dense and show excellent cycling stabilities event at high current densities. Pure  $V_2O_5$  thin films deposited at higher oxygen partial pressures ( $\geq 10\%$ ) are crystallized and porous and characterized by an important capacity fading during cycling. Therefore, the morphology has a strong influence on the cycling stability. The redox processes occurring during cycling have been identified by XPS spectroscopy and consist in a partial reduction of  $V^{5+}$  ions into  $V^{4+}$  and further on  $V^{3+}$  during discharge and their reoxidation during charge. A better reversibility of this process is observed for the amorphous thin films, which is at the origin of their good cycling stability. Moreover, XPS measurements have evidenced the formation of a passivation layer at the interface thin film/liquid electrolyte. Concerning the Ag- or Fe-doped  $V_2O_5$  thin films, the doping effect is weak for the thin films prepared in absence of oxygen. On the contrary, a strong influence is observed for thin films deposited at  $14\%$  oxygen partial pressure. It leads to an increased discharge capacity and, in the case of Fe-doped thin films, to an improved cycling stability. For Ag-doped thin films, XPS measurements have evidenced the additional participation of  $Ag^+$  ions in the occurring redox processes.

**Keywords :** Vanadium pentoxide  $M_y V_2 O_5$  ( $M = Ag, Fe$ )  
Thin films Sputtering  
Lithium microbatteries Co-sputtering

---

## ADRESSE des laboratoires

Groupe Ionique du Solide, ICMCB-ENSCP, Université Bordeaux I, 87 avenue Albert Schweitzer, 33608 Pessac cedex, France

Materials Science Department, Darmstadt University of Technology, Petersenstrasse 23, 64287 Darmstadt, Germany