HAL open science

Étude et développement de couches minces de type de Si1-xGex pour une utilisation comme électrode négative dans des microbatteries Li-ion

Viet-Phong Phan

To cite this version:

Viet-Phong Phan. Étude et développement de couches minces de type de Si1-xGex pour une utilisation comme électrode négative dans des microbatteries Li-ion. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : 2010BOR14018 . tel-00786248

HAL Id: tel-00786248

https://theses.hal.science/tel-00786248v1

Submitted on 8 Feb 2013

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 4018

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par Viet-Phong PHAN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Etude et développement de couches minces de type $Si_{1-x}Ge_x$ pour une utilisation comme électrode négative dans des microbatteries Li-ion

---

Soutenue le : 08 avril 2010

Après avis de :

M. P. BARBOUX	Professeur – Chimie Paris Tech	Rapporteur
M. S. FRANGER	Maître de conférences (HDR) - Paris-Sud XI	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. A. LEVASSEUR	Professeur – IPB-ICMCB	Président
M. P. BARBOUX	Professeur – Chimie Paris Tech	Rapporteur
M. S. FRANGER	Maître de conférences (HDR) - Paris-Sud XI	Rapporteur
M. C. DELMAS	Directeur de Recherche – CNRS-ICMCB	Examinateur
M. F. MAUVY	Professeur – Université Bordeaux 1	Examinateur
Mlle B. PECQUENARD	Maître de conférences (HDR) – IPB-ICMCB	Examinateur
M. F. LE CRAS	Ingénieur R&D - CEA	Examinateur
M. P. BOUILLON	Ingénieur R&D - STMicroelectronics	Examinateur
M. J.P. MANAUD	Ingénieur de Recherche – CNRS-ICMCB	Invité

- 2010 -

Table des matières

Introduction générale **1**

Chapitre I : Généralités et état de l'art **7**

1. Les microbatteries au lithium **9**

1.1. Principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique 9

1.2. Grandeurs caractéristiques 10

1.2.1. Capacité 10

1.2.2. Potentiel 11

1.2.3. Densité de courant 12

1.2.4. Cyclabilité (durée de vie) 13

1.3. Spécificités d'une microbatterie au lithium 14

1.4. Applications potentielles et perspectives de développement industriel 17

2. Matériaux pour microbatteries au lithium **18**

2.1. Electrode positive 18

2.2. Electrolyte solide 20

2.3. Electrode négative 22

2.3.1. Les oxydes 23

2.3.2. Les oxydes à base d'étain 24

2.3.3. Les oxynitrures 25

2.3.4. Les alliages de lithium 26

2.4. Le silicium. 29

2.4.1. Alliages lithium-silicium : Li_xSi 29

2.4.2. La phase cristalline $Li_{15}Si_4$ 32

2.4.3. Mécanisme de lithiation/délithiation à température ambiante 33

2.4.4. Les électrodes massives: facteurs influençant leurs performances. 36

2.4.5. Les électrodes en couche mince: facteurs influençant les performances 40

2.5. Le germanium. 43

2.5.1. Les composés à base de germanium. 45

2.5.2. La phase $Li_{15}Ge_4$ 46

3. Conclusion. **47**

Références **48**

Chapitre II : Elaboration et caractérisation des couches minces **61**

1. Elaboration des couches minces **63**

1.1. La pulvérisation cathodique 63
1.1.1. Pulvérisation cathodique en courant continu (DC) 64
1.1.2. Pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) 65
1.1.3. Pulvérisation cathodique magnétron 66
1.2. Evaporation 67
1.3. Conditions opératoires 68
1.3.1. Films minces préparés en DC 69
1.3.2. Films minces préparés en RF 72
1.3.3. Co-pulvéristation 73
1.3.4. Multicouches (Si/Mo)n, (Si/Ge)n 75
2. Caractérisation des couches minces 76
2.1. Mesure de l'épaisseur. Uniformité en épaisseur des dépôts 76
2.2. Analyse chimique 78
2.2.1 - La spectroscopie RBS 78
2.2.2 - Analyse chimique par microsonde électronique de Castaing 83
2.2.3 - Spectroscopie Auger 83
2.3. Les techniques de caractérisation structurale et morphologique 84
2.4. Etudes électrochimiques 85
2.4.1. Cellule utilisée 85
2.4.2. Les méthodes de caractérisation électrochimique 86
2.4.2.1) Le cyclage galvanostatique (chronopotentiométrie à courant constant) 86
2.4.2.2) La voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel. 87
2.4.2.3) PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique) 87
2.4.3.4) GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique). 88
Références 92

Chapitre III : Caractérisation physicochimique des couches minces et études électrochimiques en électrolyte liquide. 93
1. Etude préliminaire visant à l'optimisation des conditions de dépôt (en mode DC) 95
1.1. Etude morphologique 95
1.1.1. Influence de la pression totale 95
1.1.2. Influence de la puissance 98
1.1.3. Influence de la nature des matériaux 100
1.2. Etude structurale par diffraction de rayons X 101
1.3. Etude des performances électrochimiques. 104
1.3.1. Influence de la morphologie 104
1.3.2. Influence de la puissance 105
1.3.3. Influence de l'épaisseur sur les performances électrochimiques 106

1.3.4. Influence de la nature de l'électrolyte 109
1.3.5. Influence de la nature des matériaux 111
1.4. Comparaison des performances pour films préparés en mode DC ou RF 112
1.4.1. Propriétés morphologiques 112
1.4.2. Propriétés structurales 113
1.4.3. Propriétés électrochimiques 113
1.5. Conclusion 114
2. Etude approfondie du comportement électrochimique des couches de Si optimisées 115
2.1. Etude des mécanismes liés à l'insertion/désinsertion du Li au cours du cyclage 115
2.1.1. Etude électrochimique au cours des premiers cycles 115
2.1.2. Influence des conditions de cyclage sur la cristallisation de la phase $Li_{15}Si_4$ 123
2.1.3. Influence de la température sur le comportement électrochimique 124
2.1.4. Identification d'un mécanisme d'électrocristallisation 125
2.1.5. Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) 127
2.1.6. Etude par microscopie électronique à transmission (MET) 134
2.2. Comportement en cyclage 139
2.2.1. Influence des bornes de potentiel 139
2.2.2. Influence de la densité de courant 140
3. Etude du comportement électrochimique des couches minces de germanium 141
3.1. Comportement au cours des premiers cycles 141
3.2. Influence de la température sur le comportement électrochimique 143
4. Etude du comportement électrochimique des couches minces $Si_{1-x}Ge_x$ 145
5. Etude du comportement électrochimique des couches minces $Si_{1-x}Mo_x$ 149
6. Protection de l'électrode par un dépôt de LiPONB de 200 nm 152
7. Conclusion 154
Références 156

Chapitre IV : Intégration des couches minces dans une microbatterie au lithium. 161
1. Elaboration des systèmes tout solide 163
1.1. Elaboration des films $Si_{1-x}Ge_x$ 165
1.2. Elaboration de l'électrolyte solide: le LiPONB 166
1.3. Elaboration du lithium 166
1.4. L'encapsulation 166

2. Etude du système Si/LiPONB/Li 167
2.1. Etude électrochimique au cours des premiers cycles.....167
2.2. Comportement en cyclage longue durée 169
2.3. Comportement en cyclage à différentes densités de courant.....171
2.4. Etude des mécanismes mis en jeu lors de l'insertion/désinsertion de lithium à bas potentiel. 178
2.5. Détermination du coefficient de diffusion du Li dans les films minces de Si...180
3. Etude du système Ge/LiPONB/Li.....181
3.1. Etude électrochimique au cours des premiers cycles.....181
3.2. Comportement en cyclage à différentes densités de courant.....183
3.3. Détermination du coefficient de diffusion du Li dans les films minces de Ge..... 186
4. Etude des systèmes $Si_{1-x}Ge_x$/LiPONB/Li 188
5. Etude des systèmes $Si_{1-x}Mo_x$/LiPONB/Li 191
6. Etude des systèmes multicouches (Si/Ge)n/LiPONB/Li 193
7. Intégration dans une microbatterie tout solide lithium-ion 197
8. Conclusion 200
Références..... 202

Conclusion générale..... 203

Introduction générale

Depuis une dizaine d'années, l'accroissement important du marché des nouvelles technologies s'est accompagné d'une miniaturisation globale des dispositifs et des sources d'énergie qui leur sont associées. On assiste depuis peu à une demande de plus en plus forte en micro-sources d'énergie performantes, de la part des industriels de la microélectronique pour lesquels l'intégration de ces sources d'énergie miniatures constitue un axe majeur de développement [1-4].

Parmi les micro-sources d'énergie qui font l'objet de nombreuses études tant au niveau académique qu'industriel figurent notamment les microbatteries. Ces dernières peuvent se définir comme étant un générateur électrochimique tout solide rechargeable ayant une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de micromètres (typiquement de 10 à 25 μm), une aire variant de quelques mm^2 à quelques cm^2 et constitué par l'empilement d'une dizaine de couches minces: trois sont « actives » (électrode positive, électrolyte, électrode négative), les autres étant des couches protectrices, isolantes ou servant de collecteur de courant. Grâce à leurs performances, les microbatteries au lithium sont susceptibles d'être utilisées dans de nombreuses applications afin d'alimenter par exemple des MEMS (Micro ElectroMechanical Systems), des horloges à temps réel, des étiquettes « intelligentes », des dispositifs biomédicaux [5] ou des cartes à puces sécurisées..... Une évolution particulière des microbatteries est toutefois encore requise pour permettre un futur transfert industriel : il s'agit de les rendre compatibles avec des procédés de connectique classiques (solder-reflow) qui imposent un passage à température élevée, de l'ordre de 260°C pendant quelques minutes (Figure 1).

Le lithium métallique est le matériau le plus utilisé comme électrode négative dans les microbatteries actuelles en raison de ses nombreux avantages [1]. En effet, ce métal alcalin est connu comme l'élément le plus réducteur ($E°_{Li^+/Li}$ = - 3,04 V par rapport à ENH à 25°C) et le composé solide plus le léger du tableau périodique. Ainsi, les générateurs électrochimiques utilisant le lithium ont généralement des tensions nominales élevées (3 V – 4 V). Par ailleurs, sa faible masse atomique (M_{Li} = 6,941 $g.mol^{-1}$) confère à ce matériau une forte capacité théorique par unité de masse (3860 $mAh.g^{-1}$) et une capacité volumique théorique également élevée (2062 $Ah.l^{-1}$) [6, 7] malgré une faible masse volumique de 0,534 $g.cm^{-3}$. L'utilisation du lithium est cependant délicate. Sa forte réactivité avec l'humidité, l'oxygène et l'azote complique grandement son utilisation industrielle. Dans le cas des microbatteries, une couche de protection est donc nécessaire, en prenant soin que l'épaisseur de l'ensemble reste compatible avec l'utilisation de boîtiers de composants standards (BGA[i]). De plus, sa température de fusion relativement basse

[i] Ball Grid Array

(181°C) n'est pas sans poser de problème. Comme il a été rappelé précédemment, le procédé de connectique solder-reflow nécessite un passage à une température proche de 260°C (pendant plusieurs minutes). De ce fait, une électrode négative de lithium métallique pourrait ne pas être adaptée aux microbatteries devant être intégrées dans les microcircuits électroniques, le solder-reflow pouvant provoquer un endommagement de cette dernière [8].

C'est pourquoi nous cherchons à remplacer le lithium métallique par un matériau d'intercalation qui possède une meilleure stabilité chimique et thermique. Parmi les différents candidats possibles, le Si et le Ge sont particulièrement intéressants du fait de leur capacité importante, de leur utilisation dans le domaine microélectronique, de leur capacité à insérer réversiblement le lithium à bas potentiel (environ 0,4 V vs. Li/Li^+).

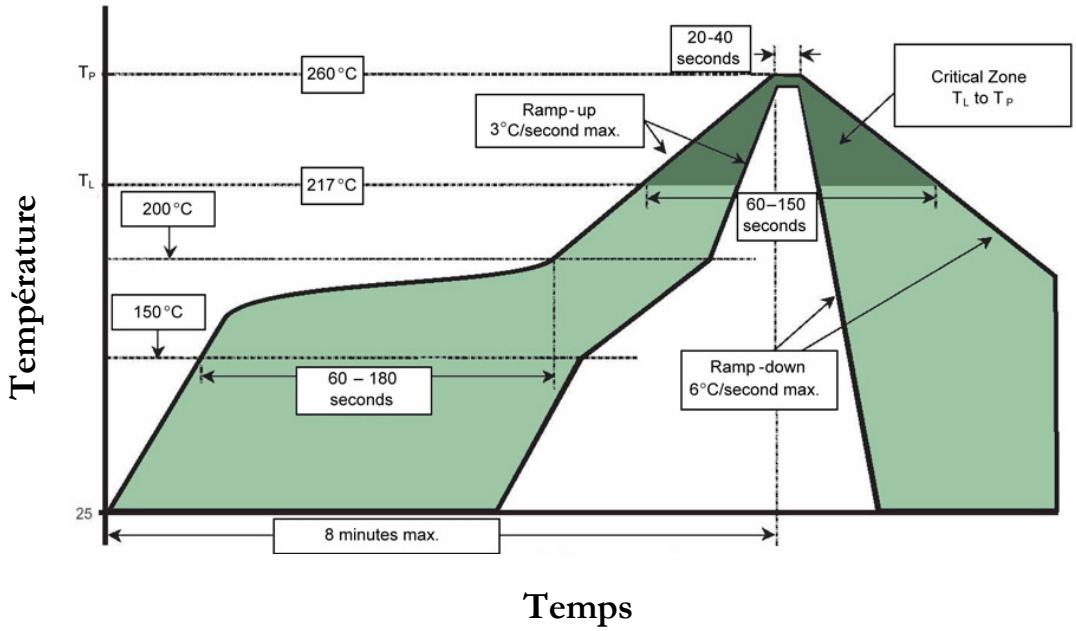

Figure 1: Evolution de la température pendant le procédé solder-reflow (Norme IPC/JEDEC J-STD-020C).

Afin d'atteindre cet objectif, les travaux menés au cours de cette thèse ont visé:

– à optimiser les paramètres de dépôt de la pulvérisation cathodique (puissance, pression totale, process RF ou DC...) afin d'obtenir les meilleurs performances électrochimiques des couches $Si_{1-x}Ge_x$ et $Si_{1-x}Mo_x$

– à étudier les processus d'insertion/désinsertion du Li dans les électrodes cyclées en électrolyte liquide et avec un électrolyte solide
– à valider la compatibilité de l'électrode à base de Si avec le solder-reflow dans les microbatteries Li-ion tout solide

Ce travail est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à des rappels concernant le principe de fonctionnement des microbatteries au lithium ainsi que leurs spécificités. Un état de l'art succinct des principaux matériaux d'électrode ou d'électrolyte constituant la microbatterie sera présenté. Les études menées sur matériaux d'électrode négative à base de silicium et de germanium à l'état massif ou sous forme de couches minces seront détaillées.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques d'élaboration des couches minces ainsi que les conditions opératoires utilisées au cours de ce travail. Les techniques de caractérisation de ces couches minces sont également exposées. Afin de déterminer les paramètres de dépôt favorables à l'obtention des propriétés électrochimiques optimales pour les dépôts $Si_{1-x}Ge_x$ et $Si_{1-x}Mo_x$ différentes techniques de caractérisation ont été utilisées: diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, voltammétrie cyclique et cyclage galvanostatique (électrochimique).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de ces couches minces en électrolyte liquide. L'influence des paramètres de dépôt, de la morphologie et de la structure sur les performances électrochimiques des couches minces obtenues est détaillée. Une étude des phénomènes se produisant lors de l'insertion/désinsertion du lithium est réalisée en couplant différentes techniques de caractérisation électrochimiques et une caractérisation de la structure locale des matériaux lithiés par spectroscopie XPS et par microscopie électronique à transmission. Le dernier chapitre a pour objectif de valider l'intégration des dépôts $Si_{1-x}Ge_x$ optimisés préalablement en électrolyte liquide en demi-pile tout solide de type $Si_{1-x}Ge_x$/LiPONB/Li. Le mécanisme d'insertion/désinsertion du lithium, la tenue en cyclage, le comportement lors de l'utilisation sous une densité de courant élevée, sont étudiés dans cette configuration tout solide. Une étude de l'évolution morphologique de la couche mince au cours de l'insertion et de l'extraction du lithium par microscopie électronique à balayage est également présentée. Enfin, il est succinctement fait état du comportement d'un système Li-ion tout solide prototype utilisant une électrode négative de silicium, et de la compatibilité du silicium avec le solder-reflow.

Références

[1]. J.P. Terrat et al. **Microgenerateurs: Micropiles et microbatteries**. *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, (D 3342), p.3342--3342 (1998)

[2]. S. Jones and J. Akridge. **A thin film solid state microbattery**. *Solid State Ionics*. (53), p.628--634 (1992)

[3]. A. Levasseur et al. **Microbatteries: Microsources d'énergie en couches minces**. *Techniques de l'ingénieur*, (D 3342v2−2) (2009)

[4]. iRAP, **Flexible Thin Film Batteries - A Global Technology, Industry and Market Analysis**. 2007, Innovative Research and Products (iRAP), Inc.

[5]. F. Albano et al. **A fully integrated microbattery for an implantable microelectromechanical system**. *J. Power Sources*. (185) (2), p.1524-1532 (2008)

[6]. K. Brandt. **Historical development of secondary lithium batteries**. *Solid State Ionics*. (69), p.173-183 (1994)

[7]. G. Nazri and G.G. Pistoia, **Lithium Batteries: Science and Technology**. 2004: Kluwer Academic Publishers.

[8]. B. Neudecker, R. Zuhr, and J. Bates. **Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySiTON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics**. *J. Power Sources*, p.81-82 (1999)

Chapitre I

Généralités et état de l'art

Au cours de la dernière décennie, la course à la miniaturisation et la multiplication des fonctionnalités des microsystèmes électroniques a généré une demande accrue de dispositifs adaptés (taille, tension, capacité) pour en assurer l'alimentation électrique. Parmi les différents systèmes développés à l'heure actuelle, les accumulateurs au lithium tout solide ou microbatteries dont les premiers développements datent des années 1980 sont susceptibles d'être une solution optimale pour de nombreuses applications.

Dans un premier temps, le principe de fonctionnement ainsi que les grandeurs caractéristiques permettant d'évaluer les performances électrochimiques des accumulateurs au lithium sont rappelés. Nous présentons également les spécificités liées aux microbatteries ainsi que les principales applications envisagées.

Dans une seconde partie, nous dressons un état de l'art succinct des principaux matériaux d'électrode ou d'électrolyte constituant la microbatterie.

Finalement, nous nous focalisons sur les alliages LiSi et LiGe en rappelant leurs principaux avantages et les facteurs influençant leurs performances.

1. Les microbatteries au lithium

1.1. Principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique

Une microbatterie au lithium est un générateur électrochimique au lithium (Figure I-1). Son fonctionnement est basé sur la conversion d'une énergie chimique en une énergie électrique.

Le générateur est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte conducteur des ions lithium. L'électrode négative est constituée de lithium métallique, et l'électrode positive généralement d'un composé de métal de transition. A la décharge, l'électrode de lithium s'oxyde (anode), libérant des ions lithium dans l'électrolyte et des électrons dans le circuit extérieur via un collecteur de courant. Après traversée du circuit, qui utilise l'énergie, les électrons sont capturés par l'électrode positive qui se réduit (cathode) en insérant conjointement des ions lithium.

$$\mathbf{M + xLi^+ + xe^-} \underset{\text{Charge}}{\overset{\text{Décharge}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{Li_xM} \qquad \textbf{(eq. 1. 1)}$$

Lors de la charge, les réactions inverses ont lieu. L'électrode négative devient alors cathode, car elle est le siège d'une réduction, et l'électrode positive subit une oxydation (anode). La réversibilité du système nécessite la réversibilité de la réaction d'insertion.

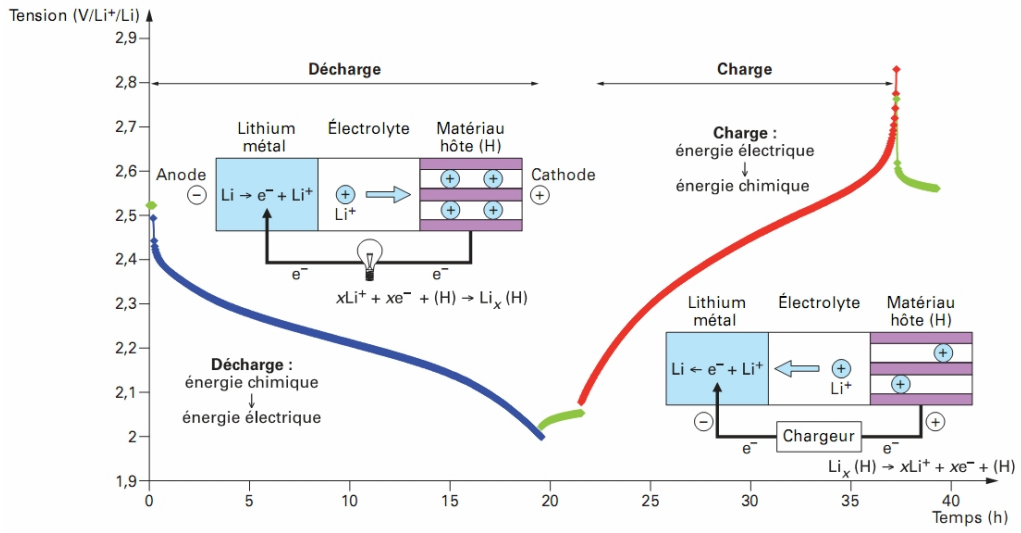

Figure I-1 : Principe de fonctionnement d'une microbatterie au lithium [1]

1.2. Grandeurs caractéristiques

Les microbatteries peuvent être évaluées par les principales grandeurs caractéristiques suivantes:

- la capacité surfacique ($\mu Ah.cm^{-2}$) ou volumique ($\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$)
- le potentiel de fonctionnement et le courant maximal applicable
- la cyclabilité
- la durée de vie calendaire
- l'autodécharge
- la tenue en température

1.2.1. Capacité

La capacité qui représente la quantité d'électricité fournie par le système est définie par l'équation:

$$Q = \int_0^t i.dt \qquad \textbf{(eq. 1. 2)}$$

où

i : courant qui traverse le générateur (A)

t : durée de passage du courant (h)

Cette équation nous permet également, à partir de l'équation de Faraday, de remonter au nombre de moles d'électrons insérés ou désinsérés par mole de matériau actif, ce qui correspond au nombre d'ions Li^+ introduits dans le matériau hôte:

$$Q = \frac{m.F.\Delta x}{3600M} \qquad \textbf{(eq. 1. 3)}$$

où m : masse de matériau actif (g)

F : nombre de Faraday = 96500 $C.mol^{-1}$

Δx : nombre de moles d'électrons échangés par mole de matériau actif

M : masse molaire du matériau actif ($g.mol^{-1}$)

La capacité de la microbatterie, le critère sans doute le plus important, dépend des propriétés intrinsèques des matériaux d'électrode et de leur surface ou leur volume. La capacité des microbatteries, accessible par unité de surface est généralement limitée par l'épaisseur du matériau d'électrode positive, par la densité de courant imposée et la température. Les meilleures capacités surfaciques obtenues à l'heure actuelle sont de l'ordre de 100 à 200 $\mu Ah.cm^{-2}$ [2]. Néanmoins, pour une surface donnée, la capacité peut être améliorée en augmentant l'épaisseur du matériau d'électrode positive ou bien en réalisant un empilement de plusieurs microbatteries (ce qui conduit à une architecture tridimensionnelle) [1].

1.2.2. Potentiel

Le potentiel théorique d'une batterie E_{OC}, ou en circuit ouvert (OCV pour "open circuit voltage" en anglais), qui dépend des propriétés thermodynamiques des matériaux d'électrode peut être défini par l'équation :

$$\mathbf{E_{OC} = \varphi_c - \varphi_a} \qquad \textbf{(eq. 1. 4)}$$

où φ_c : potentiel standard de l'électrode positive.

φ_a : potentiel standard de l'électrode négative.

Cependant, lors du branchement à un circuit extérieur, le potentiel de fonctionnement E_d est toujours inférieur à la valeur E_{OC} à cause d'une chute ohmique et de la polarisation induites aux électrodes :

$$E_d = E_{OC} - (\eta_{act}^{(c)} + \eta_{conc}^{(c)}) - (\eta_{act}^{(a)} + \eta_{conc}^{(a)}) - i R_i \qquad \textbf{(eq. 1. 5)}$$

où
- E_d: potentiel de fonctionnement
- $\eta_{act}^{(c)}$ et $\eta_{act}^{(a)}$ sont respectivement des polarisations d'activation à l'électrode positive et à l'électrode négative
- $\eta_{conc}^{(c)}$ et $\eta_{conc}^{(c)}$ sont des polarisations de concentration liées à la diffusion des particules électroactives dans l'électrolyte. Les polarisations ne sont pas constantes mais augmentent avec le courant appliqué
- i est le courant appliqué
- R_i est la résistance interne de la batterie

Le potentiel de fonctionnement d'une microbatterie est principalement déterminé par le choix de combinaison des matériaux d'électrode positive et négative comme pour les accumulateurs conventionnels.

Inversement, un potentiel supérieur à E_{OC} est nécessaire lors de la charge d'une batterie :

$$E_c = E_{OC} + (\eta_{act}^{(c)} + \eta_{conc}^{(c)}) + (\eta_{act}^{(a)} + \eta_{conc}^{(a)}) + i R_i \qquad \textbf{(eq. 1. 6)}$$

1.2.3. Densité de courant

Pour les microbatteries, la densité de courant est en principe exprimée par unité de surface utile de l'électrode, donc en $\mu A.cm^{-2}$. On utilise également la notion de régime en C/n (ou « C rate » pour les anglophones), où n correspond au nombre d'heures nécessaires pour effectuer une décharge ou une charge complète. Par exemple si la batterie est déchargée pendant une heure, la densité de courant est donc 1C. Si deux heures de décharge sont nécessaires, la densité de courant est C/2.

Le courant maximal que l'on peut appliquer pour une microbatterie est très dépendant de la nature des interfaces entre les électrodes et l'électrolyte, mais également, de la diffusion des ions lithium et/ou des électrons dans les différents matériaux d'électrodes ou d'électrolyte. En général, la densité de courant appliquée est de l'ordre de 10 à 100 $\mu A.cm^{-2}$ lors d'un processus de charge ou de décharge normal avec des pics de courant pouvant atteindre quelques mA pendant plusieurs secondes.

1.2.4. Cyclabilité (durée de vie)

La cyclabilité, exprimée en nombre de cycles de charge/décharge, est une grandeur qui caractérise la durée de vie de la microbatterie et la réversibilité des processus internes. Sa valeur ne saurait être comparée à d'autres que si le seuil de capacité au-delà duquel l'accumulateur est considéré en fin de vie, et la profondeur de décharge appliquée ou la plage de potentiel de travail sont identiques. Dans le cas des accumulateurs au lithium, ces valeurs correspondent généralement à un seuil de 80 % de la capacité initiale, et une profondeur de décharge de 100 %.

La perte de capacité en cyclage est en réalité liée à deux types de phénomènes : (i) des phénomènes liés au cyclage proprement dit comme les modifications structurales ou morphologiques des matériaux d'électrode, et des endommagements mécaniques dûs au transfert de matière, et (ii) une évolution permanente et indépendante des cycles généralement due à des réactions chimiques entre les différents constituants internes. En réalité, l'accumulateur perd légèrement de sa capacité après chaque recharge par rapport à sa capacité initiale. Cette perte de capacité sera de plus en plus importante quand l'accumulateur est proche de la fin de vie.

Les paramètres suivants influencent généralement la cyclabilité de la microbatterie:

- les matériaux d'électrodes utilisés
- l'électrolyte
- la profondeur de décharge par cycle
- la densité de courant
- la température de fonctionnement (ou de stockage)
- l'encapsulation

Pour les accumulateurs tout solide en couches minces, d'excellentes cyclabilités ont été rapportées avec plus de 10 000 cycles réalisés [1]. Le fait d'utiliser un électrolyte solide permettant de minimiser sa réactivité vis-à-vis des électrodes, constitue un grand avantage des microbatteries au lithium tout solide par rapport aux accumulateurs Li-ion conventionnels.

La durée de vie calendaire de ces systèmes est également très élevée, et parallèlement, leur autodécharge est négligeable. Cela peut permettre leur utilisation comme batterie de réserve. Les microbatteries présentent également un gain en termes de sécurité, un gain environnemental (grâce aux faibles quantités de matériaux utilisés et au remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte solide) et peuvent même être utilisées à une température élevée.

1.3. Spécificités d'une microbatterie au lithium

Même si le principe de fonctionnement est identique à celui d'un accumulateur classique, une microbatterie présente certaines spécificités. En effet, une microbatterie est un dispositif monolithique tout solide préparé par dépôts successifs de différentes couches minces dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à quelques micromètres (Figure I-2). L'épaisseur de l'empilement complet sans tenir compte du substrat, incluant les collecteurs de courant, les couches actives et l'encapsulation ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres (Figure I-3).

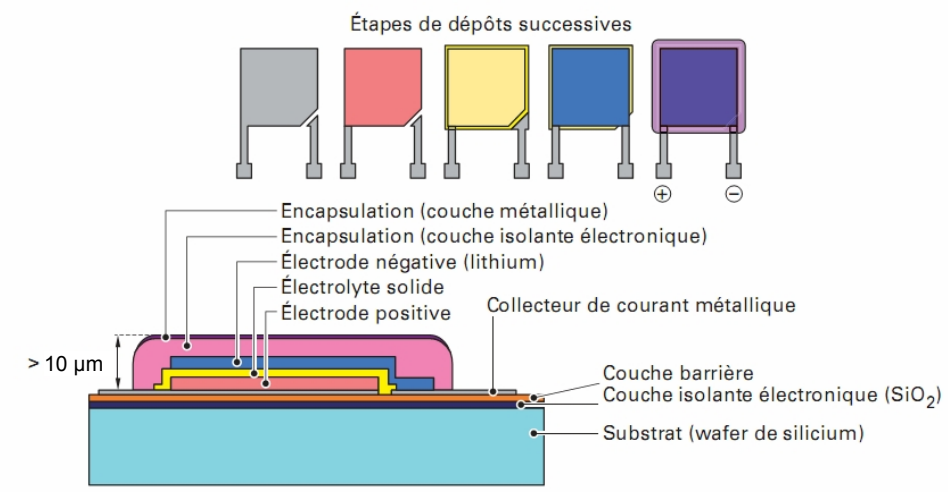

Figure I-2: Schéma d'une microbatterie et étapes de dépôt [1]

La première spécificité d'une microbatterie par rapport à un accumulateur massif provient des technologies spécifiques utilisées pour la préparer. Les technologies les plus utilisées pour réaliser les couches minces des microbatteries sont de type PVD *(Physical Vapor Deposition)*, PACVD *(Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition)*, VDP *(Vapor Deposition of Polymer)*, et plus rarement, CVD *(Chemical Vapor Deposition)*. Les technologies PVD et PACVD permettent de réaliser des dépôts minces de tous types de matériaux sur des substrats relativement froids (température inférieure à 200°C), ce qui permet l'utilisation de nombreux substrats. Les technologies CVD nécessitent souvent un substrat porté à une température bien plus élevée, ce qui en limite considérablement l'emploi, aussi bien du point de vue de la nature du substrat que des problèmes secondaires générés par une telle température (homogénéité, dilatation différentielle des éléments substrat/batterie/masque pour l'essentiel), même si l'utilisation de la PECVD *(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)* permet d'abaisser la température de dépôt. En fonction des applications visées, les microbatteries peuvent être déposées sur un substrat flexible ou

rigide et éventuellement être intégrées comme un composant classique à un microcircuit électronique, à condition qu'elles soient compatibles avec le traitement thermique nécessaire au processus de soudage (solder-reflow) utilisé en microélectronique.

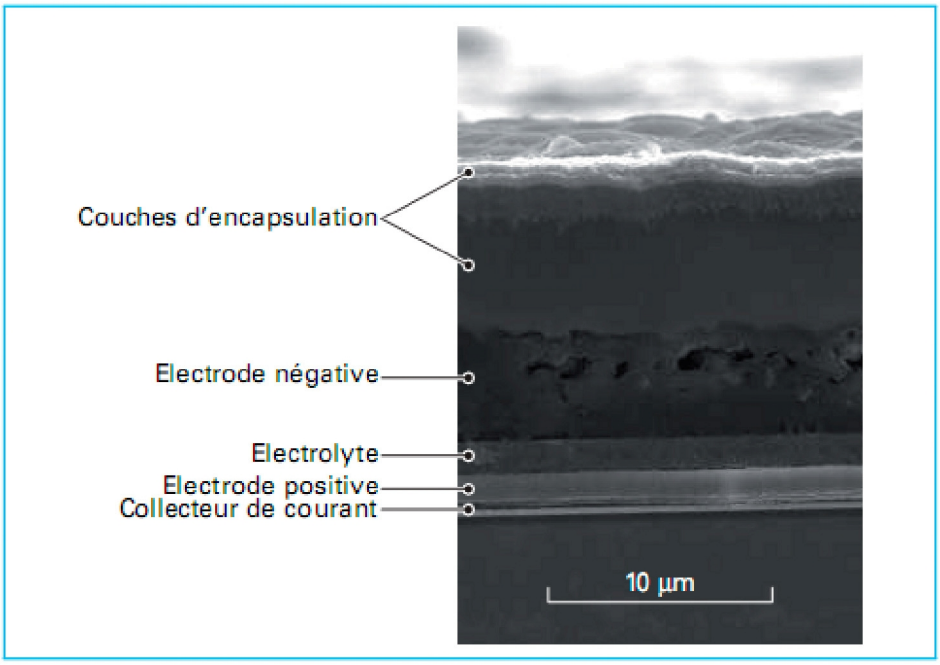

Figure I-3: Photographie MEB d'une microbatterie complète. Vue en coupe incluant l'encapsulation.

Les microbatteries développées dans ce travail sont de type bidimensionnel, les couches actives de la microbatterie sont donc déposées sur un substrat plan (wafer de silicium). Chaque couche mince possède une géométrie particulière afin que l'empilement soit fonctionnel. La géométrie désirée peut être obtenue:

- **soit en réalisant le dépôt au travers d'un masque mécanique:** les masques permettant de réaliser les motifs des couches minces successives sont des plaques assez minces (quelques dixièmes de mm au maximum) de façon à ce que les bords des masques ne viennent pas générer d'effet indésirable trop important lors du dépôt de la couche mince (effet d'ombrage). Ces plaques sont percées de trous correspondant aux motifs désirés. Il est important que ces masques soient plaqués le plus parfaitement possible sur le substrat de façon à limiter les débordements du dépôt sous les masques et limiter le désalignement entre couches. Plusieurs techniques sont utilisées:
  (i) les masques peuvent être doublés de contre-masques, plus rigides, légèrement en retrait des bords percés, qui permettent de serrer les masques sur le substrat

(ii) une force magnétique peut être appliquée par la face opposée du substrat

- **soit au moyen des techniques de gravure après que le dépôt a été réalisé sur toute la surface du substrat (photolithographie)**: outre la technique de masquage mécanique utilisée dans la plupart des cas, l'utilisation de techniques de photolithogravure est à l'étude dans quelques laboratoires. Ces techniques ont pour avantages principaux:
  (i) d'autoriser de meilleures définitions des motifs conduisant à des surfaces de microbatteries inférieures à 10^{-2} mm^2
  (ii) de permettre une plus grande densité de microbatteries
  (iii) d'éviter les inconvénients liés à la gestion des masques dans un procédé industriel

  Elles imposent cependant des étapes de fabrication en salle blanche et le contact avec des solutions chimiques potentiellement agressives. Ces contraintes sont gérées par le dépôt intermédiaire de couches de protection qui sont gravées après définition des motifs.
  W.C. West [3] a ainsi réalisé des microbatteries par un procédé faisant appel à des étapes de photolithographie. Dans ce cas, aucun procédé de gravure n'est utilisé. Les motifs ont été réalisés par un procédé dit de *lift-off*, pour l'électrode positive ($LiCoO_2$) et l'électrolyte (LiPON). Ces microbatteries ne comportent pas de lithium métallique; l'électrode négative est formée "in situ" pendant la charge entre le collecteur de courant anodique et une couche de recouvrement (nickel). La capacité mesurée avoisine la moitié de celle obtenue pour les microbatteries fabriquées par un procédé macroscopique (utilisation de masques mécaniques) dans les mêmes conditions. Récemment, un processus de photolithographie a été développé pour réaliser des microbatteries V_2O_5/LiPON/Li [4-6].

La seconde spécificité est qu'une microbatterie utilise un électrolyte solide, généralement vitreux, permettant la réalisation d'un système monolithique. Par rapport à un électrolyte liquide, il présente une conductivité ionique plus faible (d'un facteur 1000 environ, passant ainsi de 10^{-3} S/cm pour électrolyte liquide à 10^{-6} S/cm environ pour un électrolyte solide), ce qui limite l'utilisation de la microbatterie notamment à basse température. L'utilisation d'un électrolyte solide, dont la réactivité vis-à-vis des électrodes est minimale, conduit à une autodécharge extrêmement faible, ce qui pour peu que leur conductivité électronique intrinsèque soit de l'ordre de 10^{-13} S.cm^{-1} est particulièrement favorable en termes de stockage longue durée. Cela conduit également à de très bons rendements coulombiens.

La troisième spécificité concerne l'encapsulation. Afin de bien protéger la partie active de la microbatterie, l'encapsulation doit être parfaite vis-à-vis de l'humidité, de l'oxygène et de l'azote. L'encapsulation peut être réalisée :

- **soit par dépôt de couches minces alternant polymère et couche dense (métal ou silice);** cette méthode fait appel à des technologies de dépôt multicouche de polymère comme le Parylène® permettant de réduire la rugosité, alterné avec un dépôt barrière métallique PVD ou un dépôt de silice par PACVD [7]. Plusieurs séquences polymère/barrière sont en général bénéfiques, à l'image du procédé Barix® développé pour les OLED.
- **soit par un laminage d'une feuille barrière adhésive (aluminium + adhésif)**: cette méthode donne de bons résultats mais l'encapsulation est plus épaisse. Un film composé d'une partie polymère thermo-adhésif, d'épaisseur de 15 à 25 μm, et d'une partie aluminium d'épaisseur 10 à 20 μm est appliqué sur les parties sensibles de la microbatterie par laminage.

Il faut noter que les mesures de perméabilité sont très délicates, ce qui explique la publication de nombreux résultats contradictoires. La validation définitive d'une encapsulation est une opération très longue, puisqu'elle doit se faire sur la microbatterie complète pour être vraiment représentative.

1.4. Applications potentielles et perspectives de développement industriel

Les applications envisagées des microbatteries sont nombreuses et peuvent être regroupées dans trois catégories principales :

- ***applications comme source d'énergie de secours :*** la source d'énergie intégrée permet d'alimenter quelques fonctions de base en cas de défaillance de la batterie principale ou de son retrait pour remplacement ce qui est fondamental pour de nombreux composants électroniques telles les horloges à temps réel RTC (Real Time Clock) ou les mémoires SRAM (Static Random Acces Memory). Ces composants qui requièrent de très faibles courants (de l'ordre de quelques centaines de nA) sont actuellement alimentés en mode stand-by par des piles-bouton surdimensionnées en termes de capacité et d'épaisseur (>1 mm) pour une intégration optimale. Grâce à leur configuration tout solide et les matériaux qui les composent, les microbatteries répondent parfaitement à ce type d'application, en pouvant supporter les contraintes thermiques accompagnant le solder-reflow et ainsi peuvent être intégrées comme tous les autres composants électroniques.

- ***l'alimentation des étiquettes RFID*** : les étiquettes RFID *(Radio Frequency IDentification)* passives, semi-actives et actives nécessitent une source d'énergie embarquée afin de mesurer et sauvegarder des données. Par ailleurs, la transmission des données est fondamentale pour l'usage de ces produits. Une source d'énergie embarquée permet d'augmenter les distances de transmission actuelles de l'ordre du centimètre jusqu'au mètre. Le marché des étiquettes actives était de 550 M$ en 2006 et est estimé à 6000 M$ pour 2015. Pour pénétrer ce marché attractif, les microbatteries devront répondre aux contraintes économiques. Elles devront également confirmer leur capacité à être fabriquées sur un substrat flexible, à fonctionner à basse température et à fournir une capacité élevée [1].
- ***l'alimentation des capteurs autonomes :*** les experts prévoient une forte augmentation du marché des réseaux de capteurs sans fil dans les prochaines années pour atteindre 25 milliards d'euros en 2011 contre 800 M€ aujourd'hui. Le domaine du médical est également demandeur de sources d'énergie embarquées pour alimenter des microsystèmes implantés. On peut notamment citer : les pacemakers, les défibrillateurs, les pompes à insuline, les systèmes pour lutter contre l'incontinence, les implants cochléaires, les neurostimulateurs... On estime que 10 000 systèmes de ce type ont été implantés. Une source d'énergie intégrée, telle une microbatterie, améliorerait significativement l'autonomie et la sécurité des technologies associées. [1].

2. Matériaux pour microbatteries au lithium

2.1. Electrode positive

Au cours de la réaction d'insertion dans l'électrode positive, les ions lithium diffusent de la surface vers l'intérieur du matériau hôte et simultanément un taux équivalent d'électrons occupent la bande de conduction du solide. Le matériau d'électrode positive idéal est donc un conducteur mixte avec une bonne conductivité ionique et électronique, capable d'insérer réversiblement un ou plusieurs ions lithium par élément de transition, ce qui nécessite une bonne stabilité du réseau hôte. Le matériau d'électrode positive doit aussi être stable chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte à tous les stades de la réaction d'intercalation. Ainsi, une bonne électrode positive se définit par [8]:

- une bonne capacité massique
- un potentiel standard élevé
- une conductivité ionique (due à l'ion Li^+ inséré) et électronique élevée

- une réversibilité de la réaction d'insertion, ce qui nécessite la stabilité du réseau hôte (augmentation de la durée de vie du cycle charge/décharge)

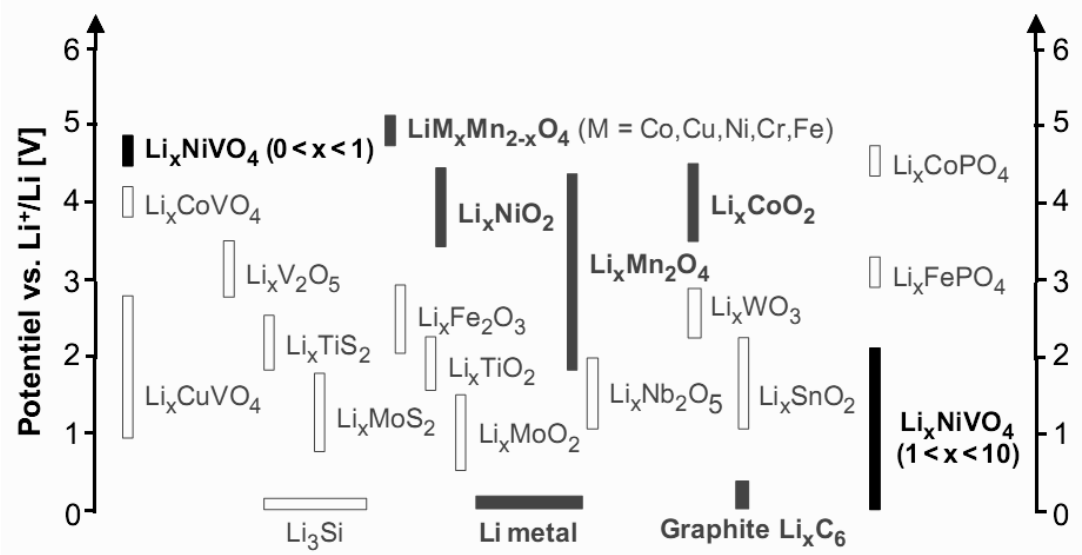

Figure I-4: Potentiel de travail approximatif d'oxydes et de sulfures lithiés de matériaux de transition [9] (la position horizontale n'a pas de signification particulière).

La plupart des matériaux d'électrode positive utilisés dans les microbatteries dérive de matériaux massifs reconnus pour leurs bonnes performances électrochimiques, principalement des oxydes ou des sulfures (ou oxysulfures) de métaux de transition (Figure I-4). Les principaux matériaux d'électrode positive utilisés dans les microbatteries au lithium sont regroupés dans le Tableau I-1 avec leurs méthodes d'élaboration et l'empilement tout solide dans lequel ils ont été testés.

Tableau I-1: Exemples de matériaux d'électrode positive et leurs méthodes de synthèse utilisées pour la préparation de microbatteries.

Matériaux	Empilement	Méthode de dépôt	Réf.
TiS_2	Li/ $Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$/ TiS_2	CVD	[10]
TiO_yS_z	Li/ $0,31Li_2SO_4$-$0,31LiO_2$-$0,38B_2O_3$/ TiO_yS_z	PVD (cible TiS_2)	[11, zhang12, 13]
V_2O_5	Li/ LiPON/ V_2O_5	PVD (cible V)	[14]
$LiCoO_2$	Li/ LiPON/ $LiCoO_2$	PVD + recuit 700°C	[15]
$LiCoO_2$	$Li_4Fe_{0,5}Ti_{4,5}O_{11,75}$/ $LiBO_2$/ $LiCoO_2$	PVD + recuit 600°C	[16]
$LiCoO_2$	$Si_{0,7}V_{0,3}$/ $Li_{31,9}Si_{0,28}PO_{1,1}N$/ $LiCoO_2$	PVD + recuit 900°C	[17]
$LiMn_2O_4$	Li/ LiPON/ $LiMn_2O_4$	PVD + recuit de 400°C à 900°C	[14, 18]
$LiMn_2O_4$	Li/ LiPON/ $LiMn_2O_4$	Evaporation par faisceau d'électrons, recuit 300°C à 800°C	[18]

Les premières microbatteries en couche mince utilisant le TiS_2 comme électrode positive ont été développées en 1983 par Kanehori et al. [10]. Ces derniers ont obtenu, pour un empilement de type $Li/Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4/TiS_2$, une capacité de 150 $\mu Ah.cm^{-2}$, pour une couche TiS_2 de 1 µm cyclée sous une densité de courant j = 3 $\mu A.cm^{-2}$ entre 2,5 V et 1,5 V. La perte de capacité était de l'ordre de 20 % après 2000 cycles.

Plusieurs études portent également sur le TiO_yS_z [11-13]. L'intérêt du TiO_yS_z est qu'il peut être déposé sur des substrats en polymère à température ambiante. Sa tension de travail se situe entre 3,3 V et 1,5 V (des tensions très inférieures peuvent être atteintes si nécessaire). Il peut être déposé :

- soit par pulvérisation directe d'un composé TiS_2 sous atmosphère contrôlée
- soit à partir d'une cible de titane en atmosphère réactive sous pression partielle de H_2S

D'autres matériaux ont également été étudiés et testés dans les microbatteries tels que $LiCoO_2$ [16-19] et $LiMn_2O_4$ [18, 20, 21]. Ces derniers présentent d'excellentes performances quand ils sont cristallisés, ce qui nécessite un recuit après dépôt entre 400 et 700°C. Par ailleurs, leur potentiel de fonctionnement par rapport au lithium est plus élevé que pour les sulfures (Figure I-4), typiquement 4 V vs. Li/Li^+.

Le pentoxyde de vanadium (amorphe ou cristallisé) et ses équivalents dopés présentent également des propriétés intéressantes [14, 22-25]. En effet, V_2O_5 affiche une capacité spécifique attractive, la valeur théorique étant d'environ 232 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ pour une fenêtre de potentiel de 3,8-1,5 $V/Li^+/Li$ [25].

2.2. Electrolyte solide

Le rôle de l'électrolyte est de permettre le transport des ions lithium et d'assurer l'isolation électronique entre les deux électrodes. Ainsi, un bon électrolyte pour microbatteries doit satisfaire les critères suivants:

- une conductivité ionique élevée pour assurer un transfert rapide des ions lithium d'une électrode à l'autre
- une conductivité électronique négligeable afin de limiter l'auto-décharge
- une faible énergie d'activation
- une inertie chimique vis-à-vis des matériaux d'électrode positive et négative
- une stabilité électrochimique dans une fenêtre de potentiel compatible avec celle des électrodes est nécessaire afin d'éviter la décomposition de l'électrolyte lors du cyclage de la microbatterie

- une bonne stabilité thermique afin d'être compatible par exemple avec le procédé de solder-reflow et de permettre une utilisation de la microbatterie sur une large gamme de température
- une bonne vitesse de dépôt

Les avantages liés à l'utilisation d'électrolytes solides dans les accumulateurs au lithium et lithium-ion sont nombreux : pas de fuite de liquide, bonne stabilité thermique et électrochimique ... De nombreux matériaux d'électrolyte solide ont été développés ces dernières années. Cependant, dans cette partie, nous nous focaliserons sur les verres conducteurs ioniques qui présentent des propriétés intéressantes et peuvent être déposés par pulvérisation cathodique. Ces matériaux présentent généralement une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8} $S.cm^{-1}$ à température ambiante. Comme les matériaux d'électrode négative et positive, les électrolytes solides utilisés dans les microbatteries en couche mince dérivent des verres massifs. Ces matériaux associent généralement trois composants de base [1, 26]:

- un formateur de réseau (B_2O_3, SiO_2, P_2O_5...)
- un modificateur de réseau (Li_2O)
- et parfois un sel dopant (LiI, Li_2SO_4...)

Les verres conducteurs sont généralement des solides amorphes présentant un désordre à longue distance bien qu'ils soient ordonnés à courte distance. Leurs avantages par rapport aux matériaux cristallisés sont liés à leur nature désordonnée, c'est-à-dire une conductivité ionique isotrope, une absence de joints de grains, ce qui conduit à une limitation des défauts et de courants de fuite éventuels. Plusieurs systèmes et compositions d'électrolyte solide ont été proposés pour une utilisation dans les microbatteries. Le Tableau I-2 récapitule les propriétés des matériaux d'électrolyte qui apparaissent comme les plus prometteurs à utiliser dans les microbatteries en couches minces.

Tableau I-2: Propriétés de quelques électrolytes solides

Electrolyte	Stabilité (E *vs. Li+/Li*)	σ ($S.cm^{-1}$) à 25°C	E_a *(eV)*	Ref.
$Li_{2,9}Si_{0,45}PO_{1,6}N_{1,3}$	0 – 5,5 V	$1,2.10^{-5}$	0,48	[27]
$LiBO_2$-0,7Li_2SO_4	0 – 5,8 V	$2,5.10^{-6}$	0,51	[28]
$Li_{2,9}PO_{3,3}N_{0,46}$	0 – 5,5 V	$3,3.10^{-6}$	0,54	[29]
$Li_{3,3}PO_{3,9}N_{0,17}$	0 – 5,5 V	$2,2.10^{-6}$	0,56	[30]
$Li_{0,29}S_{0,28}O_{0,35}N_{0,09}$	0 – 5,5 V	2.10^{-5}	0,47	[31]
Thio-LISICON	0 – 5 V	$7,4.10^{-4}$	0,21	[32, 33]

σ: *conductivité ionique à 25°C*

L'électrolyte solide utilisé dans les premières microbatteries TiS_2//Li au début des années 1980 avait pour composition $0,6[0,6B_2O_3\ 0,4Li_2O]0,4Li_2SO_4$ [1, 34]. Existant à l'état massif, ce matériau est relativement riche en lithium grâce à la présence de sel dopant. Sa conductivité ionique est ainsi, assez élevée (2.10^{-7} $S.cm^{-1}$).

Au début des années 1990, Bates et al. [30, 35] ont proposé une approche novatrice. Ils ont montré que l'incorporation d'azote dans le réseau vitreux permet d'augmenter la conductivité ionique d'un facteur 30 à 50 par rapport au Li_3PO_4 [29, 36, 37]. En pulvérisation cathodique, il suffit d'utiliser l'azote comme gaz de décharge pour nitrurer les couches produites. On obtient des couches minces amorphes de LiPON ($Li_xPO_yN_z$, typiquement x = 2,1 à 3,4 ; y = 1,3 à 3,8 ; z = 0 à 1,4) en pulvérisant une cible de Li_3PO_4 sous un plasma d'azote. On note d'excellentes propriétés concernant ce matériau : une conductivité ionique élevée (3.10^{-6} $S.cm^{-1}$), une bonne stabilité électrochimique [14, 18], une simplicité de formulation de la cible et de la mise en œuvre et une faible sensibilité aux conditions opératoires. Grâce à ces avantages, ce matériau est utilisé fréquemment dans de nombreuses microbatteries. En témoigne le nombre important d'études qui lui ont été consacrées, en particulier sur l'influence des paramètres de dépôt [38, 39].

Une étude menée par Birke et al. [40] a montré que le LiPON n'est pas stable au contact de l'humidité de l'air. Il se dégagerait du PH_3 d'après les auteurs de cette étude. Une modification de la composition de l'électrolyte LiPON en LiPON-B via l'incorporation de l'élément Bore amène une amélioration de la stabilité globale de la couche tout en préservant les propriétés électrochimiques [41].

2.3. Electrode négative

Un bon matériau d'électrode négative doit vérifier les critères suivants :

- une capacité d'insérer/désinsérer du Li à bas potentiel
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte
- une bonne réversibilité de la réaction d'insertion/désinsertion du lithium
- une capacité à insérer une grande quantité de lithium par unité de volume
- une conductivité ionique élevée
- une conductivité électronique également élevée

Dans l'optique d'une production industrielle le matériau d'électrode négative devrait également supporter les traitements thermiques nécessaires au solder-reflow pour être intégré comme un composant classique à un microcircuit électronique. De ce fait, l'utilisation de lithium métallique n'est sans doute pas adaptée en raison de sa température de fusion relativement basse (181°C).

Afin d'éviter les problèmes occasionnés par la manipulation du lithium, certains auteurs tels que Neudecker et al. [42, 43] ont proposé une alternative. Il s'agit d'une microbatterie de type "Li-free": Cu/LiPON/$LiCoO_2$. Au lieu d'être déposé par évaporation le lithium est électrodéposé sur l'électrode négative-collectrice de courant pendant la charge initiale. Plusieurs matériaux d'électrode négative-collectrice de courant ont été testés (Ti, TiN_x, V, VN_x, Co, Ni, NiN_x et Cu) mais aucun ne fournit une durée de vie en cyclage intéressante. En effet, le lithium diffuse à travers les joints de grains de l'électrode négative-collectrice de courant. Il se forme alors en surface du collecteur Li_2O ou du Li_3N électrochimiquement inactif qui bloque une partie du lithium fourni par $LiCoO_2$, entraînant une perte de capacité. Par exemple, le système Cu/LiPON/$LiCoO_2$ cyclé à 100 $\mu A.cm^{-2}$ présente une capacité initiale de 110 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$, mais de seulement 40 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ après 3 cycles et de 20 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ au bout de 100 cycles. Les études par microscopie électronique à balayage ont également montré que le dépôt électrochimique du lithium n'est pas continu sur le collecteur de courant.

Le graphite utilisé couramment dans les accumulateurs Li-ion n'est pas compatible avec les procédés de dépôt de couches minces et donc peu étudié comme matériau d'électrode pour microbatteries. Hess et al. [44] ont obtenu de bons résultats en électrolyte liquide avec des électrodes multicouches en graphite, préparées par méthode sol-gel. Les nanotubes de carbone multi-parois (MWNT Multi Walls Nano Tube) sont également étudiés [45-47] mais ne semblent pas adaptés au dépôt d'un électrolyte solide.

Plusieurs autres matériaux ont également été proposés.

2.3.1. Les oxydes

Des oxydes à base de titane du type $Li_4Ti_5O_{12}$ ont été utilisés comme matériaux d'électrode négative car ils insèrent le lithium de manière réversible avec une capacité théorique de 170 $mAh.g^{-1}$ à un potentiel de 1,55 V vs Li/Li^+ [48], mais aussi parce que la variation volumique entre état inséré et désinséré est quasi nulle. Les couches minces de 1µm de $Li_4Ti_5O_{12}$ ont permis d'obtenir des valeurs de capacité de 50 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ avec une électrode positive de $LiCoO_2$ [49]. Leur élaboration par voie sol-gel nécessite un recuit à haute température (600–800°C).

D'autres auteurs tels que Brousse et Schleich ont travaillé sur des électrodes négatives en couches minces de $Li_4Ti_5O_{12}$ et $LiTi_2O_4$. Ces électrodes négatives ont été testées dans des empilements tout solide, associées à des électrodes positives en $LiCoO_2$ et $LiMn_2O_4$ et des électrolytes du type $Li_{0,33}La_{0,56}TiO_3$ [50] ou $Li_{3,6}V_{0,4}Ge_{0,6}O_4$ et $Li_3Zn_{0,5}GeO_4$ [51]. Un des inconvénients de ces électrodes négatives est leur potentiel d'insertion du lithium élevé (1,6 V pour $Li_4Ti_5O_{12}$ et 1,3 V vs. Li/Li^+ pour $LiTi_2O_4$) qui diminue notablement le potentiel de travail de l'accumulateur. De plus, l'élaboration de ces électrodes négatives

par spray nécessite un recuit sous air à des températures de 600 à 750°C. Les travaux menés par Birke et al. [52] sur un empilement du type $Li_4Fe_{0,5}Ti_{4,5}O_{11,75}$ (650 nm)/ $LiBO_2$ (1 μm)/ $LiCoO_2$ (1 μm) ont montré une capacité d'environ 60 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ lors du premier cycle. L'empilement a été testé entre 0 et 2,6 V. La perte de capacité entre le premier et le vingtième cycle est inférieure à 15 % mais il n'y a pas de données sur un nombre de cycles plus élevé.

Certains auteurs tels que Guyomard et al. se sont intéressés aux vanadates de type Li_xMVO_4 avec M = Ni, Co, Cd et Zn ($1 < x < 8$) [53]. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des électrodes composites en vanadates de nickel et de zinc, avec des capacités lors de la première décharge de 800 à 900 $\mu Ah.g^{-1}$ (calculées à partir de la masse totale: matériau actif + carbone). Ces vanadates présentent une bonne cyclabilité sur 100 cycles et la synthèse des précurseurs cristallisés nécessite une étape de cristallisation sous air à 500°C. Des couches minces de vanadate de nickel élaborées par pulvérisation cathodique ont été étudiées par Reddy et al. [54, 55]. Les capacités les plus élevées ont été atteintes à partir de films amorphes de composition $Li_{1,1}NiVO_4$. Une capacité réversible de 870 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ a pu être maintenue sur presque 100 cycles malgré une chute de capacité irréversible initiale de l'ordre de 15 %.

2.3.2. Les oxydes à base d'étain

De bonnes performances électrochimiques ont également été obtenues avec des électrodes à base d'oxyde d'étain SnO et SnO_2 [56-59]. Au milieu des années 1990, Fuji Photo Film Co. a déposé une série de brevets [60-62] dans lesquels les électrodes négatives à base de carbone étaient remplacées par des oxydes amorphes des éléments métalliques des groupes III, IV et V. Grâce à ces résultats prometteurs, ce type d'électrode négative suscite depuis un fort intérêt.

Cependant ces oxydes d'étain présentent une forte capacité irréversible, liée principalement au mécanisme de la réaction d'insertion. Plusieurs auteurs ont démontré que durant le premier cycle cette réaction entraîne la formation d'oxyde de lithium et d'étain métallique [59, 63]. Le mécanisme électrochimique proposé par Courtney et Dahn [59] est un mécanisme réactionnel en deux étapes. Dans le cas de SnO_2, il consiste en une réduction de l'oxyde en son métal et la formation de Li_2O (eq. 1.7), suivie de la réaction de l'étain avec le lithium pour former des alliages du type Li_xSn (eq. 1.8).

$$\mathbf{SnO_2 + 4\,Li^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,Li_2O + Sn} \qquad \textbf{(eq. 1.7)}$$

$$\mathbf{Sn + x\,Li^+ + x\,e^- \leftrightarrow Li_xSn} \qquad \textbf{(eq. 1.8)}$$

R.A. Huggins a étudié la formation des différents alliages tels que LiSn, Li_7Sn_3, Li_5Sn_2, $Li_{13}Sn_5$, Li_7Sn_2 [64, 65] jusqu'aux composés les plus lithiés tel que $Li_{22}Sn_5$ ou $Li_{21}Sn_5$ [66, 67].

La première réaction (eq. 1.7) généralement considérée comme irréversible ou très peu réversible, consomme du lithium, ce qui engendre une perte de capacité de l'ordre de 710 $mAh.g^{-1}$ entre le 1er et le 2ème cycle. La formation d'alliages Li_xSn (eq. 1.8) correspond quant à elle à une capacité réversible de plus de 750 $mAh.g^{-1}$, d'où une capacité théorique initiale de 1491 $mAh.g^{-1}$. La capacité irréversible atteint ainsi environ 50 %, ce qui en l'état est extrêmement pénalisant dans une configuration Li-ion (nécessité de 100 % d'excès d'électrode positive lithiée pour compenser la perte initiale). Une autre limitation des électrodes négatives à base d'oxydes d'étain est son expansion volumique importante de l'ordre 400 %. Ces variations de volume peuvent poser des problèmes de décohésion au niveau de l'électrode, mais la matrice de Li_2O amorphe (eq. 1.7) permet de compenser ces déformations mécaniques sur quelques centaines de cycles avant qu'une perte de capacité ne soit visible en électrolyte liquide.

Les oxydes d'étain ont également été étudiés en couches minces. Brousse et al. ont travaillé sur des films cristallisés de SnO_2 élaborés par CVD à basse pression [68]. Pour les films SnO_2 de 700 nm d'épaisseur, une capacité réversible de 500 $mAh.g^{-1}$ a été obtenue pendant plus de 100 cycles sous une densité de courant de 100 $\mu A.cm^{-2}$. Cependant la perte de capacité irréversible engendrée lors du 1er cycle est toujours aussi importante (800 $mAh.g^{-1}$).

Nam et Yoon ont proposé des structures différentes d'électrode en couches minces. Plutôt que de partir d'une électrode en SnO_2, ils ont choisi d'élaborer directement une matrice de Li_2O avec de l'étain métallique par pulvérisation cathodique [69]. Une structure multicouche Sn/Li_2O et une autre composée de microcristallites de Sn dans une matrice amorphe de Li_2O (réalisé par co-pulvérisation) ont montré des résultats intéressants. En comparaison avec une électrode en SnO_2, elles possèdent une perte de capacité irréversible inférieure à 50 % par rapport à la capacité initiale au 1er cycle qui est de 1160 $mAh.g^{-1}$ et montrent un meilleur comportement en cyclage après 500 cycles. Bien que ces films aient une meilleure tenue en cyclage, leurs performances en électrolyte liquide restent assez faibles avec 400 $mAh.g^{-1}$ après 300 cycles, notons que la capacité réversible au 2ème cycle est de 520 $mAh.g^{-1}$.

2.3.3. Les oxynitrures

Des couches minces d'oxynitrures ont également été étudiées dans le but de les intégrer dans des empilements tout solide en couches minces. Bates et al. ont ainsi breveté l'utilisation d'oxynitrures de silicium et d'étain (SiTON) [70, 71] comme matériaux

d'électrode négative. Les films de SiTON ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en mode radiofréquence à partir d'une cible de $SnSiO_3$ sous atmosphère d'azote. Les films obtenus sont caractérisés par la composition suivante $SiSn_{0,87}O_{1,2}N_{1,72}$. Ces films testés dans un empilement tout solide de type SiTON/LiPON/$LiCoO_2$ présentent une bonne cyclabilité sur plus de 1000 cycles entre 0 V et 1,2 V.

Entre 4,2 V et 2,7 V sous une densité de courant de 5 $mA.cm^{-2}$, l'empilement SiTON(50 nm)/LiPON(1 μm)/$LiCoO_2$(600 nm) présente des capacités initiales de 660 $mAh.g^{-1}$ (≈ 270 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$) et 780 $mAh.g^{-1}$ (≈ 310 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$) après un recuit de 10 min à 250°C sous air. Ainsi, il semblerait que cet empilement puisse supporter le solder-reflow. Des tests de tenue en cyclage réalisés sur un système SiTON(10 nm)/LiPON(1,5 μm)/$LiCoO_2$(200 nm) entre 3,97 V et 2,7 V ont montré une très bonne cyclabilité sur plus de 3000 cycles avec une capacité réversible de 650 $mAh.g^{-1}$. Etant donnée la capacité initiale de 700 $mAh.g^{-1}$, cet empilement présente une chute de capacité de 0,001 % par cycle. Ensuite, ce système a été cyclé avec une borne de potentiel supérieure fixée à 4,1 V afin d'augmenter la capacité. Cette dernière est passée de 650 à 920 $mAh.g^{-1}$ mais la perte de capacité est plus marquée au cours des cycles suivants. Le point le plus intéressant de ce système est de démontrer qu'il est possible de réaliser un dispositif présentant une très bonne cyclabilité sur plusieurs milliers de cycles, et compatible avec le solder-reflow.

2.3.4. Les alliages de lithium

Les alliages binaires avec le lithium ont été utilisés la première fois en tant qu'électrode négative dans les piles-boutons en 1983 par Matsushita au Japon. Ces électrodes négatives à base d'alliages binaires avec le lithium retiennent une attention particulière grâce à leur capacité spécifique largement plus élevée que celle du carbone (372 $mAh.g^{-1}$ pour LiC_6) allant de 660 $mAh.g^{-1}$ pour Li_3Sb à 3579 $mAh.g^{-1}$ pour $Li_{15}Si_4$ en passant par 990 $mAh.g^{-1}$ pour LiAl et $Li_{4,4}Sn$ et 1385 $mAh.g^{-1}$ pour $Li_{15}Ge_4$ [72, 73] (Figure I-5). Au milieu des années 80, un grand nombre de ses systèmes binaires, tels que Li-Sn, Li-Sb, Li-Pb, Li-Cd, Li-Bi et Li-Zn a été étudié par Wang et Huggins [64-66, 74, 75] en électrode composite avec des électrolytes organiques à température ambiante.

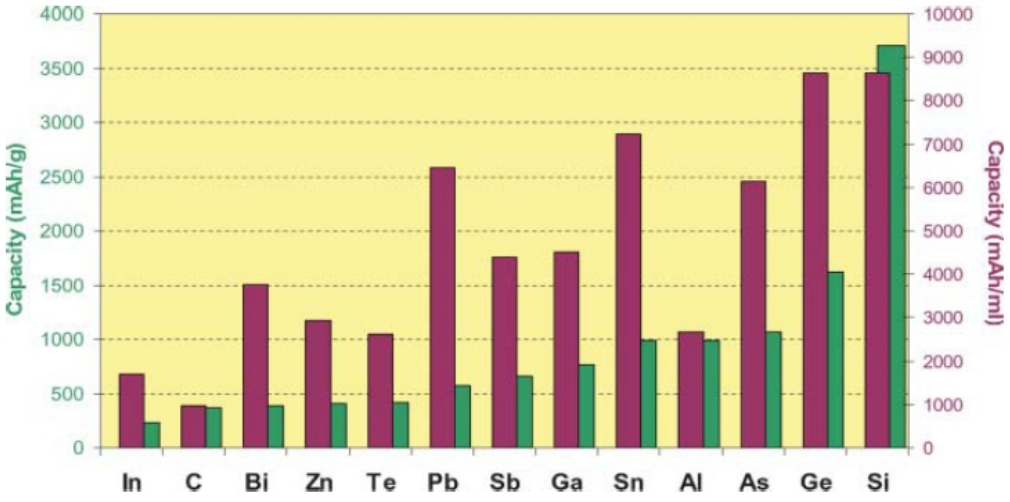

Figure I-5: Capacités massiques (en vert) et volumiques(en bordeaux) de différents matériaux utilisables comme matériaux d'électrode négative d'après [76], correspondant à la réaction xLi + M → Li_xM.

Cependant, l'inconvénient majeur de ces alliages est qu'ils présentent une forte variation de volume lors du cyclage entraînant généralement une décohésion mécanique de l'électrode. Cela se traduit par une chute de capacité irréversible après un certain nombre de cycles. Cette expansion volumique peut atteindre 238 % [77] pour LiAl, 240 % pour $Li_{15}Ge_4$ [78-81], 280 % pour $Li_{15}Si_4$ [82-85] et jusqu'à 358 % [86] pour $Li_{4,4}Sn$.

Un certain nombre de ces matériaux a également été étudié sous forme de couches minces. Grâce à leurs capacités théoriques importantes, un potentiel de fonctionnement souvent inférieur à 0,5 V *vs* Li^+/Li et la possibilité d'être préparés par pulvérisation cathodique, les matériaux formant des alliages avec le lithium [72, 87] (Figure I-5 : Si, Sn, Ge, Al, Zn...) suscitent un intérêt particulier comme matériau d'électrode négative pour microbatteries. Parmi les matériaux les plus étudiés figurent le silicium, l'étain et le germanium qui ont des capacités théoriques respectivement égales à 834 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ ($Li_{15}Si_4$), 726 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ ($Li_{22}Sn_5$) et 740 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ ($Li_{15}Ge_4$) [72, 76, 78, 88]. Cependant, l'expansion volumique importante (de l'ordre de +300 %) lors de l'insertion du lithium engendre des contraintes mécaniques répétées au cours de l'insertion/désinsertion du lithium. Ceci conduit (en configuration électrolyte liquide et/ou électrode composite) à une détérioration du matériau d'électrode et donc limite la tenue en cyclage de ce type d'électrodes négatives.

Afin d'améliorer les propriétés électrochimiques de ces matériaux, plusieurs solutions ont été proposées. Les solutions les plus appréciées consistent à les associer soit sous forme d'alliages préparés par co-pulvérisation [89-91], soit sous forme de multicouches [92-96], avec des métaux non-alliables avec le lithium (Zr [97], Cu [98], Mo [94], Fe [96],

Co [93], Ag [95] ...). De par leur grande ductilité, ces éléments permettraient d'accommoder les contraintes dues aux variations volumiques. La tenue en cyclage de ce type d'électrodes négatives se trouve alors nettement améliorée.

Dans le cas des microbatteries, l'impact de ces variations volumiques reste incertain. D'une part, la constitution monolithique de l'objet est susceptible de le rendre mécani-plus sensible à toute variation dimensionnelle interne. D'autre part, si on compare les variations d'épaisseur attendues (par ex. pour Si et Ge) à celles déjà mises en jeu dans le cas de l'utilisation du lithium métallique, on constate que celles-ci restent inférieures (Figure I-6).

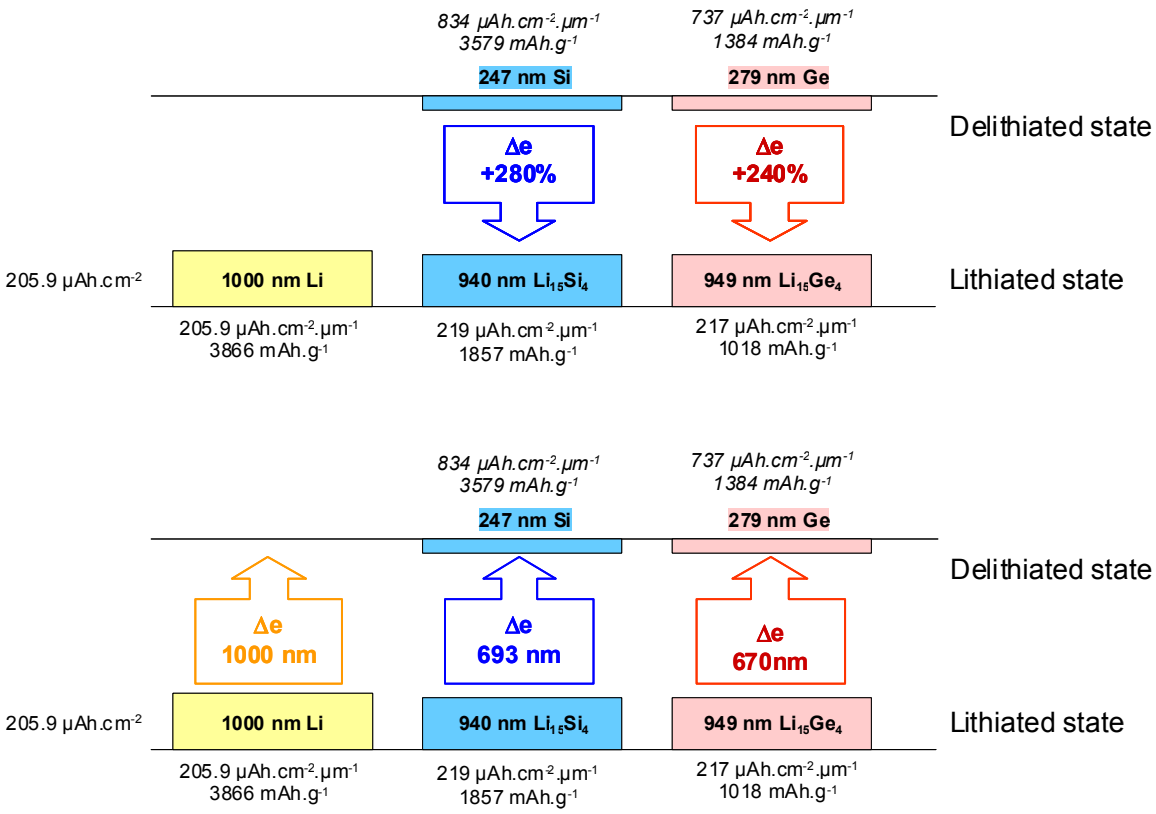

Figure I-6: Comparaison de l'évolution de l'épaisseur entre l'état lithié et délithié pour des électrodes de Li, de Si et de Ge en couches minces. Le choix des épaisseurs a été fait de manière à avoir la même capacité surfacique (ici 205,9 µAh.cm^{-2})à l'état lithié.

2.4. Le silicium.

Parmi les matériaux alternatifs, le silicium semble être un bon candidat grâce aux avantages suivants:

- capacité massique et volumique la plus élevée par rapport aux autres matériaux alternatifs: 834 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ ($Li_{15}Si_4$) à température ambiante, proche de la capacité du lithium métal [76, 85] (cf. Figure I-5)
- possibilité de dopage important permettant d'améliorer la conductivité électronique
- possibilité d'être déposé par pulvérisation cathodique, technique de dépôt utilisée à la fois pour l'électrode positive et l'électrolyte, ce qui permettrait donc d'avoir une méthode de dépôt unique
- coût peu élevé car le silicium est un des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre

2.4.1. Alliages lithium-silicium : Li_xSi

Le diagramme de phase du système lithium-silicium (Figure I-7) montre que le silicium forme avec le lithium quatre composés définis : $Li_{12}Si_7$, Li_7Si_3, $Li_{13}Si_4$ et $Li_{22}Si_5$, correspondant respectivement à 1,71, 2,33, 3,25 et 4,4 atomes de lithium par atome de silicium [99].

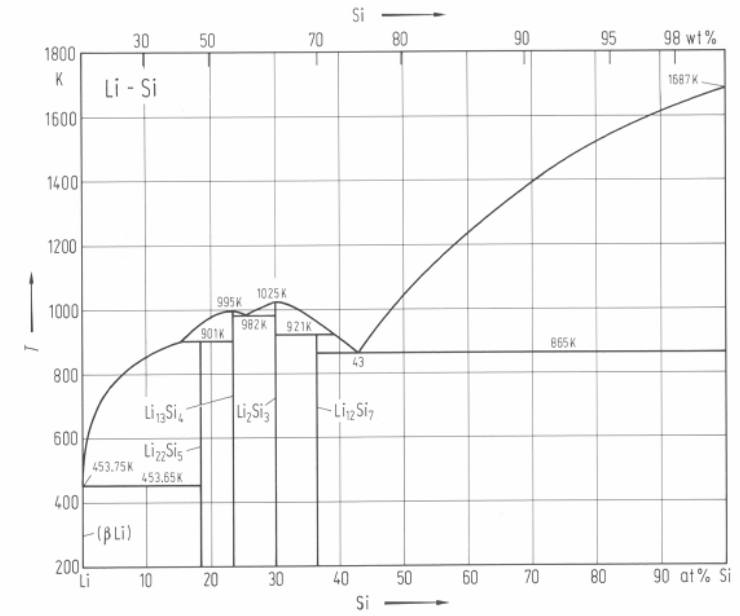

Figure I-7: Diagramme de phase du système Li – Si [99]

Le silicium a été initialement utilisé comme électrode négative pour les piles thermiques fonctionnant à haute température dans les années 1970 [87, 100, 101]. Dans de telles conditions, les composés intermétalliques cristallins observés sur le diagramme de phase sont formés pendant l'insertion/désinsertion du lithium, la phase la plus riche en lithium $Li_{22}Si_5$, correspond à une capacité spécifique de 4199 $mAh.g^{-1}$. Huggins et al. [74] ont déterminé par titration coulométrique les domaines de stabilité en potentiel pour ces composés Li_xSi à 415°C (Figure I-8).

La phase la plus riche en lithium $Li_{22}Si_5$ fut un sujet de controverse car selon Nesper et al. [67], sa stœchiométrie serait plus proche de $Li_{21}Si_5$. Cependant, la formation électrochimique à température ambiante de la phase $Li_{22}Si_5$ reste incertaine car la capacité théorique correspondante de 4200 mAh/g ($Li_{22}Si_5$) n'a jamais été atteinte expérimentalement pour l'instant. Les travaux menés par Obrovac et al. [84, 85] ont indiqué que la phase la plus riche en lithium à température ambiante, cristallisant en dessous de 50 mV, serait en réalité $Li_{15}Si_4$ et non $Li_{21}Si_5$ ou $Li_{22}Si_5$. Plus récemment, Kwon et al. ont montré que la phase la plus riche en lithium $Li_{21}Si_5$ répertoriée sur le diagramme de phase Li-Si a été obtenue électrochimiquement mais dans des conditions bien particulières à température élevée entre 100°C et 120°C [102].

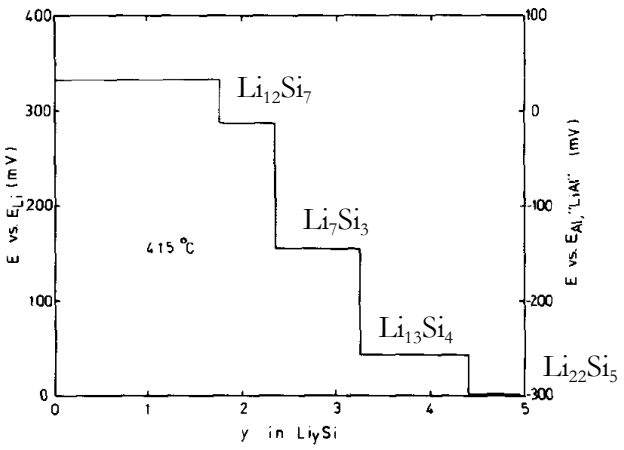

Figure I-8: Courbe de titration coulométrique pour le système Li-Si à 415°C [74]

Le Tableau I-3 récapitule les propriétés structurales et l'expansion volumique associées à la formation des différents alliages Li_xSi par rapport à la structure initiale du silicium. $Li_{15}Si_4$ qui fera l'objet d'une description détaillée dans le paragraphe suivant, est également présent dans ce tableau. Comme les autres matériaux formant des alliages avec le lithium, l'inconvénient majeur du silicium est donc a priori l'expansion volumique importante de l'ordre de 280 % (Figure I-9, Tableau I-3) occasionnée par l'insertion de lithium (Figure I-10), susceptible de provoquer une diminution des performances et de sévères dommages à l'ensemble de l'empilement [103].

Tableau I-3: Groupe d'espace, nombre de motifs par maille (Z), masse volumique (ρ) et expansion volumique ($\Delta V/V_{Si}$) des différents alliages lithium-silicium d'après [67].

Composé	Li_xSi	Groupe d'espace	Z	ρ ($g.cm^{-3}$)	$\Delta V/V_{Si}$
Si	-	$F\bar{4}3m$	8	2,3	0,0
$Li_{12}Si_7$	$Li_{1,71}Si$	*Pnma*	8	1,5	117
Li_7Si_3	$Li_{2,33}Si$	$R\bar{3}m$	2	1,4	157
$Li_{13}Si_4$	$Li_{3,25}Si$	*Pbam*	2	1,3	236
$Li_{15}Si_4$	$Li_{3,75}Si$	$I\bar{4}3d$	4	1,2	281
$Li_{21}Si_5$	$Li_{4,2}Si$	$F\bar{4}3m$	16	1,2	312

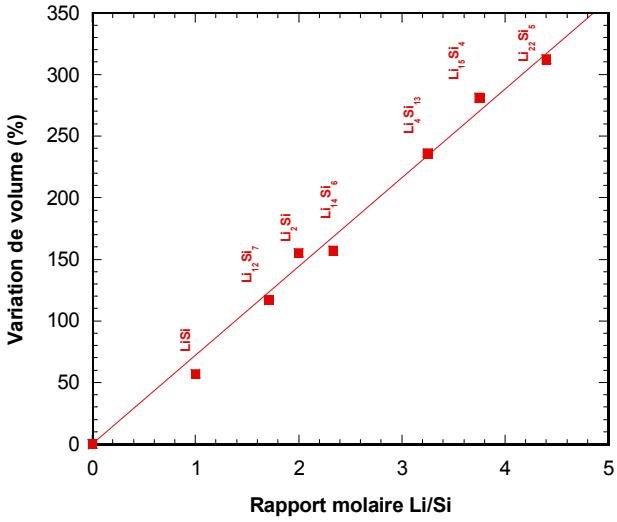

Figure I-9: Variation volumique en fonction de la quantité de Li insérée dans Si.

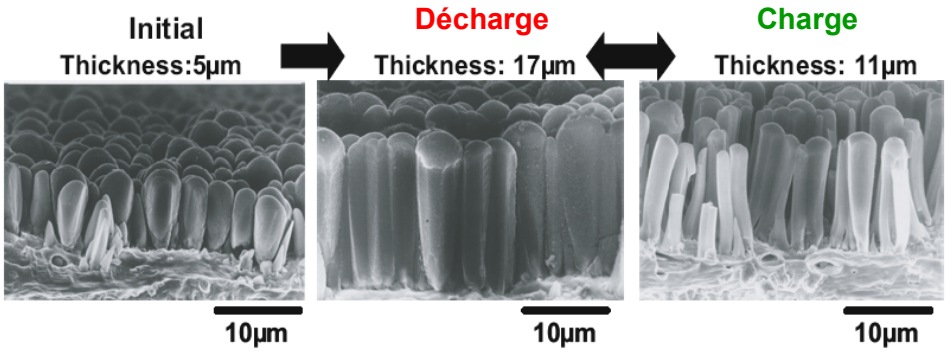

Figure I-10: Images MEB de la tranche d'une couche mince de Si amorphe cyclée en électrolyte liquide à l'état initial, en fin de décharge et en fin de charge [103].

2.4.2. La phase cristalline $Li_{15}Si_4$

Le composé métastable $Li_{15}Si_4$ a été étudié par diffraction des rayons X [82-85], par spectroscopie Raman [104], par résonance magnétique nucléaire (RMN) [105] et par microscopie électronique à haute résolution (HREM) [106], en fin de décharge. D'après les travaux d'Obrovac, à un potentiel en décharge en dessous de 50 mV, l'alliage $Li_{3,5}Si$ amorphe recristallise en une phase $Li_{15}Si_4$, non présente dans le diagramme de phase binaire de la Figure I-7 et non identifiée par la lithiation électrochimique à 415°C (travaux d'Huggins et al. [74]). La phase la plus lithiée électrochimiquement à température ambiante ne serait donc pas $Li_{21}Si_5$, mais $Li_{15}Si_4$ dont la formation est associée à une capacité théorique de 3579 $mAh.g^{-1}$ ou 834 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$.

Les principaux paramètres cristallographiques sont regroupés dans le Tableau I-4 et la structure du $Li_{15}Si_4$ est représentée sur la Figure I-11. Avec quatre motifs par maille, la maille élémentaire du $Li_{15}Si_4$ contient 60 atomes de Li et 16 atomes de Si. Chaque atome de Si est entouré de 9 atomes de Li qui peuvent être classés en trois groupes libellés de 1 à 3 sur la Figure I-11 correspondant à des distances Si-Li de 2,876 Å pour le groupe 1, 2,652 Å pour le groupe 2 et 2,708 Å pour le groupe 3.

Tableau I-4: Paramètres cristallographiques du $Li_{15}Si_4$, d'après [85].

	Phase		$Li_{15}Si_4$	
	Groupe d'espace		$I\bar{4}3d$	
	Z		4	
	a(Å)		10,6852 [85]	
Atome	**Site**	**x**	**y**	**z**
Li(1)	12a	0,3750	0,0000	0,2500
Li(2)	48e	0,1180	0,1560	0,9610
Si	16c	0,4588	0,4588	0,4588

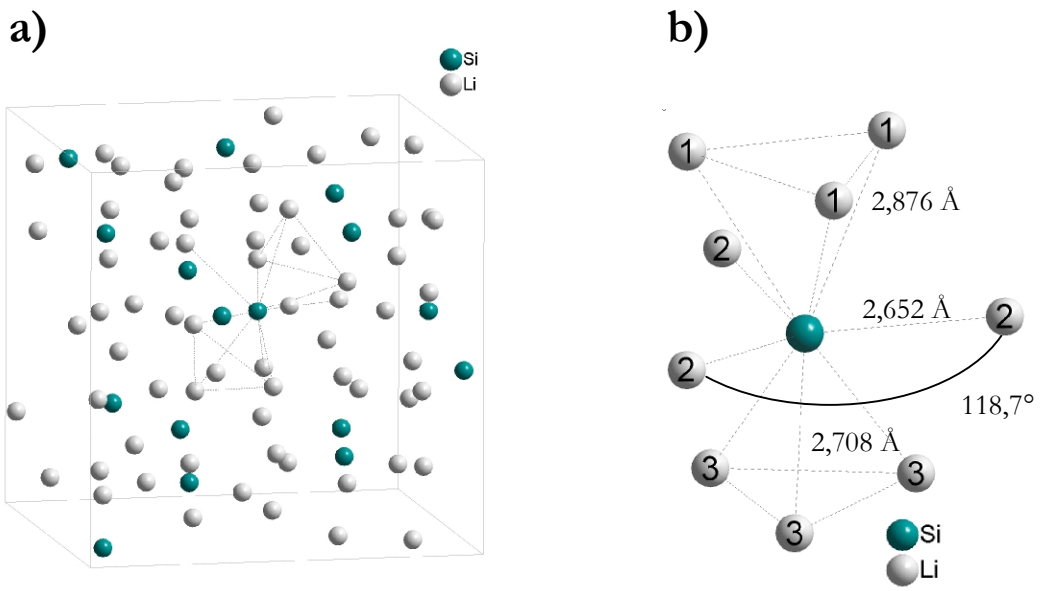

Figure I-11: (a) Maille élémentaire du $Li_{15}Si_4$ et (b) environnement du Si illustrant la position de ses 9 voisins Li d'après [85].

Un autre modèle a été proposé par Kubota pour décrire la structure de la phase $Li_{15}Si_4$ [107, 108] où chaque silicium est entouré de 6 lithiums. La formation de la phase $Li_{15}Si_4$ entraîne une expansion volumique de 281 %, calculée à partir des données du Tableau I-3.

2.4.3. Mécanisme de lithiation/délithiation à température ambiante

Les phénomènes d'insertion et de désinsertion du lithium dans le silicium sont complexes. Si à 415°C, la formation électrochimique de chaque composé intermétallique cristallisé Li_xSi se traduit sur les courbes galvanostatiques par un plateau (Figure I-8), le système se comporte différemment à température ambiante (Figure I-12).

Les études par diffraction de rayons X du système Li-Si à différents taux de lithiation ont montré que la structure cristalline du silicium est détruite lors de l'insertion du lithium et se transforme en une structure amorphe Li_xSi [82, 84, 85]. La Figure I-13 présente les étapes d'amorphisation et de cristallisation qui se produisent lors du cyclage du Si [83-85].

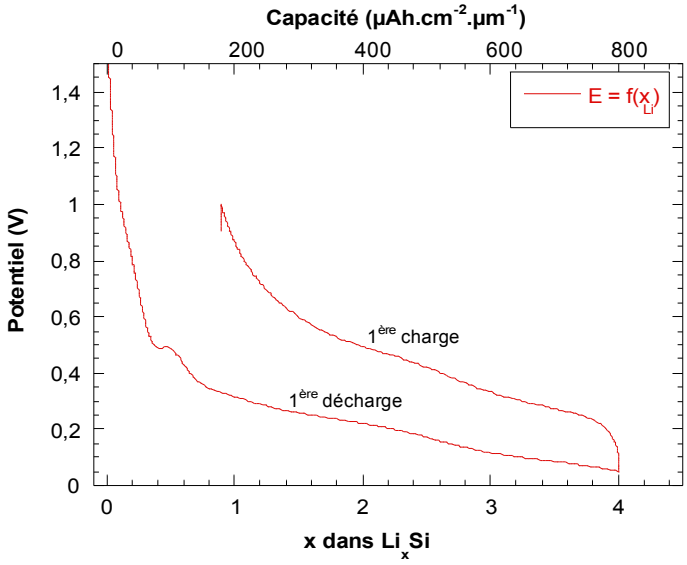

Figure I-12: Courbe de décharge-charge lors du premier cycle d'une électrode de silicium 100 nm (électrolyte $LiPF_6$ (1M), EC :PC :DMC = 1 :1 :3, régime 10 µA.cm^{-2}, [0,02 V – 1 V]).

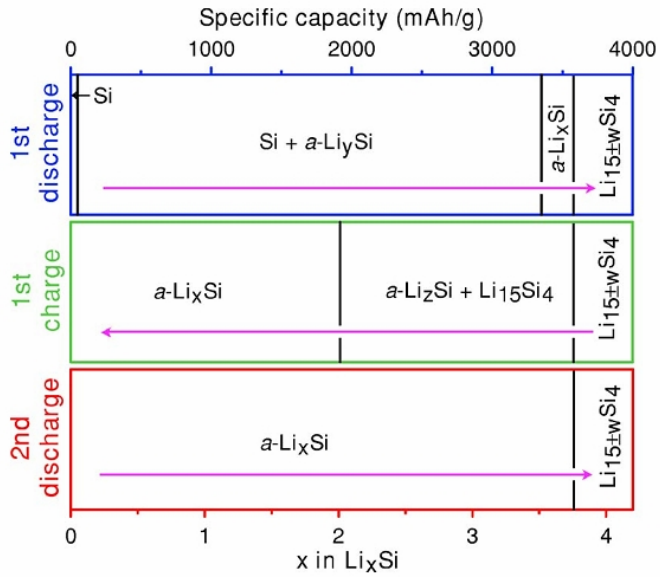

Figure I-13: Schéma des changements microstructuraux durant le cyclage galvanostatique du Si cristallisé massif à température ambiante d'après Dahn [83].

Lors de la première réduction, le silicium coexiste avec un alliage amorphe a-Li_ySi avec une composition définie y = 3,5 ± 0,2, puis on assiste à la cristallisation du $Li_{15}Si_4$, en fin de lithiation en dessous de 50 mV [84]. Cette étape de cristallisation intervient après la formation d'une phase amorphe Li_xSi de composition variable avec $3,5 \leq x \leq 3,75$.

La réaction suivante décrit la transformation biphasée du Si cristallisé (*cr*-Si) en l'alliage amorphe *a*-Li_ySi lors de la première lithiation jusqu'à un alliage amorphe *a*-Li_xSi :

$$cr\text{-}Si + xLi^+ + xe^- \xrightarrow{1^{ère}\ lithiation} (1-\frac{x}{y})cr\text{-}Si + a\text{-}Li_ySi \xrightarrow{n\ cycles} a-Li_xSi \qquad \textbf{(eq. 1. 9)}$$

A des potentiels plus bas, l'alliage s'ordonne vers la structure cristalline $Li_{15}Si_4$ ($Li_{3,75}Si$) :

$$a\text{-}Li_xSi + (3{,}75-x)Li^+ + (3{,}75-x)e^- \longrightarrow cr\text{-}Li_{3,75}Si \qquad \textbf{(eq. 1. 10)}$$

Durant l'extraction du lithium, l'alliage cristallin se retransforme en une structure désordonnée *a*-Li_zSi, puis en un alliage amorphe *a*-Li_xSi (x variable) jusqu'à obtenir du silicium amorphe:

$$cr\text{-}Li_{3,75}Si \rightarrow (1-\frac{x}{3{,}75-z})Li_{3,75}Si + \frac{x}{3{,}75-z}a\text{-}Li_zSi + xLi \rightarrow a\text{-}Si + 3{,}75Li \qquad \textbf{(eq. 1. 11)}$$

Selon la taille des particules et les conditions de cyclage, l'insertion du lithium peut ne pas être complète en fin de première décharge. Cela conduit à une lithiation progressive du silicium au cœur de la particule. Après quelques cycles, le taux d'insertion progresse et la particule, initialement cristallisée, devient amorphe, probablement du fait d'une fracturation progressive de la particule initiale. Par ailleurs, Obrovac a également montré que la phase $Li_{15}Si_4$ pouvait être obtenue électrochimiquement en cyclant jusqu'à 0 V vs. Li/Li^+ une couche mince de Si amorphe comme le montre la Figure I-14.

Des études très récentes menées par RMN [105] sur des électrodes massives à base de Si cristallisé ont permis d'apporter des informations complémentaires sur le mécanique de lithiation/délithiation. Ainsi, C.Grey et al. ont montré que le processus de lithiation lors de la première décharge induit la rupture de liaisons Si-Si, ce qui fait coexister des atomes de Si isolés et des clusters Si-Si dans une matrice de Li. A la fin de la décharge, tous les clusters Si-Si sont détruits conduisant uniquement à des Si isolés et éventuellement à la phase cristalline $Li_{15}Si_4$. Une réaction spontanée entre l'électrode lithiée et l'électrolyte liquide entraînant une perte de capacité et une auto-décharge a été également mise en évidence par RMN in-situ.

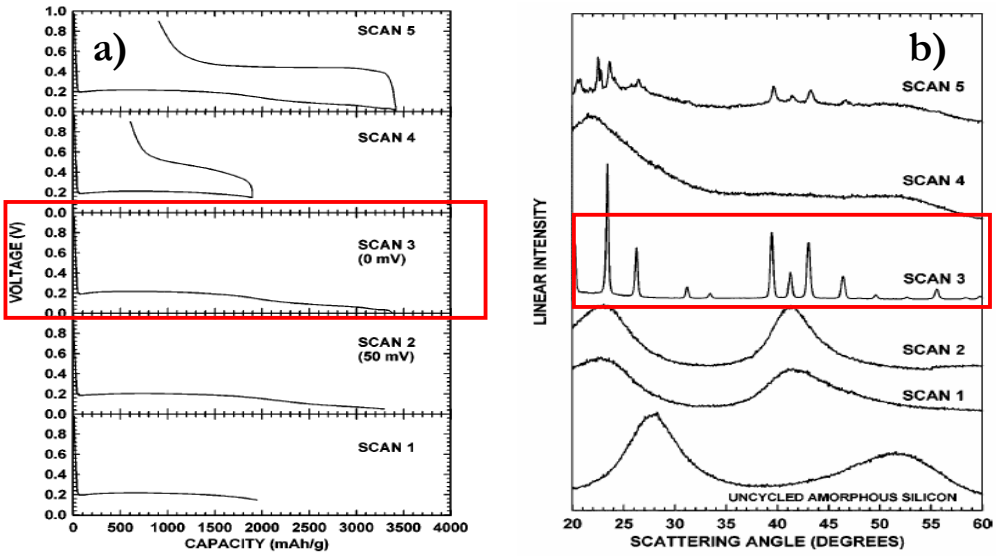

Figure I-14: (a) Courbes de cyclage galvanostatique de couches minces de Si amorphes à différents états de décharge ou de charge et (b) leurs diffractogrammes correspondants [12].

2.4.4. Les électrodes massives: facteurs influençant leurs performances.

Comme la plupart des éléments formant un alliage avec le lithium [72, 87], les fortes variations volumiques induites par l'insertion/desinsertion du lithium engendrent des contraintes mécaniques et des pertes de cohésion de l'électrode qui s'accompagnent au cours du temps d'une très grande diminution de la capacité réversible et d'une augmentation de la résistance interne [85]. Par conséquent plusieurs solutions ont été proposées pour remédier à ces problèmes dans l'optique d'obtenir des performances électrochimiques améliorées.

Une méthode souvent explorée pour tenter d'accommoder l'expansion volumique des électrodes de silicium massives est de disperser des particules de silicium dans une matrice inactive. Une telle matrice inactive joue le rôle d'un "tampon" permettant de compenser le changement de volume du matériau actif, et donc d'éviter la pulvérisation du matériau de l'électrode pendant le cyclage. Idéalement, cette matrice possède également une conductivité électronique élevée pour faciliter le transfert de charge. Plusieurs composés métalliques ont été étudiés à cet effet tels que: TiN [109], TiB_2 [110], SiC [111] et TiC [112-114]. La diffraction des RX a montré que dans ce mélange le silicium est amorphe alors que le matériau de la matrice est nanocristallin ou parfois amorphe. Il s'avère qu'un gain en cyclabilité non négligeable est obtenu avec l'addition de TiN ; le silicium seul ne produit que 600 $mAh.g^{-1}$ après 40 cycles. Les auteurs expliquent cette amélioration de cyclabilité par l'aptitude de la matrice inactive de TiN à compenser les

variations de volume du silicium, mais aucune donnée sur un plus grand nombre de cycles n'a été fournie.

Malgré une augmentation notable de la cyclabilité, la capacité spécifique obtenue est plus faible à cause d'une faible quantité de matériau actif présente. Pour améliorer les performances électrochimiques, des électrodes composites Si-TiN ou Si-TiB_2 ont été préparés par Liu et al. [115-117] avec un enrobage de C. Les électrodes enrobées de carbone présentent une cyclabilité plus élevée. Ceci a été attribué à l'enrobage de carbone agissant comme un réseau de liant élastique augmentant la conductivité électronique de l'électrode. Par ailleurs, un système de type Si-M-C, où M est un métal, a également été étudié [117]. Une telle électrode cyclée dans une fenêtre de potentiel [0,05 V – 1,5 V] a montré une capacité réversible initiale de 800 $mAh.g^{-1}$ et une tenue en cyclage de 90 % après 35 cycles. Ceci a été attribué à une conductivité électronique plus élevée obtenue par une quantité importante de carbone présente dans la matrice inactive.

Tableau I-5: Quelques matériaux composites actifs à base de silicium comme électrode négative

Matériau d'électrode	Capacité initiale ($mAh.g^{-1}$)	Capacité après n cycles ($mAh.g^{-1}$)	Méthode de synthèse	Réf.
Mg_2Si	1370	100 (10ème cycle)	Poudre commerciale (80 % mass.) + carbone (20 % mass.)	[118]
NiSi	1180	750 (25ème cycle)	Mécanosynthèse	[119]
$NiSi_2$	198	Pas de données	Mécanosynthèse	[120]
FeSi	1100 (3 cycles)	320 (25ème cycle)	Mécanosynthèse	[119]
$FeSi_2$	60	Pas de données	Mécanosynthèse	[120]
$MoSi_2$	664	Pas de données	Poudre commerciale	[121]
ZnSi	200	180 (2ème cycle)	Poudres recuites à 820°C sous Ar	[122]
$CrSi_2$	837	Pas de données	Poudres recuites à 360°C sous Ar	[123]

Une autre technique permettant de remédier aux problèmes engendrés par le silicium est de réaliser un système composite Si-métal de type Si_xM_y où M est alliable avec le lithium (Ge, Sn, Fe, Ni, etc.) ou non (Mg, Mo, Co etc.). Plusieurs composés ont été étudiés. Leurs performances sont regroupées dans le Tableau I-5. Ces matériaux ont été testés à partir d'électrodes composites à base de poudres et de divers liants. Nous avons donc indiqué leur mode d'élaboration. Mais il faut garder à l'esprit que la plupart de ces composés peuvent être synthétisés en couche mince avec des méthodes compatibles avec les contraintes de la microélectronique.

Au vu du Tableau I-5, les matériaux Mg_2Si, NiSi, FeSi sont intéressants car ils possèdent une capacité initiale supérieure à 1000 $mAh.g^{-1}$. Cependant, leurs capacités irréversibles semblent importantes et les données en cyclage portent sur un nombre de cycles insuffisants pour juger de leur comportement réel. Les autres matériaux possèdent des capacités initiales relativement basses et aucune donnée sur leur tenue en cyclage n'est fournie pour juger de leur comportement et pour être qualifiés de matériau « prometteur ».

Une solution permettant d'améliorer de manière importante la cyclabilité des électrodes en silicium est d'augmenter le contact électronique entre les particules en les mélangeant avec un agent conducteur électronique et un liant polymère (par exemple PVdF [124, 125]). Le noir de carbone est souvent utilisé comme agent conducteur électronique [126] dû à sa souplesse, sa masse relativement faible, sa bonne conductivité électronique, une bonne aptitude à insérer le lithium et une faible expansion volumique. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour réaliser des électrodes composites Si/C:

- pyrolyse ou dépôt chimique/thermique en phase vapeur (CVD/TVD)
- broyage à boulets ou broyage mécanique
- combinaison entre pyrolyse/CVD et broyage mécanique
- réaction chimique de gels

L'ajout des agents conducteurs électroniques adaptés augmente considérablement la cyclabilité des électrodes en silicium grâce à une amélioration notable du contact électronique interparticules et de sa persistance lors des cycles de contraction/expansion. Un effet tampon des particules d'additif souples est également prévu pour accommoder l'expansion volumique réduisant les contraintes mécaniques au sein de l'électrode. Les premières électrodes composites Si/C ont été réalisées au début des années 1990 par Dahn et al [127] par pyrolyse thermique de polymethylphenylsiloxane (PMPS) et polyphenylsesquisiolxane (PPSSO) entre 900-1300 °C. Les compositions qui ont été estimées par l'analyse thermogravimétrique (ATG) à 1000°C sont respectivement $C_{2,9}SiOH_y$ et $C_{3,9}SiO_{1,5}H_y$, où y varie entre 0 et 1. Les deux compositions ont montré une capacité initiale de l'ordre 800 $mAh.g^{-1}$ et une capacité réversible pendant une trentaine de cycles.

Il a également été proposé des matières actives nanostructurées [128], ou des agents conducteurs tels que des nanotubes de carbone ou des nanofibres de carbone [129]. Toutefois, aucun des ces moyens ne permet d'obtenir une forte amélioration des performances de l'électrode négative. La meilleure stabilité en cyclage est limitée à 400 cycles avec une électrode qui présente une capacité de 425 mAh/g d'électrode [130, 131].

Pour des électrodes épaisses préparées par broyage mécanique des poudres de Si avec des additifs conducteurs à base de carbone, Liu et al. [126] ont obtenu une capacité

stable dans la gamme entre 600 – 800 mAh.g^{-1} sur plus de 50 cycles. La diminution de capacité de ces électrodes après un certain nombre de cycles est due à l'écroulement du réseau formé par le noir de carbone et la perte de contact Si/carbone en raison de l'expansion puis de la contraction des particules de Si ainsi que de leur fracture en de très petites particules lors de la formation des alliages avec le lithium [126, 132]. La perte des contacts carbone/carbone et Si/carbone limite le transport des électrons dans l'électrode négative et rend difficile la formation des alliages.

Pour remédier à ces inconvénients, il a été proposé de réduire la taille des particules de Si à l'échelle nanométrique [88, 133]. Les travaux menés par Guo et al [133] sur les électrodes à base des nanoparticules de Si ont conduit à une capacité proche de 2775 mAh.g^{-1} au cours du premier cycle avec un rendement coulombien de 76 %. Une capacité réversible de 1729 mAh.g^{-1} a été obtenue après 10ème cycle. La chute de capacité pendant le cyclage était beaucoup plus faible que pour les électrodes en silicium massives grâce à la taille des particules réduites permettant à celles-ci, mais aussi à la matrice composite environnante, de mieux accommoder le changement volumique au cours du cyclage. Bien que la réduction de la taille des particules permette de réduire l'impact de l'expansion volumique, elle ne peut pas complètement éviter la chute de capacité au cours du cyclage.

Le choix du liant joue aussi significativement sur la cyclabilité des électrodes négatives de Si. Le liant traditionnel est le polyfluorure de vinylidène (PVdF). Une amélioration de la cyclabilité a été obtenue en substituant au PVdF un mélange constitué d'un copolymère élastomère de styrène et de butadiène (SBR) et d'un dérivé de la cellulose, la carboxyméthyl cellulose (CMC) [134]. Parmi ces deux polymères, le rôle essentiel de la CMC est souligné [135]. La CMC formerait des liens entre les particules de Si et de noir de carbone (NC) lors de l'étape d'enduction de l'électrode d'une part [136], et d'autre part réagirait chimiquement via ses groupements carboxyliques avec la surface des particules de Si lors du séchage [137] ce qui favoriserait l'établissement de contacts Si/NC plus endurants aux variations de volume des particules de Si lors du cyclage. Dans tous ces travaux, la meilleure stabilité montrée est limitée à 80 cycles à 960 mAh/g d'électrode [135].

Bien que la cyclabilité des électrodes composites se soit bien améliorée depuis l'origine de travaux sur ce sujet, la perte de capacité enregistrée reste relativement rapide comparée à celle de l'électrode de graphite. L'utilisation du silicium comme matériau d'électrode négative dans les accumulateurs lithium-ion, ne devrait être effective que si de nouveaux progrès sont encore réalisés. Il est à noter que la firme Matsushita/Panasonic pourrait y être parvenue puisque l'annonce de la mise sur le marché d'un

tel accumulateur Li-ion (type 18650) a été faite fin 2009 pour une utilisation dans les ordinateurs portables avec une capacité de 4,0 Ah[i].

2.4.5. Les électrodes en couche mince: facteurs influençant les performances.

Si la forte expansion volumique du Si au cours du cyclage engendre des problèmes sévères pour les électrodes composites conventionnelles, cet inconvénient semble moins dramatique pour les électrodes de Si en couche mince. Pour un film de 250 nm de Si, Takamura et al. [138] ont obtenu une capacité réversible de 3600 $mAh.g^{-1}$ après 200 cycles.

Le silicium cristallin (cr-Si) et le silicium amorphe (a-Si), s'allient tous les deux avec le lithium en donnant une capacité spécifique similaire de l'ordre de 3580 $mAh.g^{-1}$. Selon des études récentes le silicium amorphe semblerait présenter de meilleures performances en cyclage par rapport au silicium cristallin [139-142]. Les études menées par Graetz [143] et Ohara [141] ont montré une cyclabilité nettement plus élevée pour les couches minces en silicium amorphe. Ainsi, comme le montre la Figure I-15, les couches minces nanocristallines présentent une capacité réversible d'environ 1100 $mAh.g^{-1}$ après 50 cycles alors que les couches minces amorphes de même épaisseur (100 nm) conservent une capacité stable supérieure à 2000 $mAh.g^{-1}$ après le même nombre de cycles, ces deux électrodes ayant des capacités initiales équivalentes de 2500 $mAh.g^{-1}$. Une explication proposée est que l'expansion volumique du silicium initialement amorphe est plus homogène et donc cause moins de pulvérisation de matière que pour le silicium cristallin. Ce phénomène décrit par Beaulieu [144, 145] montre que les films gonflent et se rétractent uniformément. A l'inverse pour le silicium cristallin, la coexistence de la partie cristalline du cœur de la particule et de l'alliage amorphe Li_xSi conduit à une hétérogénéité lors de l'expansion volumique qui contribue à l'éclatement des particules. De plus, le Si amorphe présente un module d'Young plus faible que celui de la structure cristalline d'après Kulikovsky [146].

[i] http://www.japancorp.net/Article.Asp?Art_ID=22367

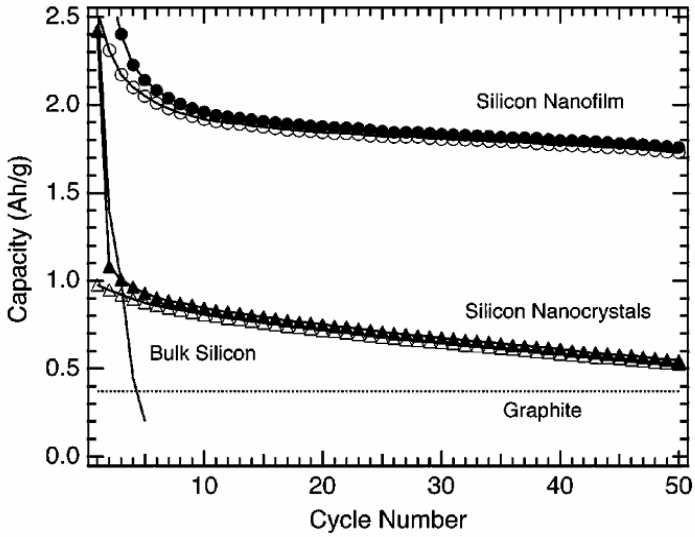

Figure I-15: Tenue en cyclage des couches minces de Si nanocristallines et amorphes comparée avec celle du Si massif et du graphite cyclées sous une densité de courant C/4 entre 0 V et 1,5 V [143].

Au niveau des réactions électrochimiques, les étapes de formation des alliages Li_xSi sont similaires pour les deux types de structure, mais le silicium amorphe semble réagir avec le lithium à un potentiel légèrement supérieur à celui du silicium cristallin [142]. La phase $Li_{15}Si_4$ est observée vers 30 mV, légèrement en dessous de la valeur du potentiel relevée pour le silicium cristallin [142].

Les résultats en cyclage galvanostatique ainsi qu'en voltammétrie cyclique ont montré que l'épaisseur des dépôts a également une influence sur leur cyclabilité. L'augmentation de l'épaisseur conduit à une augmentation de la résistance de transfert de charge, d'où une cyclabilité plus faible [147]. D. Schleich et T. Brousse [148] ont obtenu une capacité de 1000 mAh/g sur trois cycles pour une électrode de 1,2 µm d'épaisseur. Après seulement 20 cycles, cette capacité se trouve divisée par 5. D'autres chercheurs ont suivi le même raisonnement et ont modulé l'épaisseur de films de silicium. Avec une couche de Si de 250 nm d'épaisseur, Maranchi et al. [140] ont pu maintenir une capacité réversible de 3500 $mAh.g^{-1}$ pendant 30 cycles. Avec un film de 120 nm constitué de particules de silicium nanométriques [21], une capacité de l'ordre de 3600 $mAh.g^{-1}$ a pu être maintenue sur 25 cycles. Ces résultats soulignent la forte influence de l'épaisseur de dépôts sur la cyclabilité des électrodes en silicium. Il est désormais reconnu que les films les plus minces accommodent plus facilement l'expansion volumique causée par l'insertion de lithium [149-151].

Une solution souvent exploitée pour améliorer la tenue en cyclage de couches minces de Si consiste à augmenter l'adhérence entre l'électrode déposée et le substrat (le collecteur de courant en occurrence) en utilisant des substrats rugueux [152, 153]. Une amélio-

ration de cyclabilité notable a pu être démontrée sur les substrats rugueux préparés par différentes méthodes : gravure chimique [154], électrodéposition de Cu [154] et sablage [154, 155]. Un film de silicium amorphe de 3,6 µm d'épaisseur déposé sur un substrat en cuivre rugueux possède une capacité stable à 2000 mAh.g^{-1} pendant 50 cycles (Figure I-16). Un film mince de silicium amorphe de 1 µm d'épaisseur déposé sur un substrat en Ni rugueux conserve une capacité stable à 1500 mAh.g^{-1} pendant 200 cycles. Ces résultats montrent que les propriétés de surface du substrat ont une influence importante sur la cyclabilité.

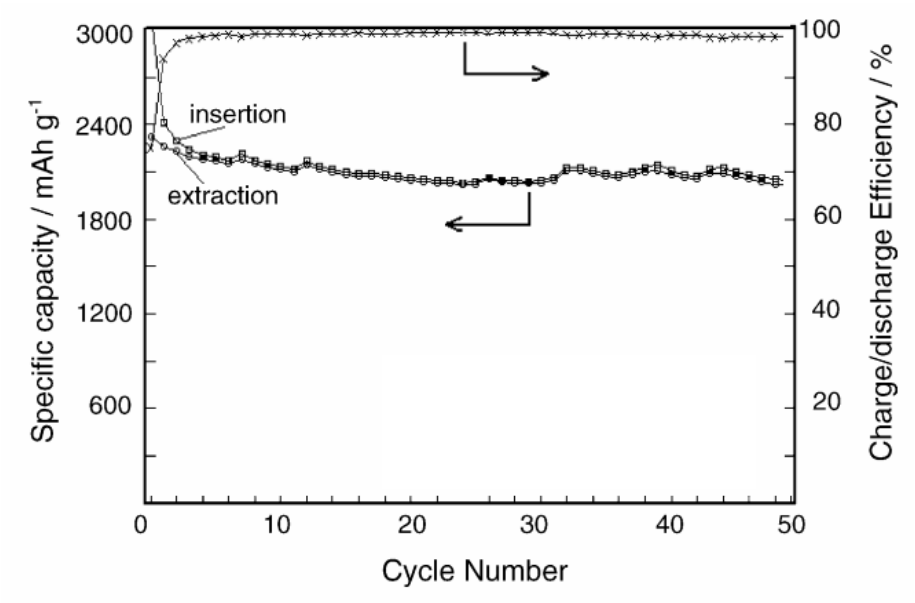

Figure I-16: Tenue en cyclage effecuté sous une densité de courant 1 C entre 0 V et 1,5 V d'un film mince de Si de 3,6 µm d'épaisseur déposé sur un substrat Cu électromodifié, d'après [154].

Une autre solution pour réduire les contraintes, la pulvérisation et le décollement des couches minces de silicium est de limiter la quantité de lithium insérée en contrôlant l'état de charge et de décharge ou le domaine de potentiel de cyclage. Lee et al. ont pu augmenter la cyclabilité des électrodes de Si amorphes élaborées par PVD en modifiant le domaine de potentiel lors du cyclage (Figure I-17). Entre 0 V et 1,5 V, l'électrode de silicium présente une diminution linéaire de sa capacité dès le début alors que si la borne de potentiel inférieure est relevée de 0 V à 0,1 V, la capacité diminue très faiblement pour atteindre 90 % de la valeur initiale après 50 cycles [156, 157]. Il faut également noter que dans cette plage de potentiel, la phase cristallisée $Li_{15}Si_4$ n'est pas formée.

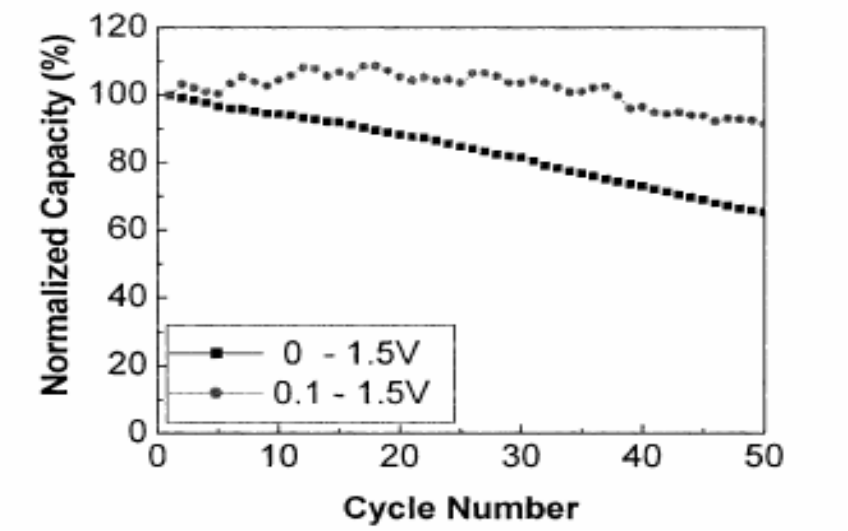

Figure I-17: Cyclabilité de l'électrode de Si en fonction des bornes de potentiel, d'après [157].

2.5. Le germanium.

Comme le montre le diagramme de phase suivant (Figure I-18), le germanium forme avec le lithium plusieurs composés définis : LiGe, Li_9Ge_4, Li_7Ge_2, $Li_{15}Ge_4$ et $Li_{22}Ge_5$ [158]. Les composés $Li_{11}Ge_6$ et $Li_{12}Ge_7$ mentionnés en pointillés requièrent une vérification selon John et al. [159].

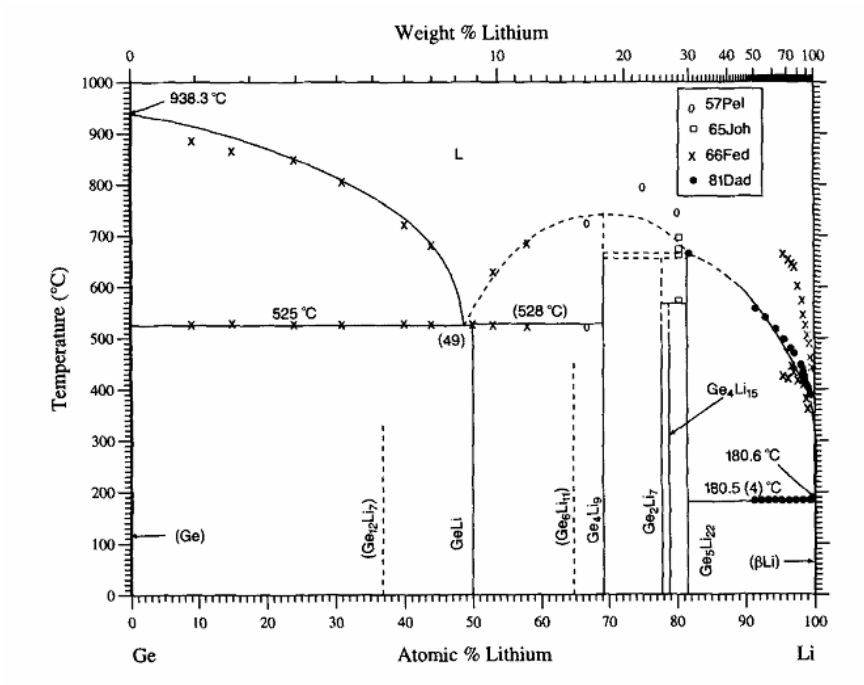

Figure I-18: Diagramme de phase du système Li – Ge [158].

À l'heure actuelle, peu d'études portent sur le germanium en tant que matériau d'électrode négative pour les accumulateurs au lithium à cause de son coût élevé [79-81, 159-163]. Pourtant, pour les applications en couche mince la quantité de matière active nécessaire étant très faible, cela ne constitue probablement pas un problème critique. Les études récentes menées sur les nanoparticules et les couches minces de germanium (Figure I-19) ont montré que ce dernier présente de bonnes performances électrochimiques et notamment une cyclabilité améliorée par rapport au silicium [78, 79, 81, 162-167].

L'intérêt principal du germanium par rapport au silicium serait de présenter un coefficient de diffusion des ions lithium à température ambiante deux ordres de grandeur plus élevé et une conductivité électronique quatre ordres de grandeur plus élevé [81, 161, 163, 166, 168], ce qui permettrait d'atteindre des régimes de charge/décharge plus élevés avec du germanium qu'avec du silicium. Les valeurs de coefficient de diffusion ont été extrapolées à partir des valeurs obtenues à 415°C. De plus, le germanium présente une capacité volumique théorique importante de 740 $\mu Ah \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$ ($Li_{15}Ge_4$) et un potentiel d'insertion de lithium proche de celui du silicium [161]. Par ailleurs, le germanium présente également une expansion volumique légèrement moins élevée que pour le silicium (Figure I-20).

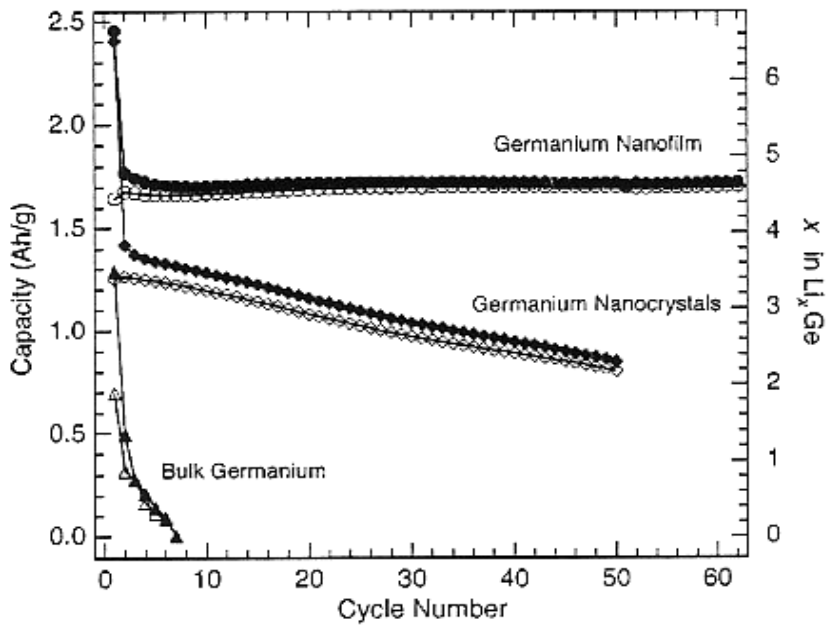

Figure I-19: Tenue en cyclage de films de germanium cyclés sous une densité de courant C/4 entre 0 V et 1,5 V d'après [161] (les marqueurs pleins et vides représentent respectivement les capacités en décharge et en charge).

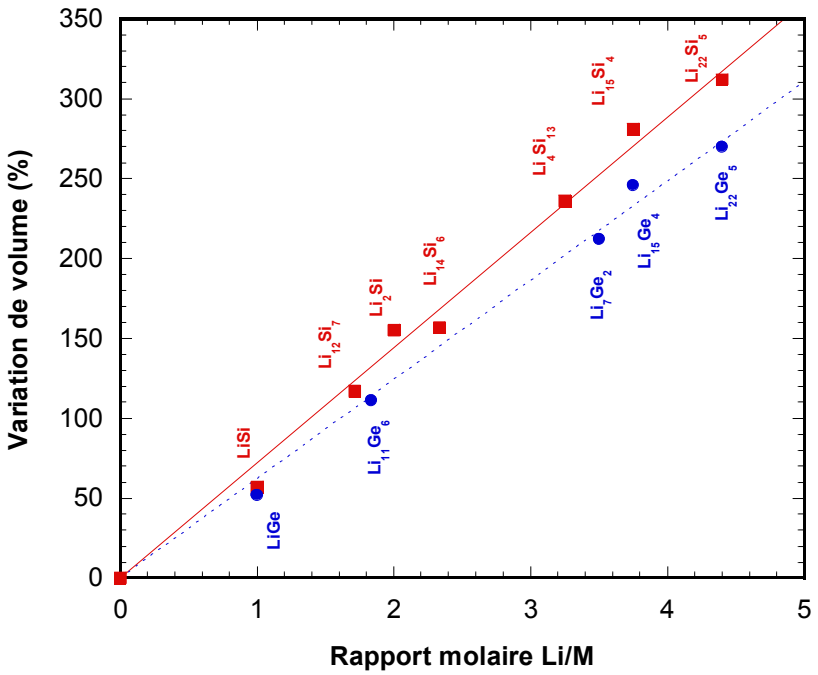

Figure I-20: Variation volumique en fonction de la quantité de Li insérée dans Ge et Si.

2.5.1. Les composés à base de germanium.

Même si peu de recherches ont été effectuées sur du germanium pur en tant que matériau d'électrode négative pour les accumulateurs au lithium, plusieurs auteurs ont combiné le germanium avec d'autres éléments pour réaliser des électrodes composites. Certaines électrodes négatives à base de germanium ont été étudiées en électrolyte liquide. Larcher *et al.* qui se sont intéressés aux composés isostructuraux de type A_2B ont atteint des valeurs de 700 mAh.g^{-1} lors de la première décharge pour le composé Ge_2Fe [169]. Une partie de cette capacité est à attribuer à la présence de carbone dans les électrodes composites. Sur les cycles 2 et 3, la capacité perd respectivement 125 puis 50 mAh.g^{-1} pour atteindre des valeurs 575 et 525 mAh.g^{-1}. Le nitrure de germanium Ge_3N_4 proposé par Pereira *et al.* [164] présente une capacité stable de 500 mAh.g^{-1} sur 80 cycles, mais une très forte irréversiblité (1100 mAh.g^{-1} de capacité initiale) le rend beaucoup moins intéressant. Cette capacité irréversible oblige à prévoir une quantité de lithium excédentaire dans le système. L'oxyde de germanium a également été envisagé comme électrode négative pour les accumulateurs au lithium [165]. Ce matériau présente une capacité massique élevée, de l'ordre de 2300 mAh.g^{-1} lors de la première décharge. Cependant, la capacité diminue de 90 % après seulement 10 cycles. Cela est attribué à la formation de Li_2O et aux fortes variations de volume de l'électrode. La capacité de ce composé atteint respectivement 740, 460 et seulement 225 mAh.g^{-1} après les cycles 2, 5 et 10. Les études de M.H Kim *et al.* [92] sur un système multicouche Si/Ge ont montré que ce dernier possède une cyclabilité nettement meilleure que celle du Si seul. La couche mince de Si est

dégradée après seulement 15 cycles tandis que les multicouches Si/Ge retiennent 80 % de la capacité initiale après 100 cycles. Cette amélioration semble être liée au coefficient de diffusion des ions lithium élevé dans le germanium.

2.5.2. La phase $Li_{15}Ge_4$

Comme pour le silicium [82-85], bien que la phase la plus riche en lithium indiquée sur le diagramme binaire soit le $Li_{22}Ge_5$ (Figure I-18), les études récentes ont mis en évidence la cristallisation du germanium en $Li_{15}Ge_4$, cette phase étant la phase la plus lithiée formée électrochimiquement à température ambiante [81, 163, 170]. La formation de $Li_{15}Ge_4$ a été confirmée par Kim *et al.* [170] mais ces auteurs n'ont pas détaillé les conditions opératoires d'obtention de ce composé.

En étudiant les électrodes composites de germanium-carbone, Yoon *et al.* [163] ont confirmé la formation de $Li_{15}Ge_4$ mais également reporté l'existence d'autres phases du système Li-Ge en s'appuyant sur la présence de quelques pics de diffraction autre que ceux de $Li_{15}Ge_4$. La formation de $Li_{22}Ge_5$ a été attribuée au pic de diffraction à 2θ = 40,6°. Cependant la formation de ce dernier est soumise à controverse par Baggetto [81] car les pics de diffraction les plus intenses de Li_7Ge_2 et $Li_{22}Ge_5$ sont localisés à la même position (2θ = 40,65°).

En ce qui concerne les conditions de cristallisation de $Li_{15}Ge_4$, Baggetto *et al.* [81] ont montré que cette dernière est obtenue sous un potentiel en décharge inférieur à 50 mV pour les films minces en germanium réalisés par évaporation, et à 100 mV pour les films minces en germanium réalisées par pulvérisation cathodique. Cette différence serait soit due aux potentiels d'équilibres différents (thermodynamiques) soit au transfert de charge. Selon ces auteurs, aucune phase cristalline autre que $Li_{15}Ge_4$ n'a été formée avant et après la formation de cette dernière.

Les paramètres cristallographiques de $Li_{15}Ge_4$ sont donnés dans le Tableau I-6 :

Tableau I-6: Paramètres cristallographiques de $Li_{15}Ge_4$ d'après [171].

	Phase		$Li_{15}Ge_4$	
	Groupe d'espace		$I\bar{4}3d$	
	Z		4	
	a(Å)		10,783	
Atome	**Site**	**x**	**y**	**z**
Li(1)	12a			
Li(2)	48e	0,1290	0,1540	0,0400
Ge	16c	0,2084	0,2084	0,2084

3. Conclusion.

L'intégration de sources d'énergie miniatures est un axe majeur de développement pour de nombreux industriels. Grâce à leurs performances, les microbatteries au lithium (accumulateurs d'une dizaine microns d'épaisseur hors substrat) répondent en grande partie à ces besoins. Cependant, dans l'optique d'une production industrielle et pour permettre leur utilisation dans la plupart des applications visées, il est nécessaire que les nouvelles générations de microbatteries puissent résiter à la température élevée du solder-reflow (260°C). Cela implique de trouver un matériau d'électrode alternatif stable chimiquement et thermiquement pour remplacer le lithium métallique dont la température de fusion est faible (181°C).

Grâce à leur bonne stabilité thermique et à leur capacité importante, 834 et 740 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ respectivement pour les phases $Li_{15}Si_4$ et $Li_{15}Ge_4$, les composés à base de silicium et/ou de germanium apparaissent comme d'excellents candidats en tant que matériau d'électrode négative pour les microbatteries au lithium. Cependant leur expansion volumique importante (de l'ordre de 280 %) lors de l'insertion du lithium, qui conduit à une détérioration du matériau d'électrode cyclé en électrolyte liquide, est susceptible d'être également un inconvénient dans la configuration tout solide de la microbatterie.

Même si les matériaux de type Si_xGe_{1-x} semblent attractifs sous forme de films minces, peu d'études se sont focalisées sur ce type de matériau pour une utilisation dans une microbatterie. Il reste donc de nombreuses études à mener pour approfondir la compréhension des phénomènes physico-chimiques et électrochimiques qui se produisent lors de l'insertion du lithium, déterminer l'influence du type d'électrolyte – liquide ou solide - et optimiser les performances.

Références

[1]. A. Levasseur et al. **Microbatteries: Microsources d'énergie en couches minces**. *Techniques de l'ingénieur*, (D 3342v2−2) (2009)

[2]. T. Minami, **Solid state ionics for batteries**. 2005: Springer Verlag.

[3]. W. West et al. **Fabrication and testing of all solid-state microscale lithium batteries for microspacecraft applications**. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. (12) (1), p.58-62 (2002)

[4]. S. Oukassi, **Développement de microsources d'énergie pour l'alimentation de microsystème radio-fréquence.**, Thèse, Université Paris XII, (2008)

[5]. S. Oukassi et al. **Microfabrication process for patterning metallic lithium encapsulated electrodes**. *Appl. Surf. Sci.*, (2009)

[6]. S. Oukassi, R. Salot, and J.P. Pereira-Ramos. **Microfabricated solid state thin film lithium batteries**. Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 973, p. 24-30 (2006)

[7]. J. Ubrig, **Encapsulation de dispositifs sensibles à l'atmosphère par des dépôts couches minces élaborés par PECVD**, Thèse, Ecole polytechnique, (2007)

[8]. M.S. Whittingham. **Lithium Batteries and Cathode Materials**. *Chemical Reviews*. (104) (10), p.4271-4302 (2004)

[9]. G.T.-K. Fey and D.-L. Huang. **Synthesis, characterization and cell performance of inverse spinel electrode materials for lithium secondary batteries**. *Electrochim. Acta*. (45) (1-2), p.295-314 (1999)

[10]. K. Kanehori et al. **Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell**. *Solid State Ionics*. (9) (10), p.1445–1448 (1983)

[11]. M.H. Lindic et al. **Characterization of rf sputtered TiOySz thin films**. *Thin Solid Films*. (484) (1-2), p.113-123 (2005)

[12]. M.H. Lindic et al. **XPS investigations of TiOySz amorphous thin films used as positive electrode in lithium microbatteries**. *Solid State Ionics*. (176) (17-18), p.1529-1537 (2005)

[13]. R. Salot et al. **Thermoelectric and microbattery hybrid system with its power management.** (2006)

[14]. J.B. Bates et al. **Rechargeable thin-film lithium batteries**. *Solid State Ionics*. (70-71) (Part 1), p.619-628 (1994)

[15]. J.B. Bates et al. **Preferred orientation of polycrystalline $LiCoO_2$ films**. *J. Electrochem. Soc.* (147) (1), p.59-70 (2000)

[16]. P. Birke, W. Chu, and W. Weppner. **Materials for lithium thin-film batteries for application in silicon technology**. *Solid State Ionics*. (93) (1), p.1-16 (1996)

[17]. S.J. Lee, H.K. Baik, and S.M. Lee. **An all-solid-state thin film battery using LISIPON electrolyte and Si--V negative electrode films**. *Electrochem. Commun.* (5) (1), p.32--35 (2003)

[18]. J. Bates et al. **Thin-film lithium and lithium-ion batteries**. *Solid State Ionics*. (135) (1-4), p.33-45 (2000)

[19]. N.J. Dudney. **Solid-state thin-film rechargeable batteries**. *Materials Science and Engineering B*. (116) (3), p.245-249 (2005)

[20]. J. Bates, A. Ueda, and R. Zuhr. **Structure and Electrochemical Properties of $LiMn_2O_4$ Thin Films**. (1998)

[21]. D. Shu et al. **Surface modification of $LiMn_2O_4$ thin films at elevated temperature**. *Solid State Ionics*. (160) (3-4), p.227-233 (2003)

[22]. A. Gies et al. **Effect of silver co-sputtering on V_2O_5 thin films for lithium microbatteries**. *Thin Solid Films*. (516) (21), p.7271-7281 (2008)

[23]. B. Fleutot et al. **Surface film morphology (AFM) and chemical features (XPS) of cycled V_2O_5 thin films in lithium microbatteries**. *J. Power Sources*. (180) (2), p.836-844 (2008)

[24]. U. Curie. **Lithium Microbatteries**. *Materials for lithium-ion batteries*, p.381 (2000)

[25]. C. Navone et al. **High-Performance Oriented VO Thin Films Prepared by DC Sputtering for Rechargeable Lithium Microbatteries**. *J. Electrochem. Soc.* (152), p.A1790 (2005)

[26]. M. Duclot and J. Souquet. **Glassy materials for lithium batteries: electrochemical properties and devices performances**. *J. Power Sources*. (97), p.610-615 (2001)

[27]. S. Lee et al. **Electrical conductivity in Li–Si–P–O–N oxynitride thin-films**. *J. Power Sources*. (123) (1), p.61-64 (2003)

[28]. K.H. Joo et al. **Thin film lithium ion conducting LiBSO solid electrolyte**. *Solid State Ionics*. (160) (1-2), p.51-59 (2003)

[29]. X. Yu et al. **A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride**. *J. Electrochem. Soc.* (144) (2), p.524-532 (1997)

[30]. J. Bates et al. **Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films**. *Solid State Ionics*. (53), p.647-654 (1992)

[31]. K.H. Joo et al. **Lithium Ion Conducting Lithium Sulfur Oxynitride Thin Film**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (7) (8), p.A256-A258 (2004)

[32]. R. Kanno and M. Murayama. **Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The LiS-GeS-PS System**. *J. Electrochem. Soc.* (148), p.A742 (2001)

[33]. T. Ohtomo et al. **Electrical and electrochemical properties of Li_2S-P_2S_5-P_2O_5 glass-ceramic electrolytes**. *J. Power Sources.* (146) (1-2), p.715-718 (2005)

[34]. S. Jones and J. Akridge. **Lithium Glassy Electrolyte Batteries**. *Handbook of Solid State Batteries & Capacitors*, p.209 (1995)

[35]. J.B. Bates et al. **Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries**. *J. Power Sources.* (43) (1-3), p.103-110 (1993)

[36]. N. Dudney et al. **Sputtering of lithium compounds for preparation of electrolyte thin films**. *Solid State Ionics.* (53), p.655-661 (1992)

[37]. C. Choi et al. **Radio-frequency magnetron sputtering power effect on the ionic conductivities of LiPON films**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (5), p.A14 (2002)

[38]. Y. Hamon et al. **Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films**. *Solid State Ionics.* (177) (3-4), p.257-261 (2006)

[39]. N. Roh, S. Lee, and H. Kwon. **Effects of deposition condition on the ionic conductivity and structure of amorphous lithium phosphorus oxynitrate thin film**. *Scr. Mater.* (42) (1), p.43-50 (2000)

[40]. P. Birke and W. Weppner. **Change of the oxidation state of phosphorus in sputtered $Li_{3\pm x}PO_{4\pm y}$ and $Li_{3\pm x}PO_{4\pm y}N_z$ films**. *Ionics.* (2) (1), p.75-79 (1996)

[41]. M. Martin and O. Blandenet, **Solid electrolyte, in particular for a thin layer electrochemical cell and production method**, Brevet WO N° 050764A1, (2005)

[42]. B.J. Neudecker, N.J. Dudney, and J.B. Bates. **``Lithium-Free'' Thin-Film Battery with In Situ Plated Li Anode**. *J. Electrochem. Soc.* (147) (2), p.517-523 (2000)

[43]. B.J. Neudecker, N.J. Dudney, and J.B. Bates, **Battery with an in-situ activation plated lithium anode**, World Patent WO/2000/060689 N° WO/2000/060689, (2000)

[44]. M. Hess, E. Lebraud, and A. Levasseur. **Graphite multilayer thin films: A new anode material for Li-ion microbatteries synthesis and characterization**. *J. Power Sources.* (68) (2), p.204-207 (1997)

[45]. C. Liu and H. Cheng. **Carbon nanotubes for clean energy applications**. *Journal of Physics-London-Applied Physics.* (38) (14), p.231 (2005)

[46]. J. Zhao et al. **Preparation of multi-walled carbon nanotube array electrodes and its electrochemical intercalation behavior of Li ions**. *Chem. Phys. Lett.* (358) (1-2), p.77-82 (2002)

[47]. Z. Zhang et al. **Carbon nanotube synthesis, characteristics, and microbattery applications**. *Mater. Sci. Eng*, p.363–8 (2005)

[48]. T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto. **Zero-Strain Insertion Material of Li $(Li_{1/3}Ti_{5/3})O_4$ for Rechargeable Lithium Cells**. *J. Electrochem. Soc.* (142) (5), p.1431-1435 (1995)

[49]. Y.H. Rho et al. **Preparation of $Li_4Ti_5O_{12}$ and $LiCoO_2$ thin film electrodes from precursors obtained by sol-gel method**. *Solid State Ionics*. (151) (1-4), p.151-157 (2002)

[50]. T. Brousse et al. **All oxide solid-state lithium-ion cells**. *J. Power Sources*. (68) (2), p.412-415 (1997)

[51]. P. Fragnaud and D.M. Schleich. **Thin film components for solid state lithium batteries**. *Sensors and Actuators A: Physical*. (51) (1), p.21-23 (1995)

[52]. P. Birke, W.F. Chu, and W. Weppner. **Materials for lithium thin-film batteries for application in silicon technology**. *Solid State Ionics*. (93) (1-2), p.1-15 (1996)

[53]. D. Guyomard et al. **New amorphous oxides as high capacity negative electrodes for lithium batteries: the Li_xMVO_4 (M = Ni, Co, Cd, Zn; 1 < x <= 8) series**. *J. Power Sources*. (68) (2), p.692-697 (1997)

[54]. M.V. Reddy, **Etude de couches minces de type $LiNiVO_4$ utilisables en tant qu'électrode négative dans des microbatteries au lithium**, Thèse, Université Bordeaux 1, (2003)

[55]. M.V. Reddy et al. **$LiNiVO_4$ - promising thin films for use as anode material in microbatteries**. *J. Power Sources*. (119-121), p.101-105 (2003)

[56]. Y. Idota et al. **Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material**. *Science*. (276) (5317), p.1395-1397 (1997)

[57]. H. Li, X. Huang, and L. Chen. **Anodes based on oxide materials for lithium rechargeable batteries**. *Solid State Ionics*. (123) (3-4), p.189-197 (1999)

[58]. F. Belliard, P.A. Connor, and J.T.S. Irvine. **Novel tin oxide-based anodes for Li-ion batteries**. *Solid State Ionics*. (135) (1-4), p.163-167 (2000)

[59]. I. Courtney and J. Dahn. **Electrochemical and In Situ X Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites**. *J. Electrochem. Soc.* (144), p.2045 (1997)

[60]. T. Kubota and Y. Yodota, **Secondary Battery**, Japan patent N° JP5114420, (1993)

[61]. Y. Yodota et al., **Secondary battery**, European patent N° EP651450 A1 (1994)

[62]. Y. Yodota et al., **Nonaqueous secondary battery** U.S. patent N° US5618640, (1997)

[63]. J. Yang, M. Winter, and J.O. Besenhard. **Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ionbatteries**. *Solid State Ionics*. (90) (1-4), p.281-287 (1996)

[64]. C.J. Wen and R.A. Huggins. **Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-tin system**. *J. Solid State Chem.* (35) (3), p.376-384 (1980)

[65]. C.J. Wen and R.A. Huggins. **Thermodynamic Study of the Lithium-Tin System**. *J. Electrochem. Soc.* (128) (6), p.1181-1187 (1981)

[66]. A. Anani, S. Crouch-Baker, and R.A. Huggins. **Kinetic and Thermodynamic Parameters of Several Binary Lithium Alloy Negative Electrode Materials at Ambient Temperature**. *J. Electrochem. Soc.* (134) (12), p.3098-3102 (1987)

[67]. R. Nesper. **Structure and Chemical Bonding in Zintl-Phases Containing Lithium**. *Prog. Solid State Chem.* (20) (1), p.1--45 (1990)

[68]. T. Brousse et al. **Thin-Film Crystalline SnO_2-Lithium Electrodes**. *J. Electrochem. Soc.* (145) (1), p.1-4 (1998)

[69]. S. Nam et al. **Enhancement of thin film tin oxide negative electrodes for lithium batteries**. *Electrochem. Commun.* (3) (1), p.6-10 (2001)

[70]. B. Neudecker and J.B. Bates, **Silicon-tin oxynitride glassy composition and use as anode for lithium-ion batteries**, U.S. Patent N° US6242132, (2001)

[71]. B. Neudecker, R. Zuhr, and J. Bates. **Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySiTON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics**. *J. Power Sources*, p.81--82 (1999)

[72]. R. Huggins. **Lithium alloy negative electrodes**. *J. Power Sources*. (81), p.13-19 (1999)

[73]. D. Fauteux and R. Koksbang. **Rechargeable lithium battery anodes: alternatives to metallic lithium**. *J. Appl. Electrochem.* (23) (1), p.1-10 (1993)

[74]. C.J. Wen and R.A. Huggins. **Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system**. *J. Solid State Chem.* (37), p.271-278 (1981)

[75]. J. Wang, I. Raistrick, and R. Huggins. **Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent Based Electrolytes**. *J. Electrochem. Soc.* (133), p.457 (1986)

[76]. D. Larcher et al. **Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries**. *J. Mater. Chem.* (17) (36), p.3759--3772 (2007)

[77]. L. Nazar and O. Crosnier. **Anodes and composite anodes: an overview**. *Lithium Batteries, Science and Technology*, p.112–143 (2004)

[78]. B. Laforge, **Etude et développement de couches minces de germanium pour une utilisation comme électrode négative dans des microaccumulateurs Li-ion**, Thèse, Ecole des mines de Nancy, (2006)

[79]. B. Laforge et al. **Study of Germanium as Electrode in Thin-Film Battery**. *J. Electrochem. Soc.* (155), p.A181 (2008)

[80]. M.G. Kim and J. Cho. **Nanocomposite of Amorphous Ge and Sn Nanoparticles as an Anode Material for Li Secondary Battery**. *J. Electrochem. Soc.* (156) (4), p.A277-A282 (2009)

[81]. L. Baggetto and P. Notten. **Lithium-Ion (De) Insertion Reaction of Germanium Thin-Film Electrodes: An Electrochemical and In Situ XRD Study**. *J. Electrochem. Soc.* (156), p.A169 (2009)

[82]. T.D. Hatchard and J.R. Dahn. **In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon**. *J. Electrochem. Soc.* (151) (6), p.A838-A842 (2004)

[83]. J. Dahn and J. Li. **An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si**. *J. Electrochem. Soc.* (154), p.A156 (2007)

[84]. M.N. Obrovac and L.J. Krause. **Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder**. *J. Electrochem. Soc.* (154) (2), p.A103-A108 (2007)

[85]. M.N. Obrovac and L. Christensen. **Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (7) (5), p.A93-A96 (2004)

[86]. J.T. Vaughey, J. O'Hara, and M.M. Thackeray. **Intermetallic Insertion Electrodes with a Zinc Blende-Type Structure for Li Batteries: A Study of Li_xInSb (0 <= x <= 3)**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (3) (1), p.13-16 (2000)

[87]. R. Huggins, **Advanced Batteries**. 2009: Springer.

[88]. U. Kasavajjula, C. Wang, and A. Appleby. **Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells**. *J. Power Sources.* (163) (2), p.1003-1039 (2007)

[89]. C.-M. Hwang et al. **The Electrochemical Properties of Negative $SiMo_x$ electrodes Deposited on a Roughened Substrate in Rechargeable Lithium Batteries**. *J. Power Sources.* (In Press, Accepted Manuscript) (2009)

[90]. A. Bonakdarpour et al. **Combinatorial synthesis and rapid characterization of $Mo_{1-x}Sn_x$ (0 <= x <= 1) thin films**. *Thin Solid Films.* (440) (1-2), p.11-18 (2003)

[91]. T.D. Hatchard and J.R. Dahn. **Study of the electrochemical performance of sputtered $Si_{1-x}Sn_x$ films**. *J. Electrochem. Soc.* (151) (10), p.A1628-A1635 (2004)

[92]. M.H. Kim et al. **Electrochemical Characteristics of a Si/Ge Multilayer Anode for Lithium-Ion Batteries**. *Journal of the Korean Physical Society*. (49) (3), p.1107--1110 (2006)

[93]. Y.L. Kim et al. **Electrochemical characteristics of Co-Si alloy and multilayer films as anodes for lithium ion microbatteries**. *Electrochim. Acta*. (48) (18), p.2593--2597 (2003)

[94]. M.H. Kim et al. **Electrochemical characteristics of Si/Mo multilayer anode for Li ion batteries**. *Revista Mexicana de Fisica*. (53) (1), p.17--20 (2007)

[95]. S.-J. Lee et al. **Si (-Zr)/Ag multilayer thin-film anodes for microbatteries**. *J. Power Sources*. (119-121), p.117-120 (2003)

[96]. H.F. Zhang et al. **Preparation and Properties of Sandwich-type Si/Fe/Si Film Anode for Lithium-ion Battery**. *Acta Physico-Chimica Sinica*, (2007)

[97]. S. Lee et al. **Si–Zr alloy thin-film anodes for microbatteries**. *J. Power Sources*. (119), p.113-116 (2003)

[98]. J. Maranchi et al. **Interfacial Properties of the a-Si/ Cu: Active--Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries**. *J. Electrochem. Soc.* (153), p.A1246 (2006)

[99]. B. Predel, **Li-Si (Lithium-Silicon)**, ed. L.-B.o.r.G.I.V.P. Chemistry. Vol. vol 5 H. 1996: Spinger Heidelberg.

[100]. S. Lai. **Solid Lithium Silicon Electrode**. *J. Electrochem. Soc.* (123), p.1196 (1976)

[101]. R.A. Sharma and R.N. Seefurth. **Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System**. *J. Electrochem. Soc.* (123) (12), p.1763-1768 (1976)

[102]. J.Y. Kwon, J.H. Ryu, and S.M. Oh. **Performance of electrochemically generated Li21Si5 phase for lithium-ion batteries**. *Electrochim. Acta*. (In Press, Accepted Manuscript) (2010)

[103]. H. Ikeda. 42th Battery Symposium in Japan. Japan Vol. vol. 2B13 Yokohama, p. 282 (2001)

[104]. H. Li et al. **The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature**. *Solid State Ionics*. (135) (1-4), p.181-191 (2000)

[105]. B. Key et al. **Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries**. *J. Am. Chem. Soc.* (131) (26), p.9239-9249 (2009)

[106]. P. Limthongkul et al. **Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage**. *Acta Mater.* (51) (4), p.1103-1113 (2003)

[107]. Y.Kubota. **Crystal and electronic structure of $Li_{15}Si_4$**. *J. Appl. Phys.* (102), p.053704 (2007)

[108]. Y. Kubota et al. **Electronic structure of LiSi**. *J. Alloys Compd.* (458) (1-2), p.151-157 (2008)

[109]. I.-s. Kim, P.N. Kumta, and G.E. Blomgren. **Si/TiN Nanocomposites Novel Anode Materials for Li-Ion Batteries**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (3) (11), p.493-496 (2000)

[110]. I.-s. Kim, G.E. Blomgren, and P.N. Kumta. **Nanostructured Si/TiB_2 Composite Anodes for Li-Ion Batteries**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (6) (8), p.A157-A161 (2003)

[111]. I.-s. Kim, G.E. Blomgren, and P.N. Kumta. **Si-SiC nanocomposite anodes synthesized using high-energy mechanical milling**. *J. Power Sources.* (130) (1-2), p.275-280 (2004)

[112]. P. Patel, I.-S. Kim, and P.N. Kumta. **Nanocomposites of silicon/titanium carbide synthesized using high-energy mechanical milling for use as anodes in lithium-ion batteries**. *Materials Science and Engineering B.* (116) (3), p.347-352 (2005)

[113]. Z.Y. Zeng et al. **Nanostructured Si/TiC composite anode for Li-ion batteries**. *Electrochim. Acta.* (53) (6), p.2724-2728 (2008)

[114]. Z.P. Guo et al. **Lithium insertion in Si-TiC nanocomposite materials produced by high-energy mechanical milling**. *J. Power Sources.* (146) (1-2), p.190-194 (2005)

[115]. Y. Liu et al. **Novel Composites Based on Ultrafine Silicon, Carbonaceous Matrix, and the Introduced Co-Milling Components as Anode Host Materials for Li-Ion Batteries**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (7) (12), p.A492-A495 (2004)

[116]. H. Liu et al. **Effects of Carbon Coatings on Nanocomposite Electrodes for Lithium-Ion Batteries**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (9) (12), p.A529-A533 (2006)

[117]. K. Hanai et al. **Electrochemical studies of the Si-based composites with large capacity and good cycling stability as anode materials for rechargeable lithium ion batteries**. *J. Power Sources.* (146) (1-2), p.156-160 (2005)

[118]. H. Kim et al. **The Insertion Mechanism of Lithium into Mg_2Si Anode Material for Li-Ion Batteries**. *J. Electrochem. Soc.* (146) (12), p.4401-4405 (1999)

[119]. G.X. Wang et al. **Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre**. *J. Power Sources.* (88) (2), p.278-281 (2000)

[120]. A. Netz and R.A. Huggins. **Amorphous silicon formed in situ as negative electrode reactant in lithium cells**. *Solid State Ionics*. (175) (1-4), p.215-219 (2004)

[121]. A. Anani and R.A. Huggins. **Multinary alloy electrodes for solid state batteries I. A phase diagram approach for the selection and storage properties determination of candidate electrode materials**. *J. Power Sources*. (38) (3), p.351-362 (1992)

[122]. R. Alcantara et al. **Electrochemical reactions of lithium with Li_2ZnGe and Li_2ZnSi**. *Electrochim. Acta*. (47) (7), p.1115-1120 (2002)

[123]. W.J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens, and R.A. Huggins. **A room temperature study of the binary lithium-silicon and the ternary lithium-chromium-silicon system for use in rechargeable lithium batteries**. *J. Power Sources*. (81-82), p.237-242 (1999)

[124]. N. Dimov, S. Kugino, and M. Yoshio. **Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations**. *Electrochim. Acta*. (48) (11), p.1579-1587 (2003)

[125]. Z.S. Wen et al. **High capacity silicon/carbon composite anode materials for lithium ion batteries**. *Electrochem. Commun.* (5) (2), p.165-168 (2003)

[126]. W.-R. Liu et al. **Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive**. *J. Power Sources*. (140) (1), p.139-144 (2005)

[127]. A.M. Wilson et al. **Lithium insertion in pyrolyzed siloxane polymers**. *Solid State Ionics*. (74) (3-4), p.249-254 (1994)

[128]. M. Holzapfel et al. **A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion**. *Chemical Communications*. (2005) (12), p.1566-1568 (2005)

[129]. S. Park, T. Kim, and S.M. Oh. **Electrochemical Dilatometry Study on Si-Embedded Carbon Nanotube Powder Electrodes**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (10) (6), p.A142-A145 (2007)

[130]. M. Yoshio, S. Kugino, and N. Dimov. **Electrochemical behaviors of silicon based anode material**. *J. Power Sources*. (153) (2), p.375--379 (2006)

[131]. M. Yoshio, T. Tsumura, and N. Dimov. **Silicon/graphite composites as an anode material for lithium ion batteries**. *J. Power Sources*. (163) (1), p.215-218 (2006)

[132]. J.H. Ryu et al. **Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (7) (10), p.A306-A309 (2004)

[133]. Z.P. Guo et al. **Study of silicon/polypyrrole composite as anode materials for Li-ion batteries**. *J. Power Sources*. (146) (1-2), p.448-451 (2005)

[134]. W.-R. Liu et al. **Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries by Using Modified Elastomeric Binder**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (8) (2), p.A100-A103 (2005)

[135]. J. Li, R.B. Lewis, and J.R. Dahn. **Sodium Carboxymethyl Cellulose**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (10) (2), p.A17-A20 (2007)

[136]. B. Lestriez et al. **On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries**. *Electrochem. Commun.* (9) (12), p.2801-2806 (2007)

[137]. N.S. Hochgatterer et al. **Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (11) (5), p.A76-A80 (2008)

[138]. T. Takamura et al. **A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life**. *J. Power Sources*. (129) (1), p.96-100 (2004)

[139]. J. Yin et al. **Micrometer-Scale Amorphous Si Thin-Film Electrodes Fabricated by Electron-Beam Deposition for Li-Ion Batteries**. *J. Electrochem. Soc.* (153) (3), p.A472-A477 (2006)

[140]. J. Maranchi, A. Hepp, and P. Kumta. **High capacity, reversible silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (6), p.A198 (2003)

[141]. S. Ohara et al. **Li insertion/extraction reaction at a Si film evaporated on a Ni foil**. *J. Power Sources*. (119-121), p.591--596 (2003)

[142]. L.-F. Cui et al. **Crystalline-Amorphous Core-Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes**. *Nano Lett.* (9) (1), p.491-495 (2008)

[143]. J. Graetz et al. **Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (6), p.A194 (2003)

[144]. L.Y. Beaulieu et al. **Reaction of Li with alloy thin films studied by in situ AFM**. *J. Electrochem. Soc.* (150) (11), p.A1457-A1464 (2003)

[145]. L. Beaulieu et al. **The electrochemical reaction of Li with amorphous Si-Sn alloys**. *J. Electrochem. Soc.* (150), p.A149 (2003)

[146]. V. Kulikovsky et al. **Mechanical properties of amorphous and microcrystalline silicon films**. *Thin Solid Films*. (516) (16), p.5368-5375 (2008)

[147]. K. Yoshimura et al. **Evaluation of the Li insertion/extraction reaction rate at a vacuum-deposited silicon film anode**. *J. Power Sources*. (146) (1-2), p.445-447 (2005)

[148]. S. Bourderau, T. Brousse, and D.M. Schleich. **Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries**. *J. Power Sources*. (81-82), p.233-236 (1999)

[149]. T. Moon, C. Kim, and B. Park. **Electrochemical performance of amorphous-silicon thin films for lithium rechargeable batteries**. *J. Power Sources*. (155), p.391--394 (2006)

[150]. H. Guo. **A nanosized silicon thin film as high capacity anode material for Li-ion rechargeable batteries**. *Matterials Science and Engineering*. (B 131), p.173-176 (2006)

[151]. M.S. Park et al. **Electrochemical properties of Si thin film prepared by pulsed laser deposition for lithium ion micro-batteries**. *Electrochim. Acta*. (51) (25), p.5246-5249 (2006)

[152]. T. Takamura et al. **High capacity and long cycle life silicon anode for Li-ion battery**. *J. Power Sources*. (158) (2), p.1401-1404 (2006)

[153]. K.-L. Lee et al. **Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries**. *J. Power Sources*. (129), p.270--274 (2004)

[154]. M. Uehara et al. **Thick vacuum deposited silicon films suitable for the anode of Li-ion battery**. *J. Power Sources*. (146) (1-2), p.441-444 (2005)

[155]. K. Lee et al. **Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries**. *J. Power Sources*. (129) (2), p.270-274 (2004)

[156]. H. Jung et al. **Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries**. *J. Power Sources*. (115) (2), p.346--351 (2003)

[157]. S.J. Lee et al. **Stress effect on cycle properties of the silicon thin-film anode**. *J. Power Sources*. (97), p.191--193 (2001)

[158]. J. Sangster and A. Pelton. **The Ge-Li (Germanium-Lithium) system**. *J. Phase Equilib. Diffus*. (18) (3), p.289-294 (1997)

[159]. M. John, A. Furgala, and A. Sammells. **Thermodynamic Studies of Li Ge Alloys: Application to Negative Electrodes for Molten Salt Batteries**. *J. Electrochem. Soc*. (129), p.246 (1982)

[160]. A. Sammells and M. John, **Lithium-germanium electrodes for batteries**. 1982, US patent : US4346152.

[161]. J. Graetz et al. **Nanocrystalline and Thin Film Germanium Electrodes with High Lithium Capacity and High Rate Capabilities**. *J. Electrochem. Soc*. (151), p.A698 (2004)

[162]. H. Lee et al. **Surface-stabilized amorphous germanium nanoparticles for lithium-storage material**. *Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase*. (109) (44), p.20719-20723 (2005)

[163]. S. Yoon, C. Park, and H. Sohn. **Electrochemical Characterization of Germanium and Carbon-Coated Germanium Composite Anode for Lithium-Ion Batteries**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (11), p.A42 (2008)

[164]. N. Pereira et al. **The Electrochemistry of Germanium Nitride with Lithium**. *J. Electrochem. Soc.* (150) (8), p.A1118-A1128 (2003)

[165]. J.S. Pena et al. **Electrochemical Reaction Between Lithium and beta-Quartz GeO_2**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (7) (9), p.A278-A281 (2004)

[166]. H. Lee et al. **Synthesis and Optimization of Nanoparticle Ge Confined in a Carbon Matrix for Lithium Battery Anode Material**. *J. Electrochem. Soc.* (154) (4), p.A343-A346 (2007)

[167]. B. Fuchsbichler et al. **Germanium for High Capacity Lithium Ion Battery Anodes**. *ECS Meeting Abstracts.* (802) (12), p.1227-1227 (2008)

[168]. C. Fuller and J. Severiens. **Mobility of Impurity Ions in Germanium and Silicon**. *Physical Review.* (96) (1), p.21--24 (1954)

[169]. D. Larcher et al. **Study of the reaction of lithium with isostructural A_2B and various Al_xB alloys**. *J. Electrochem. Soc.* (147) (5), p.1703-1708 (2000)

[170]. Y. Kim et al. **Electrochemical behavior of Ge and GeX_2 (X= O, S) glasses: Improved reversibility of the reaction of Li with Ge in a sulfide medium**. *Electrochim. Acta.* (53) (15), p.5058-5064 (2008)

[171]. Q. Johnson, G. Smith, and D. Wood. **The crystal structure of $Li_{15}Ge_4$**. *Acta Crystallographica.* (18) (1), p.131-132 (1965)

Chapitre II

Elaboration et caractérisation des couches minces

1. Elaboration des couches minces

Deux grandes familles regroupent l'essentiel des techniques de dépôt en phase vapeur:

- le dépôt physique en phase vapeur (PVD pour l'anglais *Physical Vapour Deposition*) : la vapeur provient d'un phénomène purement physique.
- le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour l'anglais *Chemical Vapour Deposition*) : la vapeur produite résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule.

La classification des différentes techniques est présentée sur la Figure II-1.

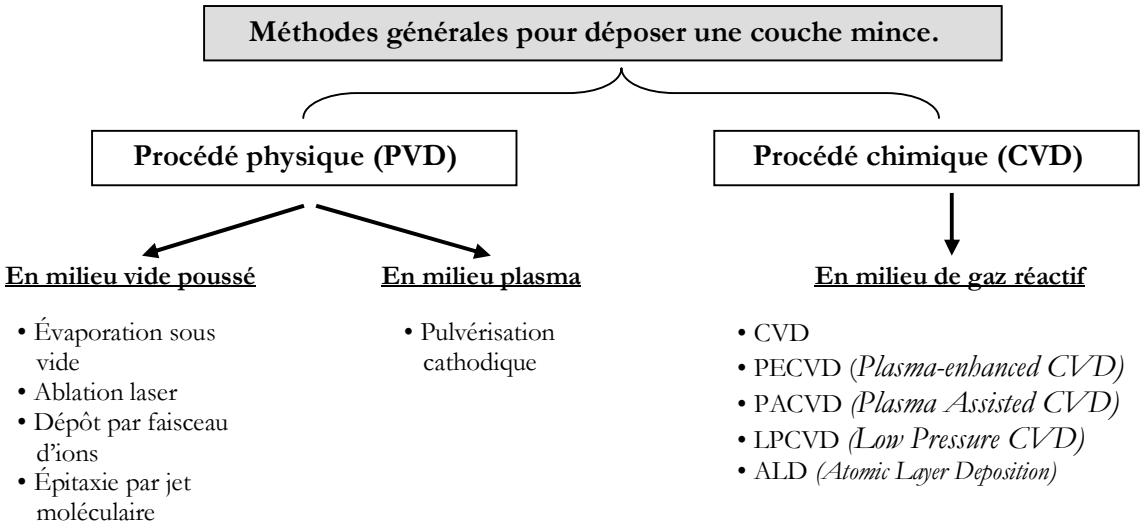

Figure II-1: Méthodes générales de dépôt de couches minces en phase vapeur sous vide [1]

Toutes les couches minces actives des microbatteries sont élaborées par des techniques de dépôt physique en phase vapeur dans une enceinte sous vide. Le lithium est déposé par évaporation thermique, c'est-à-dire que du lithium métallique est chauffé dans un creuset et les vapeurs ainsi formées se condensent sur le substrat placé en vis-à-vis. Les autres couches sont élaborées par pulvérisation cathodique magnétron.

1.1. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. Le principe de la pulvérisation cathodique consiste, dans une enceinte sous vide partiel, à éjecter des atomes d'une cible (matériau à déposer) grâce à un flux de particules énergétiques provenant du

gaz de décharge. La cible est fixée sur une électrode (cathode) refroidie par une circulation d'eau et portée à une tension négative. Une seconde électrode (anode) est placée en regard de la cathode à quelques centimètres (mode DC). En appliquant une différence de potentiel continue entre les deux électrodes, on provoque l'ionisation du gaz de décharge créant ainsi le plasma qui contient des électrons attirés par l'anode et des ions positifs attirés par la cible. S'ils ont suffisamment d'énergie, ces derniers vont éjecter des atomes de la cible qui vont se déposer à la surface du substrat à recouvrir placé en vis-à-vis formant ainsi une couche mince. Le gaz de décharge utilisé est en général l'argon qui présente de nombreux avantages:

– faible énergie d'ionisation (facilité d'amorçage du plasma).
– masse moyenne des atomes d'argon (le transfert d'énergie entre atomes lors d'une collision est maximal si les masses des atomes sont proches).
– très faible réactivité chimique.
– faible prix.

1.1.1. Pulvérisation cathodique en courant continu (DC)

Comme nous l'avons déjà évoqué, la pulvérisation cathodique repose sur l'éjection des atomes du matériau source (cible) grâce à l'énergie cinétique des particules ionisées du gaz de décharge. La pression de travail est généralement comprise entre 0,1 et 10 Pa selon la taille du réacteur. Le substrat à revêtir est placé face à la cible à pulvériser. Après introduction du gaz de décharge une polarisation négative de l'ordre de 1 à 3 kV est imposée à l'électrode (cible) et conduit à l'établissement d'une décharge électrique diode luminescente entre la cible et les parois du réacteur (au potentiel flottant). Les premiers électrons libres contenus dans le gaz, provenant de l'ionisation par les rayons ultraviolets ou cosmiques ambiants, sont accélérés par le champ électrique appliqué entre deux électrodes. Ils vont percuter des atomes ou des molécules de gaz et les ioniser lors du choc. Les ions positifs ainsi créés, accélérés par le champ électrique, pulvérisent la cible qui est positionnée sur la cathode du dispositif. L'impact des ions sur la cible provoque l'éjection d'atomes ou de molécules de la cible qui iront se condenser à la surface du substrat contribuant à la croissance du dépôt.

Les atomes éjectés peuvent subir des collisions avec les atomes et ions argon présents dans l'enceinte. Leur libre parcours moyen est inversement proportionnel à la pression dans l'enceinte. Si la pression est trop élevée, l'énergie des particules arrivant sur le substrat est faible réduisant leur adhérence sur le substrat. Mais une pression de dépôt trop faible ne permet pas de maintenir le plasma. Il s'agit de trouver un compromis en ce qui concerne la pression de travail en fonction des caractéristiques souhaitées du dépôt.

La pulvérisation cathodique en mode DC permet de pulvériser des matériaux conducteurs et certains matériaux peu isolants en imposant une tension continue à la cible. Cette technique permet d'imposer de fortes puissances sur la cible à pulvériser. De plus, la vitesse de pulvérisation à puissance équivalente est au moins deux fois plus élevée qu'en courant radiofréquence. Cependant, la pulvérisation en mode DC ne permet pas la pulvérisation de matériaux isolants. Il se produit une accumulation de charges électriques, apportées par les ions incidents en surface qui ne peuvent être évacuées. Ces charges ne pourront pas être neutralisées par les électrons provenant du système d'alimentation entraînant l'extinction du plasma. Il peut également résulter la formation de micro-arcs sur la cible qui détériore la qualité du dépôt (projections, défauts de croissance ou émergence de colonnes).

1.1.2. Pulvérisation cathodique radiofréquence (RF)

Dans cette technique, le champ électrique continu est remplacé par un champ électrique alternatif radiofréquence (13,56 MHz) (Figure II-2). Pendant l'alternance négative, la cible est chargée positivement par les ions Ar^+ qui la bombardent. Lors de l'alternance positive, la cathode attire les électrons qui la déchargent. L'accélération subie par des électrons dans un champ électrique est environ 10^5 fois supérieur à celles des ions argon. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant l'alternance positive est nettement supérieur au nombre d'ions collectés pendant l'alternance négative. Autrement dit, une auto-polarisation négative (valeur moyenne de la tension) se développe sur la cible. Ainsi, les ions Ar^+ viennent pulvériser la cible isolante. Le principal avantage de ce procédé est de permettre la pulvérisation de tous les types de matériaux qu'ils soient isolants ou conducteurs.

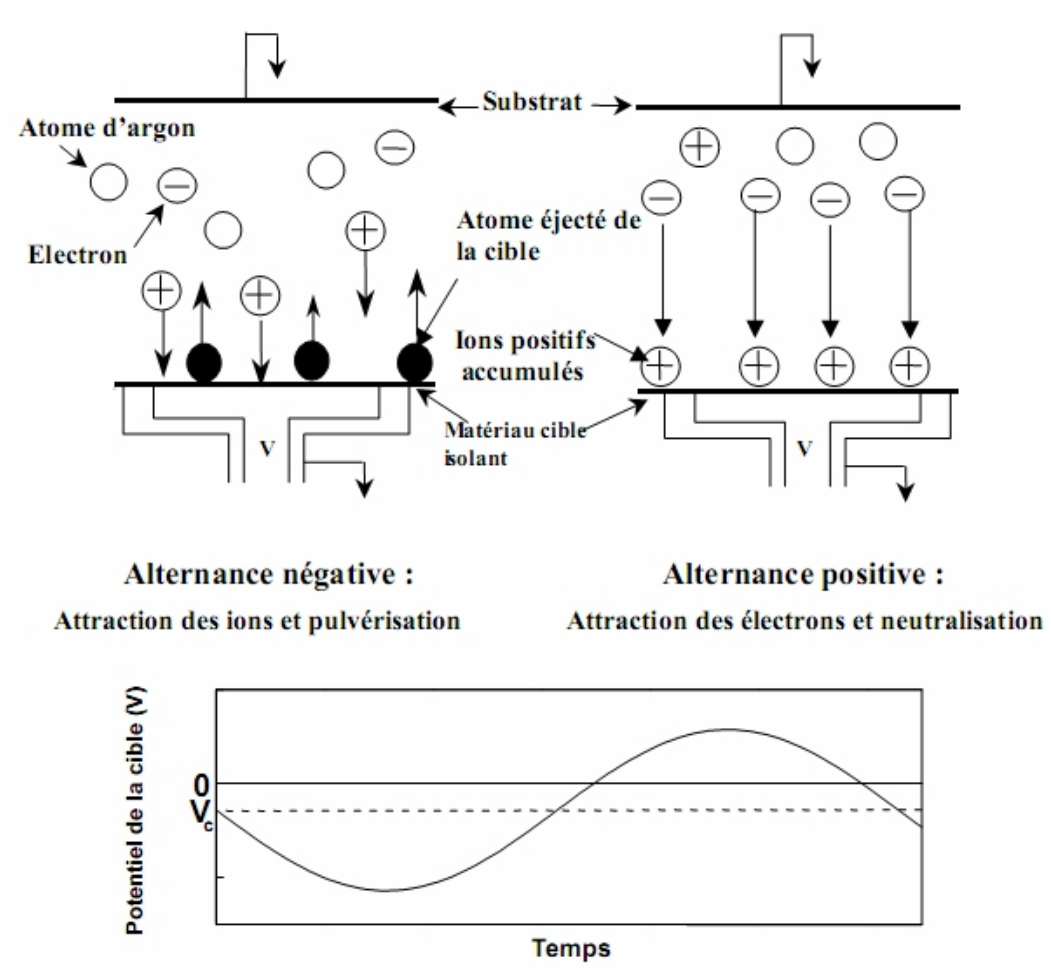

Figure II-2: Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique en radiofréquence.

1.1.3. Pulvérisation cathodique magnétron

La cathode magnétron constitue un perfectionnement de la cathode qui permet d'accroître la vitesse de dépôt en combinant un champ magnétique intense perpendiculairement au champ électrique. Le nombre de particules éjectées de la cible dépend du nombre d'ions Ar^+ présents dans le plasma et surtout à proximité de la cible. Si on superpose au champ électrique un champ magnétique parallèle à la cathode (en plaçant des aimants sous celle-ci), les trajectoires électroniques vont s'enrouler autour des lignes de champ magnétique, ce qui augmente considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. Une zone de plasma intense est ainsi créée au voisinage de la cible (Figure II-3).

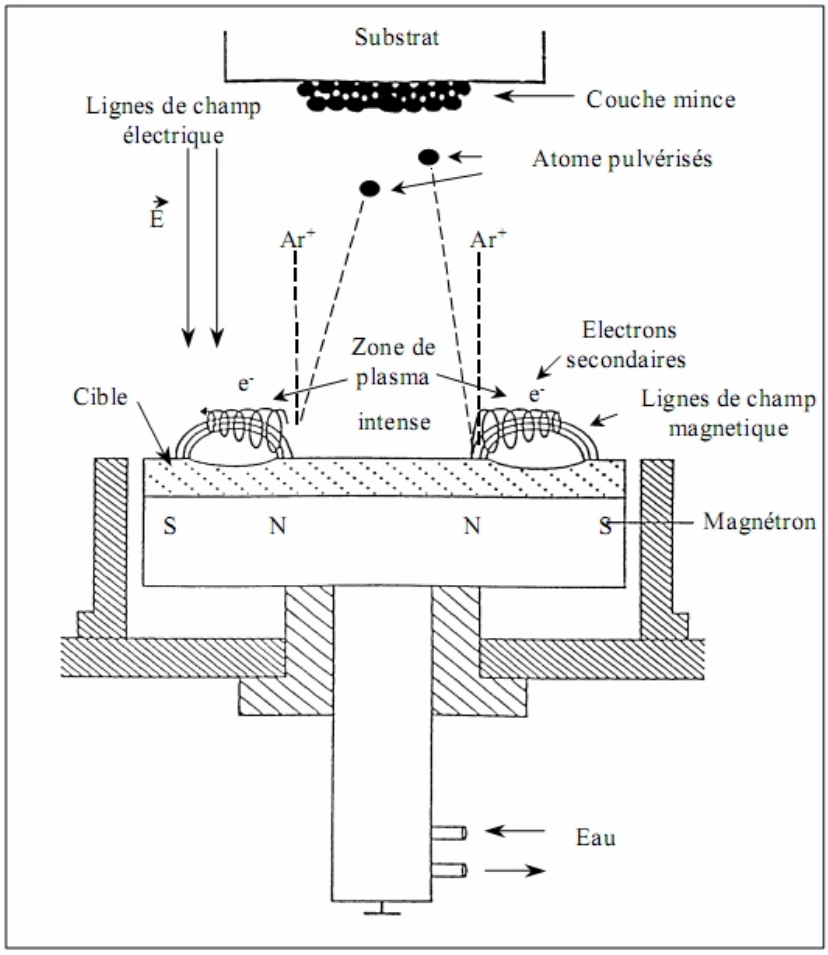

Figure II-3: Principe de la pulvérisation à cathode magnétron.

1.2. Evaporation

L'évaporation permet de produire une vapeur métallique par effet thermique. Cet échauffement peut se faire notamment l'aide d'un canon à électrons ou simplement par effet Joule en imposant le passage d'un courant important dans un creuset inerte. La vapeur métallique vient ensuite se condenser à la surface du substrat (généralement refroidi) placé face à la source d'évaporation.

Grâce à sa faible température de fusion (181°C), le lithium est généralement déposé par évaporation. Dans notre bâti de dépôt sous vide, le lithium est évaporé par effet Joule (T > 400 °C) dans un creuset en acier inoxydable.

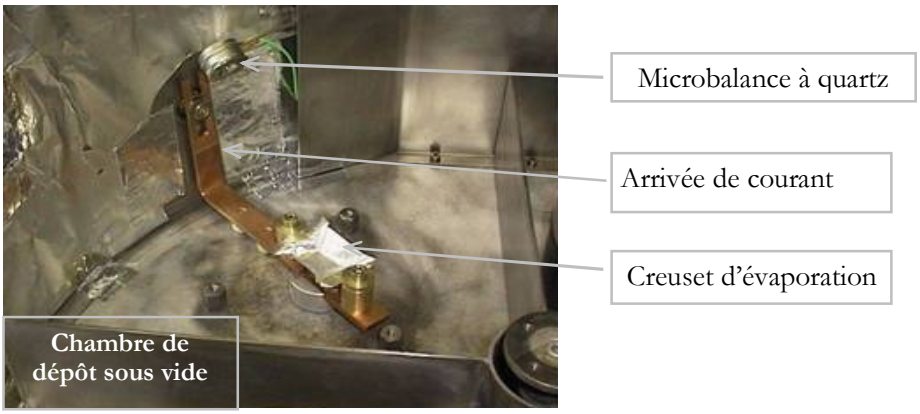

Figure II-4: Creuset pour l'évaporation du lithium dans le bâti ALCATEL SCM600 (CEA Grenoble)

1.3. Conditions opératoires

Les paramètres de la pulvérisation influent beaucoup sur les propriétés des couches minces déposées. Le Tableau II-1 regroupe les différents paramètres de dépôt et leurs influences sur différentes propriétés du dépôt. L'effet de ces paramètres sur les propriétés des dépôts sera détaillé par la suite en fonction des compositions étudiées. Dans le cadre de cette thèse, différentes techniques de PVD ont été utilisées pour préparer les couches minces telles que:

- Pulvérisation cathodique DC magnétron
- Pulvérisation cathodique RF magnétron
- Co-pulvérisation cathodique RF magnétron
- Dépôts séquentiels en pulvérisation RF magnétron pour préparer des matériaux nanostructurés

Tableau II-1: Les paramètres du dépôt, leur gamme de variation et leur impact sur les propriétés du dépôt.

Paramètre	Pression de travail (Pa)	Densité de puissance ($W.cm^{-2}$)	T° substrat (°C)	Durée du dépôt (h)
Gamme de variation	0,5 – 2	0,17 - 0,57	T_{amb} – 700°C	0,1 – 2h
Impact sur	- composition - vitesse de dépôt - adhérence - morphologie	- vitesse de dépôt - énergie des espèces incidentes - composition (pour $Si_{1-x}M_x$)	- cristallinité - adhérence - morphologie - stoechiométrie	- épaisseur

1.3.1. Films minces préparés en DC

Des films minces ont été préparés au CEA Grenoble par pulvérisation cathodique DC magnétron à partir de différentes cibles de 150 mm diamètre, de composition Si, Ge et $Si_{0,7}Ge_{0,3}$. Les matériaux des cibles sont dopés n et présentent une pureté de 99,999 %. Le bâti de pulvérisation qui a été utilisé pour l'élaboration de ces films minces est un réacteur de type ALCATEL SCM600 (Figures II-5 et II-6). Ce bâti est équipé d'un groupe de pompage (primaire et secondaire) permettant d'atteindre un vide limite relativement faible (de 10^{-5} Pa). Une boite à gants a été adaptée sur la chambre de pulvérisation évitant la mise à l'air des dépôts et les éventuelles contaminations des films minces. La cible ainsi que le porte-substrat sont refroidis par un circuit d'eau thermostatée à 18°C. La distance cible-substrat est de 60 mm.

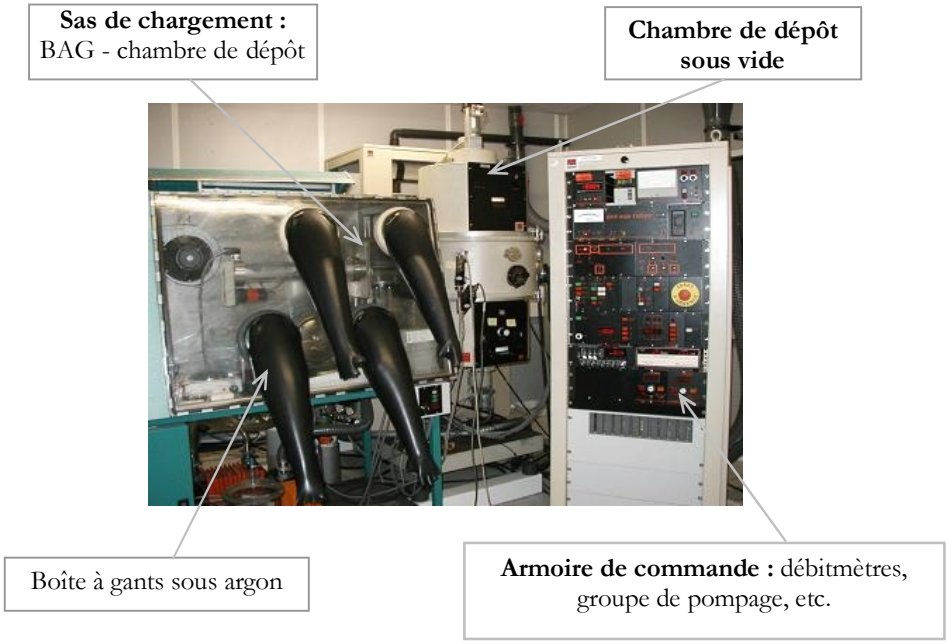

Figure II-5: Bâti de dépôt ALCATEL SCM600 (CEA Grenoble)

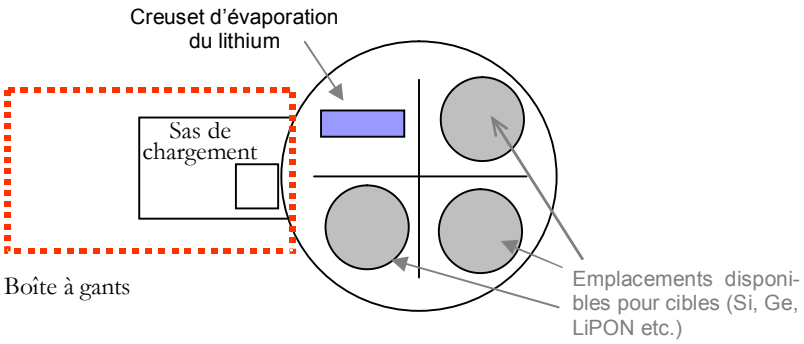

Figure II-6 : Schéma du réacteur PVD Alcatel SCM 600 équipé d'une boîte à gants.

Une pré-pulvérisation de 15 minutes est systématiquement effectuée avant chaque dépôt afin de décaper la surface de la cible. Tous les dépôts sont réalisés à la température ambiante sous argon avec une pression de travail comprise entre 0,5 Pa et 2 Pa. La puissance appliquée sur la cible a été variée entre 30 W et 100 W correspondant à une densité de puissance comprise entre 0,17 W/cm² et 0,57 W/cm². Deux types de substrats ont été utilisés en fonction de la caractérisation envisagée. Afin de faciliter la caractérisation structurale et morphologique des films minces, les dépôts ont été effectués sur des substrats de silicium monocristallin. La plupart des tests électrochimiques a été réalisée sur des substrats en cuivre présentant une rugosité importante afin de maximiser l'adhésion du dépôt (Figures II-7 et II-8). Le choix s'est porté sur le cuivre car ce matériau est non alliable avec le lithium et présente une très bonne stabilité électrochimique à bas potentiel et jusqu'à environ 3 V vs Li/Li^+. Avant tout dépôt, chaque substrat est nettoyé au préalable avec de l'acétone, puis séché à l'étuve et rentré en boite à gants avant l'introduction dans l'enceinte de dépôt sous vide.

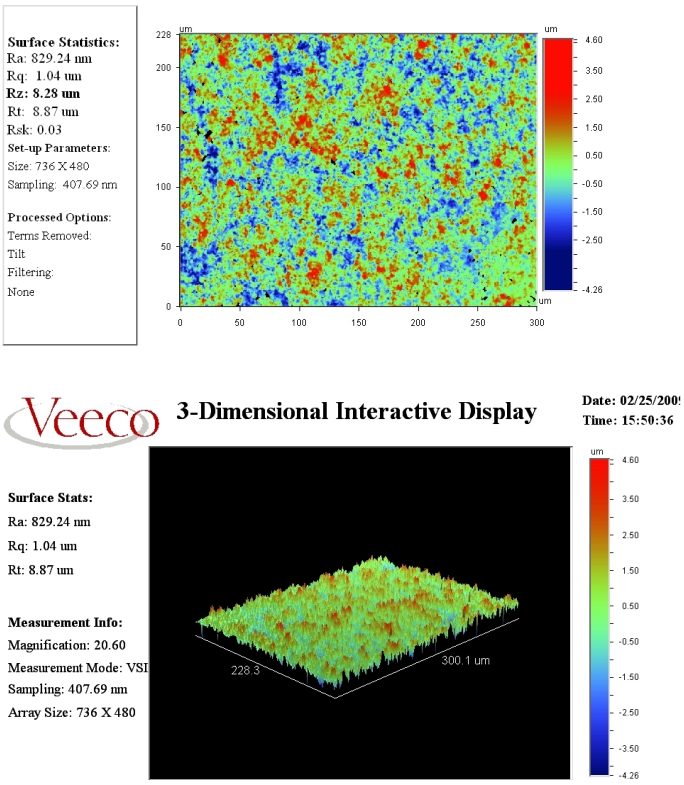

Figure II-7: Rugosité et image 3D reconstituée du substrat Cu utilisé à l'aide d'un profilomètre optique

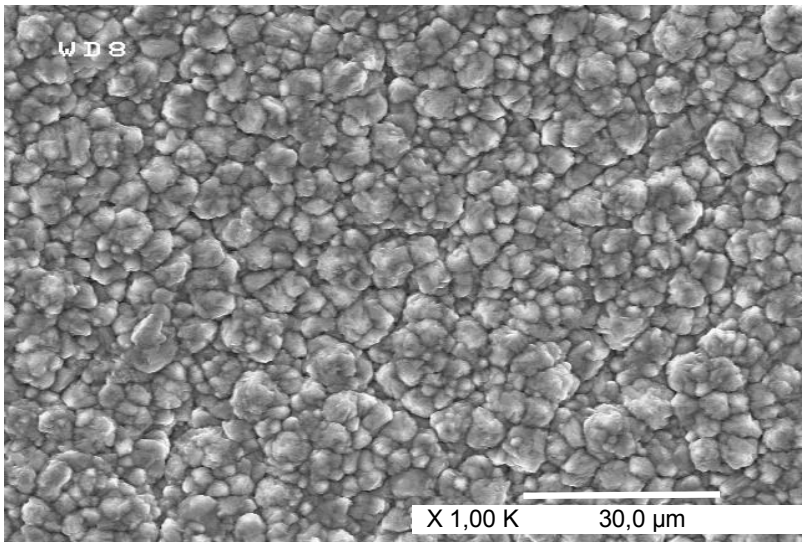

Figure II-8: Image MEB de la surface du substrat Cu utilisé.

Les conditions de dépôt utilisées pour préparer les différentes couches minces sont regroupées dans le Tableau II-2. Nous observons une nette augmentation de la vitesse de dépôt avec la puissance (Figure II-9). Par ailleurs, il faut noter que la vitesse de dépôt obtenue avec le Ge est plus que doublée par rapport à celle obtenue par le Si pour une puissance donnée. Ceci est expliqué par le fait que le rendement de pulvérisation du Ge est deux fois plus élevé que celui du Si [2]. Par ailleurs, la pression totale influe très peu sur la vitesse de dépôt mais peut modifier considérablement la morphologie de la couche comme nous le verrons dans le chapitre III.

Tableau II-2: Conditions de dépôt utilisées pour l'élaboration des films minces Si, Ge et $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ par pulvérisation cathodique en diode DC.

Cible	Puissance (W)	Pression totale (Pa)	Vitesse de dépôt (nm/min.)
Si	30	0,5	**6**
	60	0,5	**13**
	100	0,5	**25**
Si	100	0,5	**25**
		1,3	**25**
		2,0	**25**
Ge	30	0,5	**14**
	60	0,5	**32**
$Si_{0,7}Ge_{0,3}$	60	0,5	**18**
		1,3	**17**
		2,0	**15**

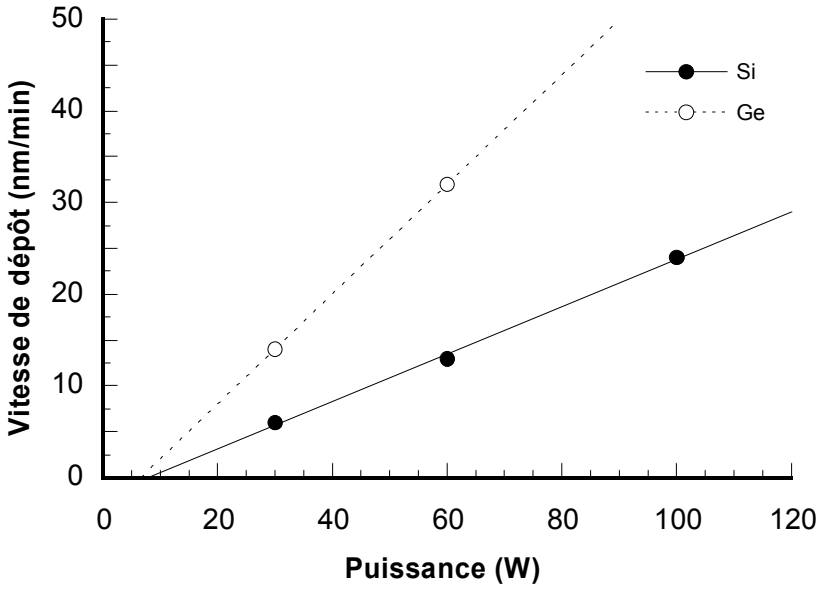

Figure II-9: Vitesse de dépôt du silicium et du germanium en fonction de la puissance appliquée pour une pression totale de 0,5 Pa (en mode DC).

1.3.2. Films minces préparés en RF

Des couches minces de Si et de Ge ont également été préparées dans une enceinte de dépôt radiofréquence PLASSYS MP700 au Centre de ressources Couches minces de l'ICMCB. Ce dispositif équipé d'un porte-substrat tournant permet également de réaliser des alliages présentant différentes compositions grâce à sa configuration en co-pulvérisation (Figures II-10 et II-11) et de dépôts de multicouches alternées à partir de deux cibles différentes.

Les dépôts ont été réalisés à partir de cibles de Si ou Ge (pureté 99,99 %) de 75 mm de diamètre. Une pré-pulvérisation de 20 minutes est systématiquement effectuée avant chaque dépôt afin de nettoyer la surface de la cible. La puissance appliquée à la cible, la pression de travail et les débits de gaz Ar ont été optimisés pour obtenir des meilleures performances électrochimiques. Le Tableau II-3 répertorie les conditions de dépôt optimisées. Il faut noter que les vitesses de dépôt obtenues en pulvérisation RF sont bien inférieures à celles obtenues en pulvérisation DC. La pression de travail a été fixée à 0,5 Pa car elle permet d'obtenir des couches denses qui conduisent aux meilleures performances électrochimiques (cf. chapitre III).

Tableau II-3: Conditions de dépôt étudiées pour l'élaboration des films minces Si, Ge par pulvérisation cathodique en mode RF.

Matériaux	Puissance (W)	Débit Ar (sccm)	Pression (Pa)	Vitesse de dépôt (nm/min.)
Si	75	50	0,5	**7,3**
Ge	20	50	0,5	**3,7**

1.3.3. Co-pulvéristation

La méthode de co-pulvérisation a été utilisée pour préparer des couches minces de $Si_{1-x}Ge_x$ et $Si_{1-x}Mo_x$. Cette technique consiste à réaliser une pulvérisation simultanée à partir de deux cibles différentes dans une seule enceinte de pulvérisation. Le schéma de l'enceinte est représenté sur la Figure II-10 et une photographie de l'intérieur de la chambre de dépôt est illustrée sur la Figure II-11.

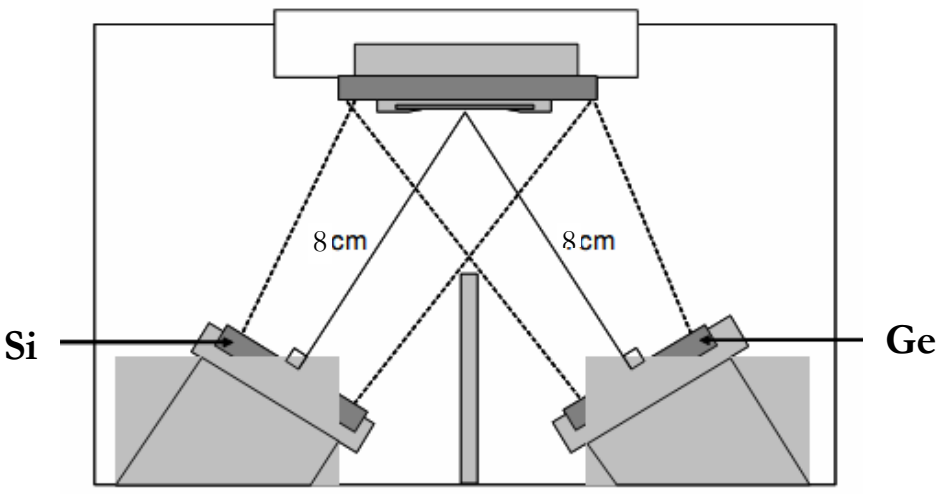

Figure II-10: Schéma de principe de la co-pulvérisation à partir de cibles de Si et Ge.

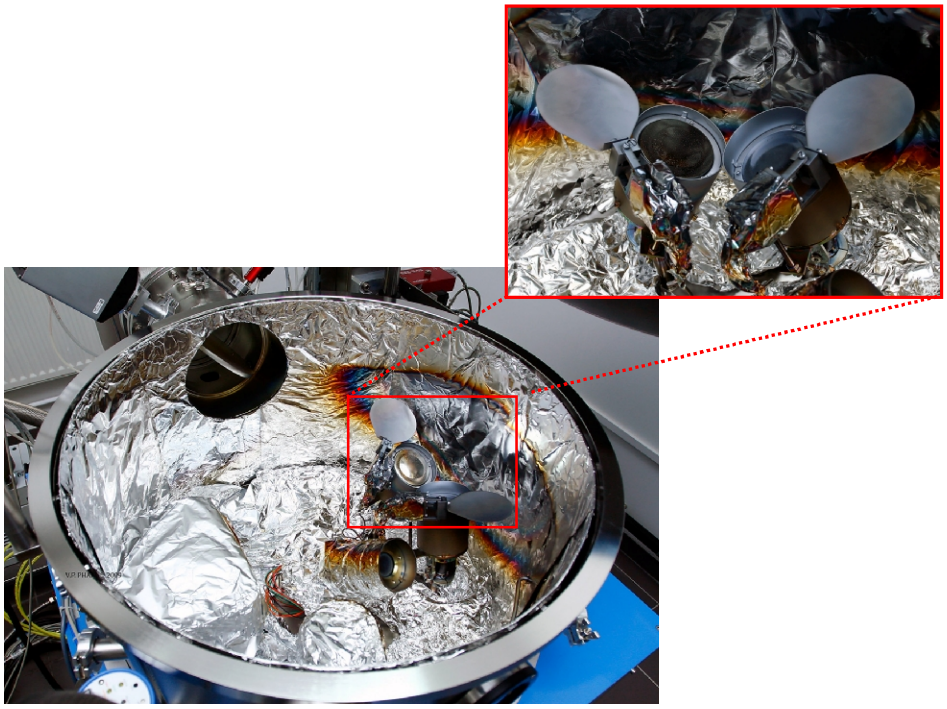

Figure II-11: Photographie de l'intérieur de la chambre de pulvérisation de l'appareil de dépôt PLASSYS MP700 (ICMCB/CNRS Bordeaux).

Cette technique présente l'avantage de pouvoir accéder à une large gamme de compositions en utilisant uniquement deux cibles. En effet, il est possible de contrôler la teneur des différents éléments en variant le rapport des puissances appliquées aux deux cibles. Cependant l'utilisation de cette technique réduit considérablement la zone d'homogénéité en composition et en épaisseur. Cet effet a pu être minimisé en utilisant un porte-substrat tournant. Deux types de dépôt ont été préparés par co-pulvérisation: $Si_{1-x}Ge_x$ et $Si_{1-x}Mo_x$ à partir de cibles de Si, Ge dopés n ou Mo (99,999 %). Dans le cas des couches $Si_{1-x}Ge_x$, nous avons choisi de faire varier la teneur en Ge entre 0 et 1. Ce dernier qui forme facilement des alliages avec le lithium possède un coefficient de diffusion du Li bien supérieur à celui de Si [3]. Pour les dépôts de $Si_{1-x}Mo_x$, notre volonté était de minimiser la teneur en Mo afin de ne pas dépasser 10 %, sachant que le Mo n'est pas alliable avec le Si.

Pour pouvoir contrôler au mieux la composition des couches minces, un étalonnage préalable a du être réalisé afin de connaître la vitesse de dépôt des deux éléments en fonction de la puissance appliquée. Les tableaux II-4 et II-5 répertorient les compositions visées ainsi que les conditions de dépôt correspondantes utilisées.

Pour les couches de $Si_{1-x}Ge_x$, la puissance a été maintenue à 75 W sur la cible de Si alors que la puissance sur la cible de Ge a été augmentée progressivement de 20 W à 65 W. Pour obtenir la couche la plus riche en Ge, il a fallu appliquer une puissance de 75 W sur le Ge et abaisser à 46 W la puissance sur la cible de Si. Pour les couches de $Si_{1-x}Mo_x$, la puissance a été maintenue à 75 W sur la cible de Si alors que la puissance sur la cible de Mo a été augmentée progressivement de 11 à 20 W. La pression de travail a été fixée à 0,5 Pa pour chaque dépôt. Les compositions des couches minces ont été déterminées par spectroscopie RBS et microsonde de Castaing.

Tableau II-4: Composition des alliages $Si_{1-x}Ge_x$ préparés par co-pulvérisation et les paramètres de dépôt correspondants

Composition	Puissance (W)/cible Φ = 75mm	Pression (Pa)	Epaisseur (nm)
$Si_{0,8}Ge_{0,2}$	75 W (Si) - 20 W (Ge)	0,5	100 - 400
$Si_{0,6}Ge_{0,4}$	75 W (Si) - 40 W (Ge)	0,5	100 - 400
$Si_{0,5}Ge_{0,5}$	75 W (Si) - 50 W (Ge)	0,5	100 - 400
$Si_{0,4}Ge_{0,6}$	75 W (Si) - 65 W (Ge)	0,5	100 - 400
$Si_{0,2}Ge_{0,8}$	46 W (Si) - 75 W (Ge)	0,5	100 - 400

Tableau II-5: Composition des alliages $Si_{1-x}Mo_x$ préparés par co-pulvérisation et les paramètres de dépôt correspondants

Composition	Puissance (W)/cible Φ = 75mm	Pression (Pa)	Epaisseur (nm)
$Si_{0,98}Mo_{0,02}$	75 W (Si) – 11 W (Mo)	0,5	100
$Si_{0,96}Mo_{0,04}$	75 W (Si) – 14 W (Mo)	0,5	100
$Si_{0,94}Mo_{0,06}$	75 W (Si) – 17 W (Mo)	0,5	100
$Si_{0,92}Mo_{0,08}$	75 W (Si) – 20 W (Mo)	0,5	100

1.3.4. Multicouches (Si/Mo)n, (Si/Ge)n

Des multicouches (Si/Ge)n et (Si/Mo)n ont également été préparées à partir des mêmes cibles utilisées pour les dépôts par co-pulvérisation dans la machine de dépôt PLASSYS MP70. Le Ge et le Mo ont été choisis afin de vérifier l'influence des couches intermédiaires (actives et non actives avec le lithium) sur l'accommodation du changement volumique au cours de l'insertion/désinsertion du lithium dans le silicium. Afin de pouvoir effectuer une étude comparative, les épaisseurs des couches de Ge et de Mo ont été calculées de façon à obtenir des compositions équivalentes à certaines compositions préparées par co-pulvérisation. Les différentes structures multicouches ainsi que les paramètres de dépôt sont donnés dans le Tableau II-6.

Tableau II-6: Structure des multicouches (Si/Mo)n et (Si/Ge)n et les paramètres de dépôt correspondants

Structure	Composition globale	Puissance (W)/cible Φ = 75mm	Pression (Pa)	Epaisseur (nm)
(Si 20 nm/Mo 2nm)x20 fois	~$Si_{0,92}Mo_{0,08}$	75 W (Si) – 30 W (Mo)	0,5	440
(Si 20nm/Mo 2nm)x5 fois	~$Si_{0,92}Mo_{0,08}$	75 W (Si) – 30 W (Mo)	0,5	110
(Si 10nm/Ge 10nm)x20 fois	$Si_{0,5}Ge_{0,5}$	75 W (Si) – 20 W (Mo)	0,5	400
(Si 10nm/Ge 10nm)x50 fois	$Si_{0,5}Ge_{0,5}$	75 W (Si) – 20 W (Mo)	0,5	100

En ce qui concerne les électrodes nanostructurées de (Si/Ge)n, nous avons choisi d'imposer une puissance de 20 W sur la cible de Ge afin d'avoir une épaisseur de 10 nm (temps de dépôt de 160 s) et d'accéder à une composition globale de l'électrode voisine de $Si_{0,5}Ge_{0,5}$. Pour les couches nanostructurées de (Si/Mo)n, la puissance a été fixée à 30 W sur la cible de Mo correspondant à une durée de dépôt de 65 s pour une épaisseur de 2 nm. La composition globale des couches (Si/Mo)n a été choisie équivalente à $Si_{0,92}Mo_{0,08}$.

2. Caractérisation des couches minces

2.1. Mesure de l'épaisseur. Uniformité en épaisseur des dépôts

L'épaisseur des dépôts a été déterminée par mesure de marche avec un profilomètre mécanique de type TENCOR ALPHA STEP 500. Afin de déterminer la vitesse de dépôt, nous avons mesuré l'épaisseur d'un dépôt réalisé pendant un temps fixé (45 minutes) à différentes puissances et différentes pressions de travail.

L'utilisation d'une cathode équipée d'un magnétron permet d'augmenter la vitesse de dépôt sans jouer sur la puissance grâce à un plasma plus homogène [4]. Cependant ceci induit quand même une hétérogénéité en épaisseur des dépôts. Nous avons donc voulu estimer les variations d'épaisseur en fonction de l'écartement radial par rapport au centre du substrat. Pour cela, nous avons réalisé des dépôts de Si, Ge et $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ sur un wafer de silicium six pouces, en pulvérisation DC magnétron à partir d'une cible de 150 mm de diamètre, sur lequel deux fines bandes de scotch (Kapton) étaient positionnées en croix. Après dépôt, le Kapton a été enlevé afin de réaliser les mesures de marche sur les diagonales du wafer. Les épaisseurs relevées après un dépôt de Si, Ge et $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ sont données sur la Figure II-12.

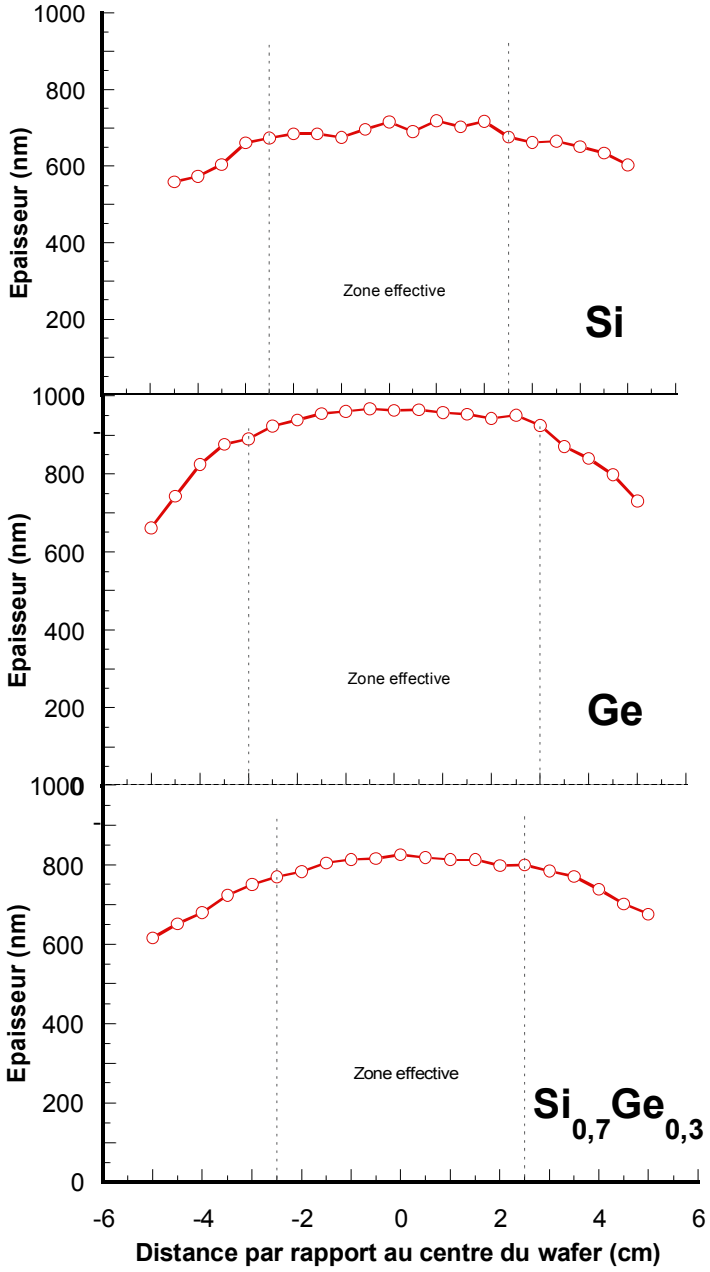

Figure II-12: Uniformité en épaisseur des films de Si, Ge et $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ de 800 nm élaborés à 0,5 Pa avec une puissance de 60 W en DC.

Afin de minimiser ces variations d'épaisseur, les dépôts ont été réalisés sur des substrats positionnés dans un cercle de 2,5 ou 3 cm de diamètre environ, selon le matériau, par rapport à la position du centre de la cible.

2.2. Analyse chimique

Afin de déterminer la composition des dépôts réalisés par co-pulvérisation de type $Si_{1-x}Ge_x$, $Si_{1-x}Mo_x$ ainsi que des dépôts multicouches (Si/Ge)n et (Si/Mo)n, différentes techniques d'analyse ont été utilisées: la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la microsonde de Castaing et la spectroscopie d'Auger.

2.2.1 - La spectroscopie 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 dont le numéro atomique est supérieur à celui du carbone utilisé comme substrat.

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford est une méthode nucléaire quantitative qui permet d'identifier et de doser les différents éléments constituant une couche mince, sur une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres. Elle consiste à bombarder un matériau par un faisceau de particules α ($^4He^+$) 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 E_1 des particules rétrodiffusées à la surface $E_1 = KE_0$, connaissant E_0 l'énergie des particules incidentes, le facteur cinématique K permet de déterminer la nature de l'élément sondé. La perte d'énergie ΔE entre l'énergie E_1 des ions rétrodiffusés à la surface et celle E_2 des ions rétrodiffusés sur le substrat, après avoir traversé deux fois la couche mince, permet de déterminer l'épaisseur x de la couche étudiée. Le schéma de principe de la spectroscopie RBS est représenté sur la Figure II-13. Le spectre obtenu donne un pic pour chaque élément détecté. La largeur des pics est proportionnelle à l'épaisseur x de la couche et leur aire est proportionnelle au nombre d'atomes détectés par unité de surface N, ce qui permet d'accéder à la composition de la couche (Figure II-14)[5, 6].

Les trois paramètres les plus importants pour la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford sont le facteur cinématique K, la perte d'énergie ΔE 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.

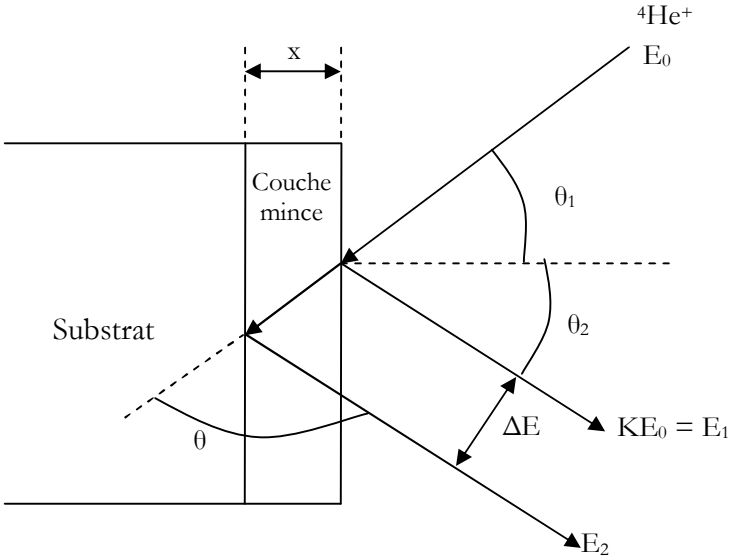

Figure II-13: Principe de la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.

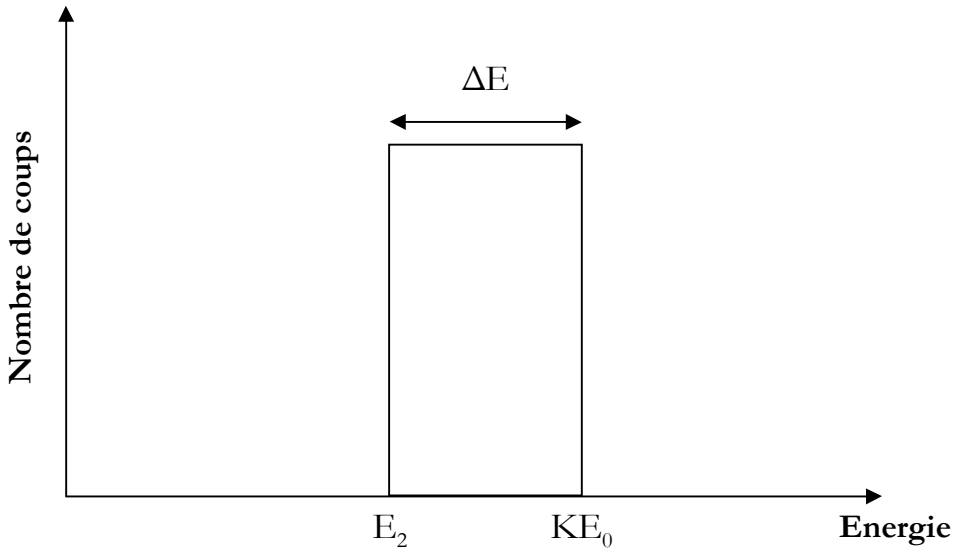

Figure II-14: Spectre RBS théorique d'une couche mince constituée d'un seul élément.

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):

$$E_1 = K \,.\, E_0$$

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 $^4He^+$, de masse M_1 et de vitesse constante, subit une collision avec un atome immobile de masse M_2, son énergie est transférée à ce dernier. 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:

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

K dépend donc des masses des deux particules qui entrent en collision et de l'angle de rétrodiffusion θ. La connaissance de la masse M_1 des ions $^4He^+$ 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 ΔE

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:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = K \,.\, E_0 - E_2 = \varepsilon \,.\, N \,.\, x$$

N est le nombre d'atomes par unité de surface et ε est le facteur de section efficace d'arrêt. ε est relié à l'angle θ_1, formé par le faisceau d'ions incidents et la normale à la cou-

che, et à l'angle θ_2, formé par la normale à la couche et le faisceau rétrodiffusé. Le facteur de section efficace d'arrêt ε est donné par la relation suivante:

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

où:

- $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{in}$: énergie perdue lorsque les ions traversent vers l'intérieur de la couche
- $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{out}$: énergie perdue lorsque les ions traversent vers l'extérieur

Connaissant la perte d'énergie ΔE 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:

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot x$$

où:

- σ: section efficace
- Ω: angle solide sous-tendu par le détecteur
- Q: nombre d'ions incidents frappant la couche
- N est le nombre d'atomes par unité de surface
- x : épaisseur de la couche

Connaissant le nombre d'atomes par unité de surface (N) 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:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{A_A}{A_B} \cdot \frac{\sigma_A}{\sigma_B}$$

où 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 et A_B sont l'aire du pic de l'élément A et de l'élément B, σ_A et σ_B sont la section efficace de l'élément A et de l'élément B respectivement.

Les conditions expérimentales

Le faisceau utilisé est constitué d'ions $^4He^+$ d'énergie 2 MeV, afin de rester dans le domaine énergétique où le modèle de Rutherford est applicable. Le courant de faisceau est de 30 à 40 nA et la charge d'acquisition est de 20 à 30 µC, ces conditions permettant d'obtenir une bonne résolution des pics. Les échantillons ont été placés dans une chambre d'analyse sous ultravide. Le détecteur de 25 mm² a été placé à 100 mm de l'échantillon à analyser et à 150° par rapport au faisceau incident. Avant chaque série d'expériences, une calibration a été réalisée avec deux étalons (carbone, couche d'or déposée sur silicium) dont les facteurs cinématiques sont bien connus afin d'établir la correspondance entre le canal et la valeur en énergie. Les expériences ont été effectuées sur des couches minces déposées sur un substrat de carbone vitreux. L'épaisseur du dépôt est de l'ordre de 100 nm. La détermination quantitative de la composition des couches a été réalisée à l'aide du logiciel SIMNRA 6.04. Un exemple de simulation de spectre RBS est illustré sur la Figure II-15.

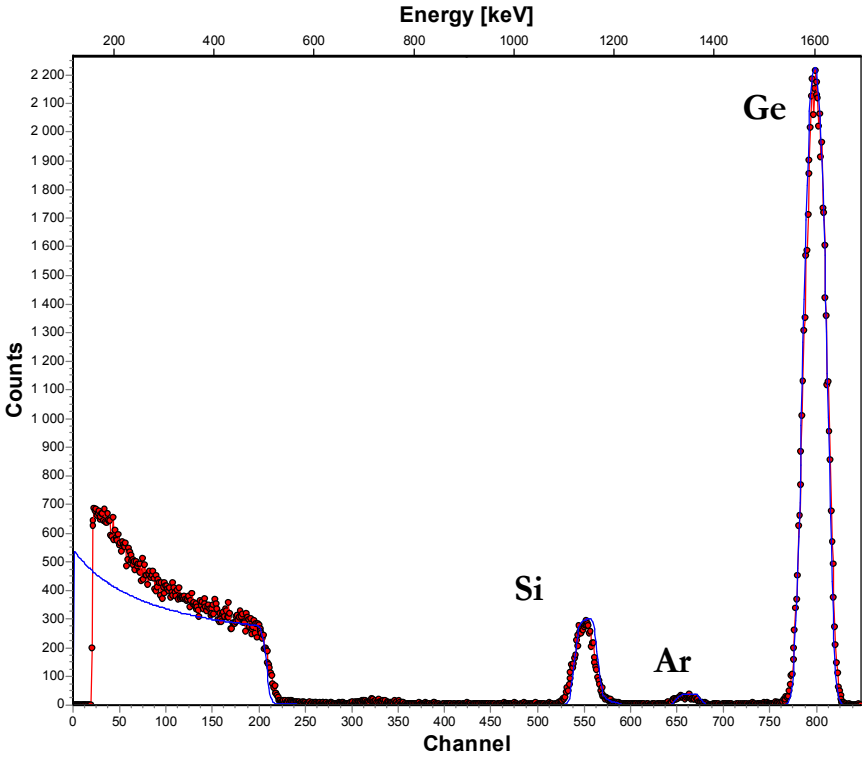

Figure II-15: Spectre RBS expérimental d'une couche mince de composition $Si_{0,4}Ge_{0,6}$ préparée par co-pulvérisation (points) et sa simulation (trait plein). Une légère pollution par de l'argon provenant de l'enceinte de dépôt a été détectée dans cet échantillon.

2.2.2 - Analyse chimique par microsonde électronique de Castaing

La microsonde électronique (inventée en 1949 par Raymond Castaing) permet l'analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques d'un solide présents dans un microvolume (de l'ordre de 1 μm^3) à la surface. Le principe de l'analyse repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisé sur la zone à analyser et les atomes du solide. Le spectre de raies x émis par la cible (dû aux transitions entre niveaux énergétiques discrets) est caractéristique des éléments présents par les longueurs d'onde et les intensités des raies qui le composent. L'intensité d'une raie émise par un élément étant proportionnelle à sa masse, des mesures quantitatives sont obtenues par comparaison avec des échantillons témoins de composition connue dans les mêmes conditions d'analyse. Les échantillons témoins peuvent être simples (éléments purs) ou composés. Pour éviter toute aberration, les échantillons doivent présenter un excellent état de surface [7].

2.2.3 - Spectroscopie Auger

La spectroscopie Auger est une méthode d'analyse semi-quantitative. Un faisceau électronique monocinétique d'énergie E_0 et d'intensité I_0 (électrons primaires) bombarde la couche à analyser. Après l'excitation d'un niveau électronique profond, un réarrangement électronique s'effectue. Un électron d'un niveau électronique supérieur comble la lacune électronique ainsi créée. 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 (Figure II-16). La transition Auger est donc placée entre un état initial ionisé et un état final doublement ionisé. L'énergie de l'électron Auger est caractéristique de l'élément étudié.

Quand la quantité d'électrons Auger est mesurée en fonction de l'énergie, les intensités des pics des différents éléments constituant la couche à étudier permettent de calculer les concentrations atomiques C_x des éléments à partir de la relation suivante:

$$C_x = \frac{\left(I_x / S_x\right)}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}}$$

I_x est l'intensité du pic Auger de l'élément x et S_x est le facteur de sensibilité propre à cet élément.

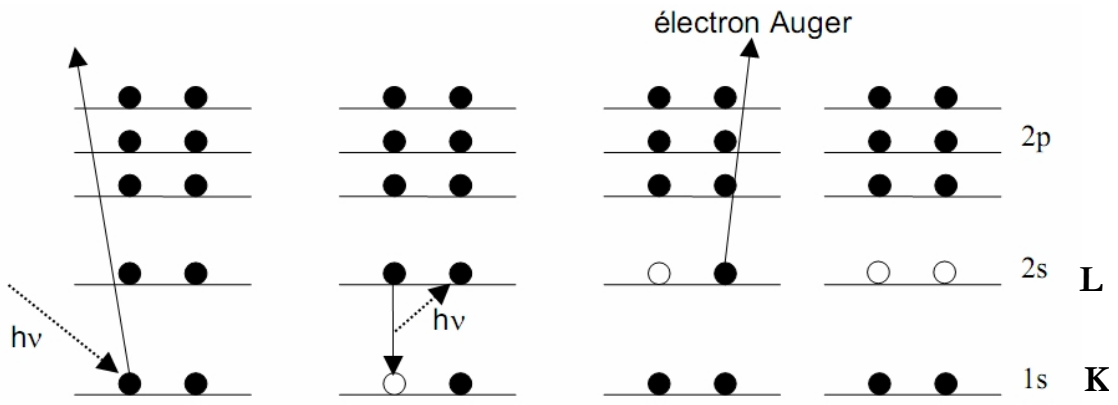

Figure II-16: Principe de l'émission des électrons d'Auger (exemple d'une transition KLL).

L'électron Auger, de par son énergie relativement faible, ne peut traverser que quelques couches atomiques. Seuls les électrons émis par les couches très proches de la surface seront détectés. Les spectres sont habituellement présentés sous forme de dN(E)/dE en fonction de l'énergie des électrons Auger *E* (en eV). Si l'on réalise un décapage par un faisceau d'ions Ar, il est possible de vérifier l'homogénéité de composition en fonction de l'épaisseur du dépôt à étudier.

2.3. Les techniques de caractérisation structurale et morphologique

La structure et la microstructure des couches minces de $Si_{1-x}Ge_x$ ont été étudiées respectivement par diffraction des rayons X en incidence rasante et par MET (Microscopie Electronique à Transmission). Leur morphologie a été déterminée à partir d'observations MEB-FEG (Microscopie Electronique à Balayage avec un canon à émission de champ).

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'analyser la morphologie et la composition chimique de la plupart des matériaux solides (analyse EDS). Dans notre cas, l'observation des couches minces sur la tranche a permis de déterminer leur épaisseur et d'observer leur morphologie. Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. De nombreux phénomènes secondaires sont

en effet générés dans un certain volume d'interaction sous l'effet du bombardement électronique, et la microscopie électronique à balayage met à profit essentiellement deux d'entre eux:

- l'émission d'électrons secondaires, libérés par des atomes de l'échantillon sous l'effet du bombardement électronique. Cette émission de faible énergie renseigne essentiellement sur la topographie de surface.
- l'émission d'électron rétrodiffusés, appartenant au faisceau incident et ayant subi un ou plusieurs chocs avec les atomes de l'échantillon. Cette émission d'énergie assez proche de celle du faisceau incident peut provenir d'une plus grande profondeur et permet d'obtenir un contraste chimique de l'échantillon.

Pour pouvoir observer une couche mince sur la tranche, celle-ci doit être clivée puis collée contre un porte-échantillon à l'aide d'un scotch conducteur ou maintenue par une vis, de manière à ce que sa tranche pointe dans la direction de la source d'électrons. Les couches ont été déposées sur du silicium monocristallin afin d'obtenir un faciès de rupture suffisamment net. Les images sont obtenues à l'aide d'un microscope MEB S-4000 Hitachi® et d'un MEB FEG LEO 1530, sous des tensions d'accélération entre 2 et 5 kV et pour des grossissements de 10 000 à 150 000 fois.

2.4. Etudes électrochimiques

2.4.1 - Cellule utilisée

Les films minces de $Si_{1-x}Ge_x$ déposés sur des feuilles de cuivre découpées en pastilles de 12 ou 14 mm de diamètre (épaisseur = 18 μm) ont été étudiés en utilisant des cellules à deux électrodes de type pile-bouton. La contre-électrode utilisée est une pastille de lithium de 16 mm de diamètre. Le séparateur est constitué d'un feutre non tissé en polypropylène (Viledon®) et d'une membrane micropopreuse (Celgard® 2400) également en polypropylène. Cette dernière est positionnée contre le lithium de manière à éviter la formation de dendrites. L'ensemble est imbibé d'électrolyte liquide (Mistsui chemicals et Ferro) à taux d'impuretés garanti : H_2O<15 ppm, HF<10 ppm. Ce dernier est constitué d'un sel de lithium dissout dans un mélange de solvant organique : $LiPF_6$, 1 M dans EC:PC:DMC = 1:1:3 sans ou avec 2% VC (EC : carbonate d'éthylène, PC: carbonate de propylène, DMC : carbonate de diméthyle, VC : carbonate de vinylène). Le corps de la pile-bouton est en acier 316L et l'étanchéité ainsi que l'isolation entre les deux électrodes sont assurées par un joint en polypropylène (Figure II-17). Après séchage en température et sous vide primaire dynamique des différentes parties, ces piles sont assemblées en boite à gants sous atmosphère d'argon (teneurs en H_2O et O_2 < 3 ppm).

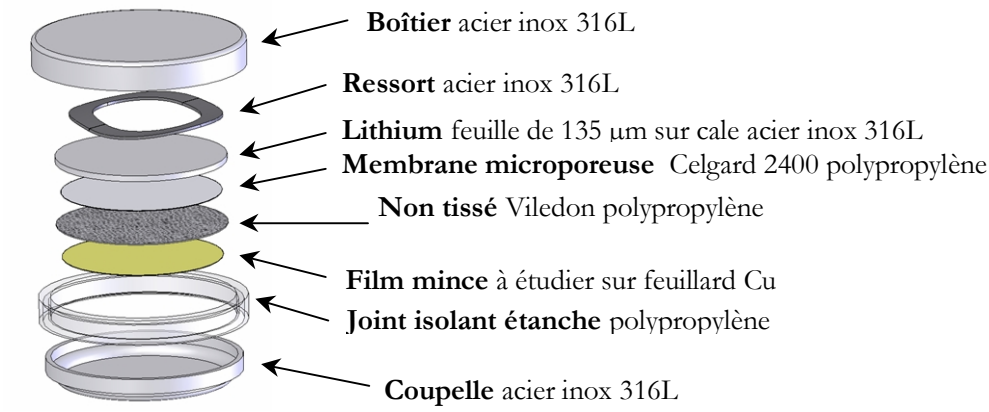

Figure II-17: Schéma d'une pile-bouton utilisée pour tester les films minces en électrolyte liquide.

2.4.2. Les méthodes de caractérisation électrochimique

Potentiel et courant sont les deux variables généralement utilisées pour conduire la caractérisation des systèmes électrochimiques. La commande en potentiel ou courant peut être appliquée sous la forme d'un signal simple: échelon, rampe ou sinusoïde, ou sous la forme de signaux résultant de la combinaison des précédents: créneaux, rampes avec inversion du sens de balayage, etc. Les principales méthodes mises en œuvre pour l'étude des électrodes seules (demi-piles) et/ou du dispositif Li-ion complet sont, pour les méthodes à grands signaux, le cyclage galvanostatique et la voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel, et, pour les méthodes à petits signaux, les méthodes PITT (potentiostatic intermittent titration technique) et GITT (galvanostatic intermittent titration technique).

2.4.2.1) Le cyclage galvanostatique (chronopotentiométrie à courant constant)

Le cyclage galvanostatique ou chronopotentiométrie à courant constant est classique pour l'étude des systèmes électrochimiques. Cette technique consiste à appliquer un courant constant lors de la décharge ou de la charge et à enregistrer, pendant ce temps, le potentiel en fonction du temps. Ces études ont été réalisées sur divers bancs de cyclage commerciaux de type VMP (Biologic – France) comportant 16 voies. La plupart des cyclages galvanostatiques ont été effectués entre 0 et 1 V *vs* Li/Li^+, sous des courants allant de 10 à 800 $\mu A.cm^{-2}$. A condition de peser au préalable le substrat avant et après dépôt à l'aide d'une microbalance (Mettler X5, précision au µg), il est possible d'accéder à la capacité massique du système et de connaître précisément la teneur en

lithium susceptible d'être insérée dans l'électrode. Dans le cas des microbatteries, on évalue plus souvent les performances en considérant la capacité surfacique exprimée en $\mu Ah.cm^{-2}$ ou bien la capacité volumique en $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$.

2.4.2.2) La voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel.

Dans le cas des batteries lithium-ion, la voltampérométrie cyclique est principalement utilisée pour l'étude de l'insertion du lithium dans les matériaux d'électrode et plus précisément pour l'identification des potentiels auxquels ont lieu les réactions d'insertion du lithium dans le matériau d'électrode. Cette technique consiste à imposer une variation de potentiel linéaire en fonction du temps et à enregistrer les variations de courant que cela entraîne. Ainsi, lorsque le potentiel atteint une valeur à laquelle se produit une réaction électrochimique, l'intensité mesurée augmente proportionnellement à la quantité de lithium échangée. Ce pic de courant permet alors d'identifier le potentiel auquel se produit le phénomène. Ces études ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type Biologic VMP-3 (16 voies) qui permet de mesurer des variations de courant et de potentiel très faibles (~ 0,75 nA pour le courant et 75 µV pour le potentiel), ou plus ponctuellement sur banc Biologic Macpile. Dans le cas présent et sauf mention contraire, tous les tests de voltampérométrie cyclique ont été réalisés avec une vitesse de balayage de 20 mV/h (5 µV/s).

2.4.2.3) PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique)

La technique de titration potentiostatique intermittente utilise un escalier en potentiel comme signal de commande de l'électrode, formé de marches d'amplitude ΔE et de durée Δt. Dans le cas le plus général, ΔE et Δt ne sont pas nécessairement constants pour chaque marche, néanmoins on utilise souvent des marches identiques. Cette technique combine alors une méthode voltampérométrique de vitesse de balayage équivalente $\nu_{b,eq} = \Delta E/\Delta t$, par mesure du courant moyen ou du courant dans un intervalle de temps donné sur chaque marche ('staircase voltammetry'), et la méthode d'échelon de potentiel (PSCA ou 'potential step chronoamperometry') par le suivi du transitoire de courant en fonction du temps également sur chaque marche. Les fondements théoriques de cette méthode ont été présentés par Wen et al. [8] dans le cas de réactions d'insertion cinétiquement réversibles. L'analyse du transitoire de courant à partir de l'équation de Cottrell aux temps courts [9] et/ou de l'équation classique des couches minces aux temps longs [8] permet, moyennant certaines hypothèses, d'accéder au coefficient de diffusion du lithium dans le matériau d'électrode. Cette méthode a été utilisée par exemple par Levi et al [10].

2.4.3.4) GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique).

La technique de titration galvanostatique intermittente consiste à imposer une succession de signaux rectangulaires (créneaux) de courant de faible intensité durant quelques dizaines à centaines de secondes, séparés par des périodes de relaxation à courant nul de plus longue durée, typiquement de l'ordre de l'heure. Pendant ce temps, on suit l'évolution du potentiel en fonction du temps (chronopotentiométrie).

Cette technique a été développée par Weppner et Huggins [11]. En partant de la relation de Fick pour décrire le coefficient de diffusion chimique de Li^+($\widetilde{D}$), on peut écrire l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial C_{Li}(x,t)}{\partial t} = \widetilde{D}\frac{\partial^2 C_{Li}(x,t)}{\partial x^2} \qquad (1)$$

où x : épaisseur de la couche de solide

C_{Li} (x,t) : concentration en Li à la distance x et au temps t

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$C_{Li} = C_0$ pour $0<x<L$ et $t = 0$,

$\frac{\partial C_{Li}}{\partial x} = 0$ pour x = L et t > 0

$-\widetilde{D}\frac{\partial C_{Li}}{\partial x} = \frac{I_0}{Sz_i q}$ pour x = 0 et t > 0

où S : surface de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte

z_i : nombre de charge de l'espèce i

q : charge élémentaire

Sous ces conditions, la solution de l'équation différentielle (1) est :

$$C_i(x=0,t) = C_0 + \frac{2I_0\sqrt{t}}{Sz_i q\sqrt{\widetilde{D}}}\sum_{n=0}^{\infty}\left(ierfc\left[\frac{nL}{\sqrt{\widetilde{D}t}}\right] + ierfc\left[\frac{(n+1)L}{\sqrt{\widetilde{D}t}}\right]\right) \qquad (2)$$

où ierfc(λ) : intégrale première de la fonction d'erreur erfc(λ) = 1- erf(λ)

ierfc(λ) = $[\pi^{-1/2}\exp(-\lambda^2)]$ - λ [1 - erf(λ)]

Pour un temps suffisamment court : $t<<L^2/\widetilde{D}$, la somme peut être approximée par son premier terme : n = 0. En dérivant ce premier terme, on obtient donc :

$$\frac{dC_i(x=0,t)}{d\sqrt{t}} = \frac{2I_0}{Sz_i q\sqrt{D\pi}} \tag{3}$$

Les changements de volume molaire durant l'expérience étant négligés, les changements de concentration sont expliqués par la relation :

$$dC_i = \frac{N_A}{V_M} d\delta \tag{4}$$

où N_A : nombre d'Avogadro

V_M : volume molaire du composé

En utilisant cette formule, et en utilisant dE, on obtient :

$$\frac{dE}{d\sqrt{t}} = \frac{2V_M I_0}{SFz_i\sqrt{D\pi}} * \frac{dE}{d\delta} \tag{5}$$

Ce qui conduit à la relation suivante pour le coefficient de diffusion :

$$\widetilde{D} = \frac{4}{\pi}\left(\frac{V_M}{FSz_i}\right)^2 \left[\frac{I_o \frac{dE}{d\delta}}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}}\right)}\right]^2 \tag{6}$$

où

$\widetilde{D}$: coefficient de diffusion de Li^+ dans le matériau d'électrode (cm^2/s)

V_M : volume molaire de la phase Li_xSi

τ : durée du pulse lors d'un saut de courant (s)

F: constant Faraday

S: surface active de l'électrode à étudier

Etant données les fortes variations de volume observées pour le système Li-Si, nous avons établi une relation affine reliant le volume molaire et la teneur en Li de l'alliage à partir des données cristallographiques relatives aux différentes phases Li_xSi :

$$V_M = a + b.x$$

où

- x correspond à la teneur en lithium insérée/désinsérée au point considéré
- a est le volume initial
- b est le nombre d'incréments effectués

Pour chaque incrément de potentiel, nous avons tracé E = f(t) puis E = f(√t) et avons déduit $\frac{dE}{d\sqrt{t}}$ à partir de la pente de la courbe en se limitant aux temps courts (partie linéaire).

$\frac{dE}{d\delta}$ correspond à la pente de la courbe à l'équilibre au point considéré.

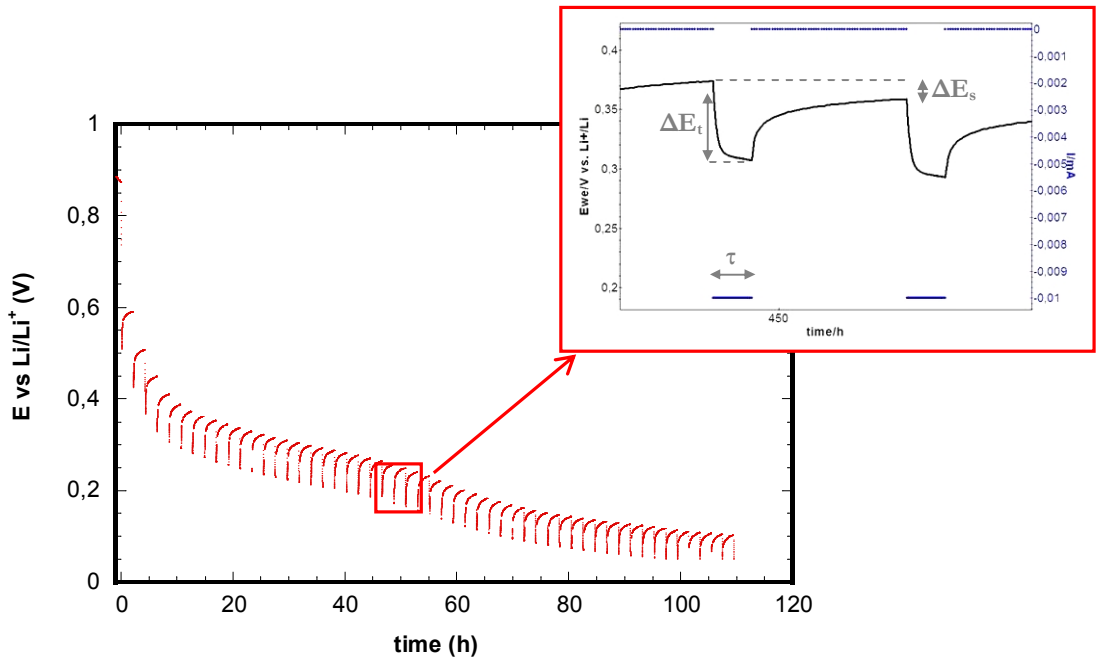

Figure II-18: Allure typique d'une courbe GITT d'un film de Si amorphe 100nm au cours d'une décharge.

Les données obtenues sont ensuite traitées afin d'isoler, pour chaque saut de courant, les paramètres nécessaires à l'estimation du coefficient de diffusion du lithium au potentiel donné. Nous avons présenté l'allure caractéristique de la réponse d'un film de germanium en pile-bouton suite aux sauts de courant GITT successifs sur la Figure II-18. Il est à noter que durant la relaxation (i = 0), il se produit une variation du potentiel de l'accumulateur (cf. Figure II-18 : encadré rouge). Pendant cette relaxation, il se produit une diffusion des ions lithium au sein du matériau. Cela se traduit sur les courbes E = f(t) par l'existence d'une polarisation, c'est-à-dire une augmentation du potentiel en fin de décharge ou par une diminution en fin de charge. Ce phénomène

s'explique par une homogénéisation progressive de la concentration en lithium dans l'ensemble du matériau. Au cours de la décharge, les ions Li^+ insérés forment une couche de composition Li_{X1}<H> en surface du matériau hôte. Si l'on prend comme exemple une particule de matériau, ces ions vont diffuser lentement au cœur du matériau lors de la relaxation jusqu'à ce que l'ensemble du grain ait une composition homogène Li_{X2}<H> (Figure II-19). La teneur en lithium X_1 étant supérieure à X_2, cela va se traduire par une différence de potentiel supérieure entre Li_{X2}<H> et Li qu'entre Li_{X1}<H> et Li, d'où une augmentation de potentiel ($U_2 > U_1$).

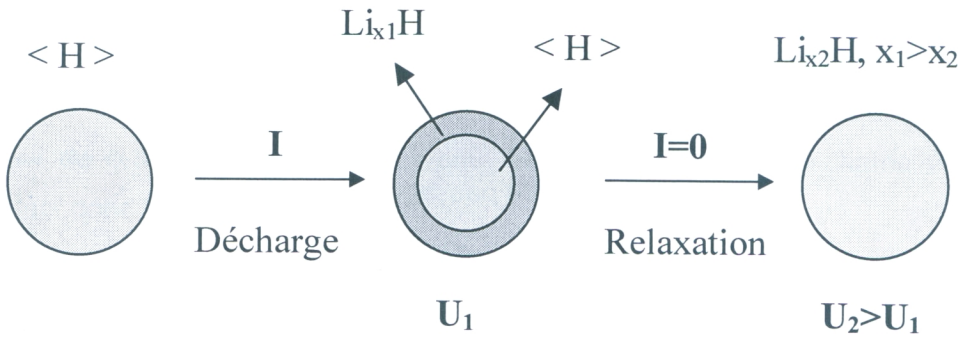

Figure II-19: Explication schématique du phénomène d'augmentation du potentiel après un saut de courant négatif (GITT) au cours d'une relaxation d'après [12].

En ce qui concerne ce travail, les mesures GITT ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat multi-voies VMP3 Biologic® Science Intruments piloté par un ordinateur avec le logiciel EC-Lab V9.54. Au cours des mesures GITT, un courant faible de 10 $\mu A.cm^{-2}$ a été appliqué pendant 15 minutes suivie d'un temps de relaxation de 2 h dans la fenêtre de potentiel entre 0 V – 1 V vs. Li/Li^+.

Références

[1]. A. Richardt, A. Durand, and H. Le Gall, **Le vide: les couches minces, les couches dures**. 1994: Ed. In fine, Paris.

[2]. J.-J. BESSOT. **Dépôt par pulvérisation cathodique**. *Techniques de l'ingénieur*, (M 1657)

[3]. C. Fuller and J. Severiens. **Mobility of Impurity Ions in Germanium and Silicon**. *Physical Review*. (96) (1), p.21--24 (1954)

[4]. A. Billard and F. PERRY. **Pulvérisation cathodique magnétron**. *Technique de l'Ingénieur*, (M 1 654)

[5]. W. Chu, J. Mayer, and M. Nicolet. **Backscattering Spectrometry (Academic, New York, 1978)**. *Chap.* (5), p.123

[6]. G. Revel. *Techniques de l'ingénieur*, (P2 - 563), p.1 (1995)

[7]. J. Ruste. **Microanalyse X par sonde électronique: Principe et instrumentation**. *Techniques de l'ingénieur*, (P-885v2)

[8]. C.J. Wen et al. **Thermodynamic and Mass Transport Properties of LiAl**. *J. Electrochem. Soc.* (126) (12), p.2258-2266 (1979)

[9]. A. Bard, L. Faulkner, and J. Brisset, **Electrochimie: Principes, méthodes et applications**. 1983: Masson Paris.

[10]. M.D. Levi and D. Aurbach. **Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes**. *The Journal of Physical Chemistry B*. (101) (23), p.4641-4647 (1997)

[11]. W. Weppner and R. Huggins. **Determination of the Kinetic Parameters of Mixed Conducting Electrodes and Application to the System LiSb**. *J. Electrochem. Soc.* (124), p.1569 (1977)

[12]. M.V. Reddy, **Etude de couches minces de type $LiNiVO_4$ utilisables en tant qu'électrode négative dans des microbatteries au lithium**, Thèse, Université Bordeaux 1, (2003)

Chapitre III

Caractérisation physicochimique des couches minces et études électrochimiques en électrolyte liquide.

Ce chapitre porte sur la caractérisation physico-chimique de couches minces $Si_{1-x}Ge_x$ et $Si_{1-x}Mo_x$ préparées par pulvérisation cathodique et sur l'étude de leurs performances électrochimiques en électrolyte liquide. Dans un premiers temps, nous avons effectué une étude préliminaire afin d'optimiser les conditions de dépôt et obtenir les meilleures performances électrochimiques. Dans une seconde partie, nous avons réalisé une étude du comportement électrochimique des couches minces optimisées.

1. Etude préliminaire visant à l'optimisation des conditions de dépôt en mode DC

Afin de déterminer les paramètres optimaux pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques en électrolyte liquide (cyclabilité, capacité) ainsi qu'en vue d'une intégration future en microbatterie, nous avons étudié l'influence de différents paramètres de dépôt (pression totale, puissance etc.) sur les propriétés physico-chimiques des films (densité, morphologie, structure ...) et sur leurs performances électrochimiques. Dans ce chapitre, le cyclage a été effectué en électrolyte liquide afin de faciliter l'étude ultérieure des couches lithiées notamment par spectroscopie XPS ou par microscopie électronique à transmission.

1.1. Etude morphologique

Afin d'avoir des informations morphologiques sur les films minces obtenus, tous les dépôts ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les échantillons analysés au MEB sont préalablement métallisés avec du platine ou de l'or pendant 30 secondes pour éviter les effets de charge. Pour faciliter le clivage, les échantillons destinés à l'étude par microscopie électronique à balayage ont été déposés sur des wafers polis de silicium monocristallin.

1.1.1. Influence de la pression totale

Nous avons en particulier étudié l'influence de la pression totale lors du dépôt sur la morphologie de films minces préparés à partir d'une cible de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ et ayant une épaisseur d'environ 1 μm. Les films minces déposés à faible pression présentent une surface relativement lisse et un faciès de rupture bien net, caractéristique des films ayant une densité importante (Figure III-1.a). Les films préparés à une pression de travail plus élevée de 1,3 Pa présentent une croissance colonnaire, avec une surface granuleuse. La taille de la tête de colonne peut être estimée à quelques centaines de nanomètres de diamètre (Figure III-1.b). Ceux préparés à plus forte pression partielle (2 Pa) ont une morphologie qui est intermédiaire entre celles des deux autres films obtenus à 0,5 et 1,3 Pa. En effet,

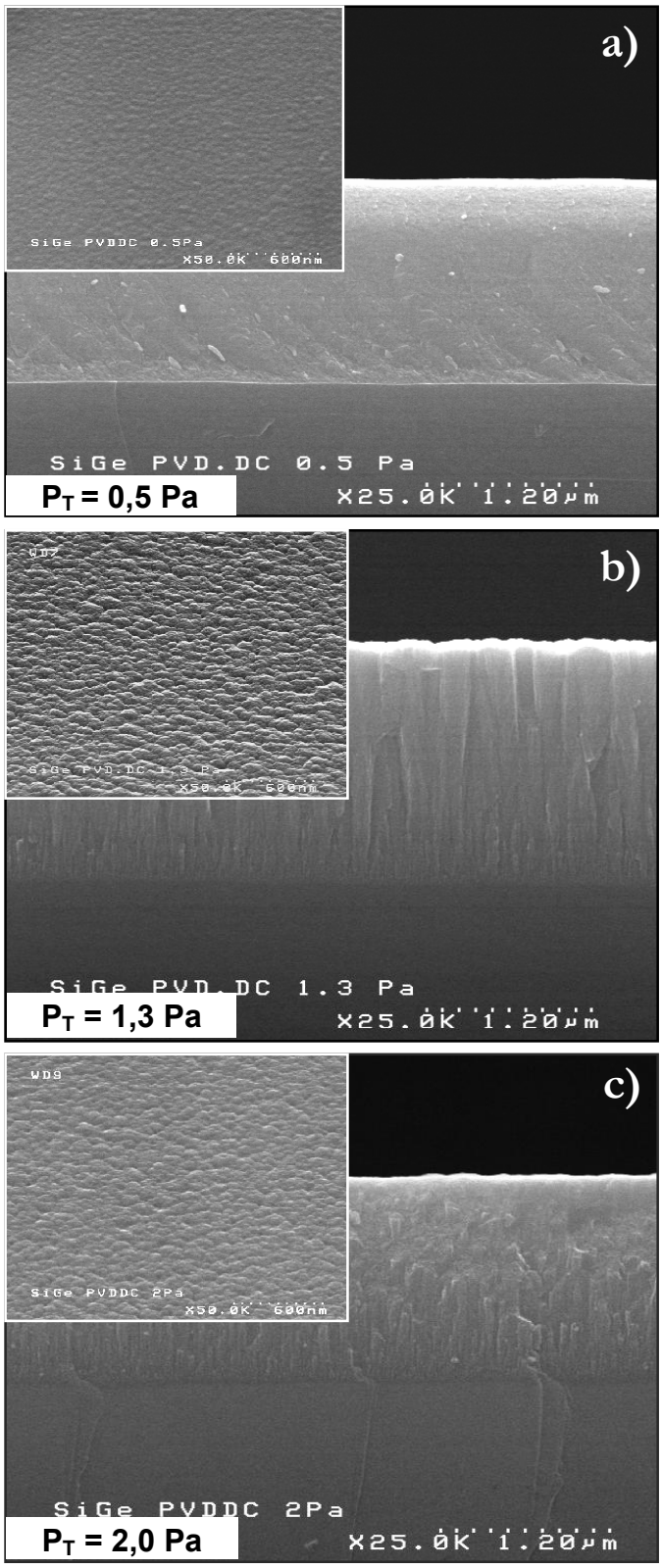

Figure III-1: Images MEB de la surface et de la tranche de films minces $Si_{1-x}Ge_x$ préparés à partir d'une cible $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ à 60 W (0,34 W/cm²) sous atmosphère d'argon respectivement à: 0,5 Pa (a), 1,3 Pa (b), et 2 Pa (c).

la surface parait un peu moins rugueuse et la croissance colonnaire est beaucoup moins marquée (Figure III-1.c).

Les modèles les plus connus permettant d'expliquer les relations entre la morphologie des films minces préparés par pulvérisation cathodique et leurs paramètres d'élaboration sont ceux de Thornton [1] et de Messier [2]. Le modèle de Thornton (Figure III-2) relie la morphologie du film à la température du substrat et à la pression totale et celui de Messier fait intervenir l'énergie cinétique des particules incidentes. En fonction de ces conditions, plusieurs zones peuvent être distinguées (Figure III-2):

- la structure de la zone I se produit lorsque la diffusion des atomes n'est pas suffisante pour annuler les effets d'ombrage. Elle se forme pour des valeurs basses de T/Tm et des pressions de travail élevées. C'est une structure de type colonnaire avec des cristaux dont le diamètre va en augmentant du bas vers le haut avec des sommets en forme de dôme et de nombreux espaces vides entre ces colonnes.
- la structure de la zone de transition (T) est composé de grains fibreux mal définis avec des joints également mal définis mais avec peu d'espace libres.

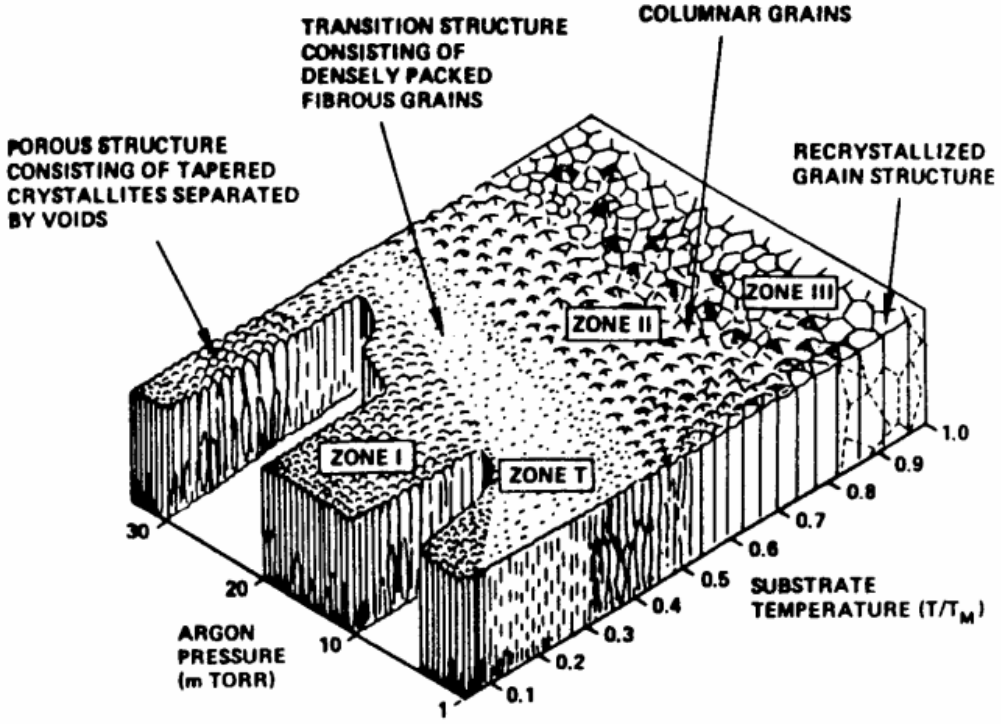

Figure III-2: Modèle de Thornton reliant la morphologie de matériaux préparés par pulvérisation cathodique aux paramètres de dépôt (pression de totale d'argon dans l'enceinte, T: température du subtrat et T_m: température de fusion) d'après [1]

- la structure de la zone 2 correspond à celle où le processus de croissance est dominé par la diffusion superficielle des adatomes. Cette structure est formée de grains colonnaires séparés par des joints intercristallins denses.
- la zone 3 est constituée de grains très jointifs et résulte de la diffusion en volume qui permet la cristallisation du matériau à une température proche de la température de fusion.

Comme le montre la Figure III-2, si l'on augmente la pression d'argon lors du dépôt pour un rapport T/T_m peu élevé, les joints des colonnes de la zone I s'ouvrent davantage et présentent plus d'espaces. Dans notre cas, les dépôts ont été effectués sans chauffage intentionnel du substrat. Par conséquent, la morphologie subit uniquement l'influence de la pression totale. Il faut prendre en compte deux phénomènes antagonistes qui ont lieu lorsque la pression totale est augmentée:

- d'une part, le nombre d'ions Ar^+ qui vont bombarder la cible est plus grand. Par conséquent, le nombre de particules éjectées par unité de temps est plus grand.
- d'autre part, le libre parcours moyen λ des particules pulvérisées devient plus petit (λ étant inversement proportionnel à la pression totale). Ainsi, la probabilité que ces particules subissent des collisions va être plus grande, ce qui diminue le nombre de particules qui vont atteindre le substrat. Ceci conduit à la formation de films colonnaires.

1.1.2. Influence de la puissance

L'influence de la puissance utilisée sur la morphologie des films minces a été étudiée à partir de films $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ déposés sur des wafers polis de silicium monocristallin par pulvérisation cathodique, en mode DC, sous 0,5 Pa d'argon à des puissances de 30, 60 et 100 W (Figure III-3) correspondant à des densités de puissance respectivement égales à 0,17, 0,34 et 0,57 W/cm^2.

Il est à noter que la morphologie des films évolue de manière continue d'une structure légèrement poreuse à une structure dense lorsque la puissance appliquée augmente. Comme le montre la Figure III-3.a, les films minces déposés à faible puissance présentent une morphologie typique d'une croissance colonnaire caractéristique de films relativement poreux avec une surface légèrement granuleuse. La taille de tête de colonne peut être estimée entre quelques dizaines, voire une centaine de nanomètre de diamètre. Les films préparés à des puissances plus élevées présentent un faciès de rupture net caractéristique de films denses. Ces films ont une surface plus lisse (Figures III-3.b et III-3.c).

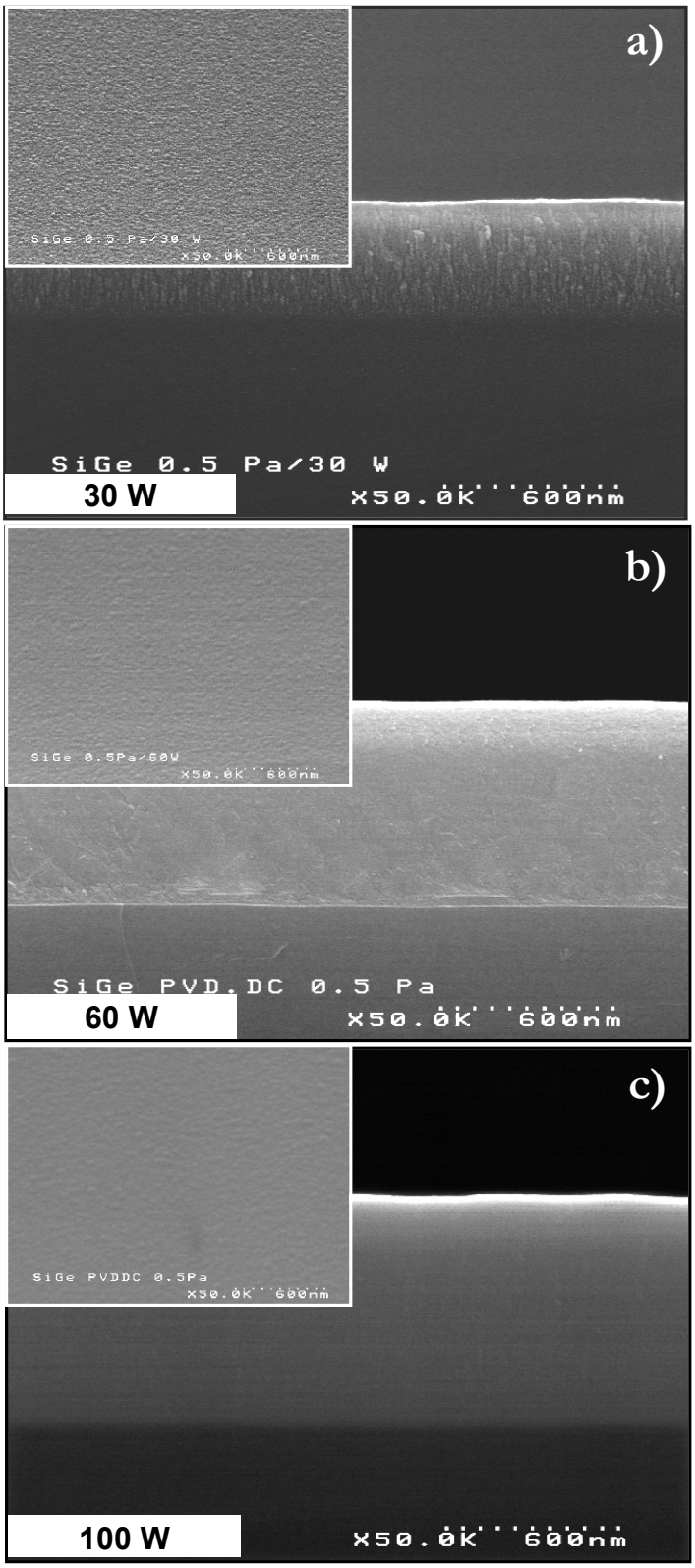

Figure III-3: Image MEB de la surface et de la tranche de films minces $Si_{1-x}Ge_x$ préparés à partir d'une cible $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ sous 0,5 Pa d'argon et à des puissances : (a) 30 W (0,17 W/cm²), (b) 60 W (0,34 W/cm²) et (c) 100 W (0,57 W/cm²).

Pour obtenir des films denses, il est préférable de préparer ces derniers à une puissance égale ou supérieure à 60 W (0,34 W/cm²). Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, l'augmentation de la puissance induit une amélioration de la vitesse de dépôt qui permet l'obtention de films plus denses.

1.1.3. Influence de la nature des matériaux

Outre les paramètres de dépôt, la nature du matériau de la cible a une influence importante sur la morphologie des films minces. Des films minces de Si et de Ge ont été déposés dans les mêmes conditions et ont ensuite été observés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les photos MEB de la surface et de la tranche des films minces de Si et de Ge de 900 nm d'épaisseur préparés par pulvérisation cathodique en mode DC à 60 W et 1,3 Pa d'argon sont représentées sur la Figure III-4. On peut noter que dans les mêmes conditions de dépôt, les films minces de Si ont un aspect colonnaire avec une surface granuleuse similaire à ce qui a été observé pour les films préparés à partir de la cible de composition $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ alors que les films de Ge présentent un faciès de rupture très net avec une surface lisse.

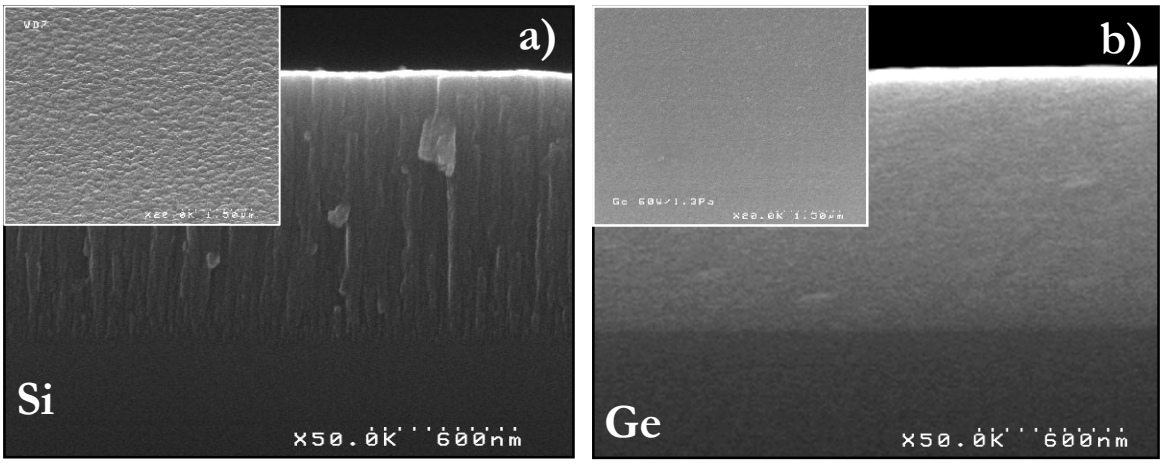

Figure III-4: Images MEB de la surface et de la tranche de films minces de Si (a) et de Ge (b) préparés sous atmosphère d'argon (P_T = 1,3 Pa) et sous une puissance de 60 W (0,34 W/cm²).

Comme nous l'avons vu au chapitre II, le rendement de pulvérisation étant plus élevée pour le Ge, la vitesse de dépôt à 60 W (0,34 W/cm²) pour le Ge (sous une pression totale de 0,5 Pa) est plus que doublée par rapport à celle du Si. Ainsi, les couches plus riches en Ge sont systématiquement plus denses.

1.2. Etude structurale par diffraction de rayons X

La structure des couches minces a été étudiée par diffraction de rayons X en incidence rasante. Les films ont été déposés sur des wafers de silicium monocristallin. Le diffractomètre utilisé est un Siemens D5000 utilisant une anti-cathode en cuivre comme source de radiation ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 0,15418 nm). L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée pour des angles 2θ compris entre 15 et 90° avec un angle d'incidence de 1°.

La Figure III-5 représente le diffractogramme de rayons X d'un film mince de Si de 750 nm préparé par pulvérisation cathodique en mode RF sous 0,1 Pa d'argon. On remarque la présence de 3 pics très fins respectivement situés à 2θ = 25°, 52,4° et 54,7° et un pic plus large à 2θ = 56° qui sont caractéristiques du substrat en silicium (comme le montre clairement le diagramme de diffraction du substrat vierge sur la Figure III-7). Le profil déconvolué du diffractogramme du film de silicium montre que ce dernier présente deux bosses larges vers 2θ = 28° et 52° correspondant aux distances interréticulaires respectivement égales à 3,25 et 1,79 Å. Les films de silicium obtenus sont donc mal cristallisés et présentent un ordre à très courte distance. Le même résultat a été observé pour des films de silicium amorphe déposés par CVD [3-5]. Dans ce cas, une modélisation a été réalisée, en considérant que le silicium est un solide amorphe monoatomique comprenant plusieurs clusters constitués de 17 atomes de silicium. Ces clusters ont une structure qui ressemble à celle du diamant mais le silicium occupe seulement les deux premières sphères de coordination. L'atome de silicium central (à la position 000) est entouré par un tétraèdre de quatre atomes de silicium qui constitue la première sphère coordination de rayon égal à $a\sqrt{8}/4$ (où a est le paramètre de maille du Si cubique). La deuxième sphère de rayon $a\sqrt{3}/4$ est occupée par 12 atomes voisins les plus proches qui se situent sur les faces ou les sommets de la maille cubique élémentaire (Figure III-6). Ce modèle semble bien adapté à nos couches minces car le diffractogramme obtenu (Figure III-5) est relativement proche de celui déduit de la simulation en considérant un cluster de 17 atomes (Figure III-6). Sachant que le paramètre de maille du Si est de 5,4 Å, la taille du cluster calculée est de 0,764 nm.

Des calculs basés sur la formule de Scherrer [6] ont été effectués pour déterminer la taille moyenne des domaines de cohérence.

Equation Sherrer:

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{(H - s) \cdot \cos\theta}$$

où t: taille moyenne des cristallites
k: facteur Scherrer, souvent prend la valeur 0,89
λ: longueur d'onde utilisée (Kα du cuivre = 1,542 Å)
H: largeur à mi-hauteur du pic

s: largeur à mi-hauteur instrumentale

Cela conduit aux valeurs suivantes: 1 nm pour Si, 1,4 nm pour Ge et 1,2 nm pour $Si_{1-x}Ge_x$. Bien que vraisemblablement à la limite de la validité de la méthode, ces valeurs obtenues semblent être cohérentes avec la taille du cluster présenté sur la Figure III-6.

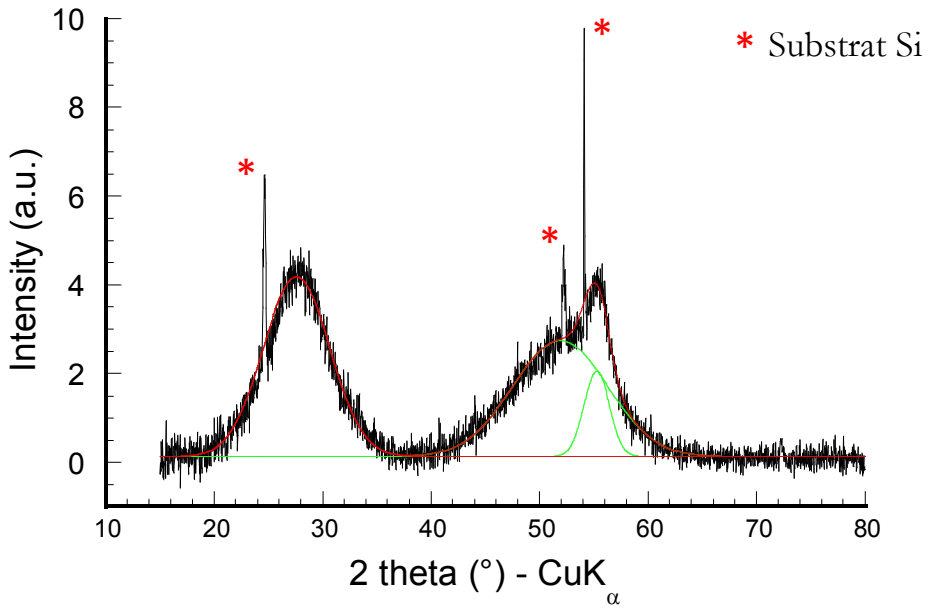

Figure III-5: Diffractogrammes de rayons X d'un film mince de Si de 750 nm d'épaisseur préparé par pulvérisation cathodique DC sous 0,5 Pa.

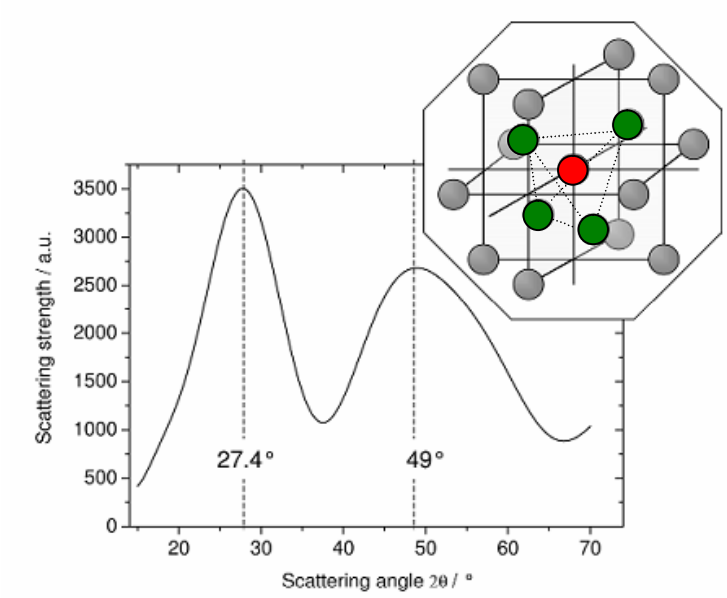

Figure III-6: Simulation du diffractogramme d'un cluster de 17 atomes de silicium incluant l'atome central d'après [5].

Les diagrammes de rayons X des films de silicium, de germanium et de $Si_{1-x}Ge_x$ préparés sous des pressions totales d'argon différentes sont représentés sur la Figure III-7. Ils sont comparés à celui d'un substrat de silicium monocristallin. Comme mentionné précédemment, la plupart des diffractogrammes présentent 3 pics très fins respectivement situés à 25°, 52,4° et 54,7° correspondant au substrat silicium. Les diffractogrammes de rayons X des films obtenus sont généralement similaires avec la présence de deux bosses très larges, l'une pour 2θ = 27-30° et l'autre pour 2θ=48-51°. Nous pouvons également noter que les 'pics' se décalent vers les petits angles lorsque les films minces présentent une composition enrichie en Ge. En ce qui concerne les couches minces préparées à partir d'une cible de composition $Si_{0,7}Ge_{0,3}$, les diffractogrammes semblent peu évoluer avec la pression totale (de 0,5 à 2 Pa). De même, la puissance ne semble pas avoir d'influence sur la cristallinité des couches minces (Figure III-8).

Ainsi, cette étude montre que les films de $Si_{1-x}Ge_x$ sont très mal cristallisés et qu'ils présentent un ordre uniquement à courte distance. Un modèle a été proposé dans la littérature, basé sur l'existence d'un cluster constitué de 17 atomes de Si, pour interpréter le diffractogramme du Si pur (préparé par CVD). Il est probable qu'un tel cluster existe également pour le Ge pur (ou pour les compositions intermédiaires) mais avec des dimensions légèrement plus importantes dans ce cas, en accord avec un rayon covalent légèrement plus grand pour le Ge. De plus, si la pression de travail a une influence sur la morphologie des films minces de Si et de $Si_{1-x}Ge_x$, elle semble ne pas influencer leur cristallinité.

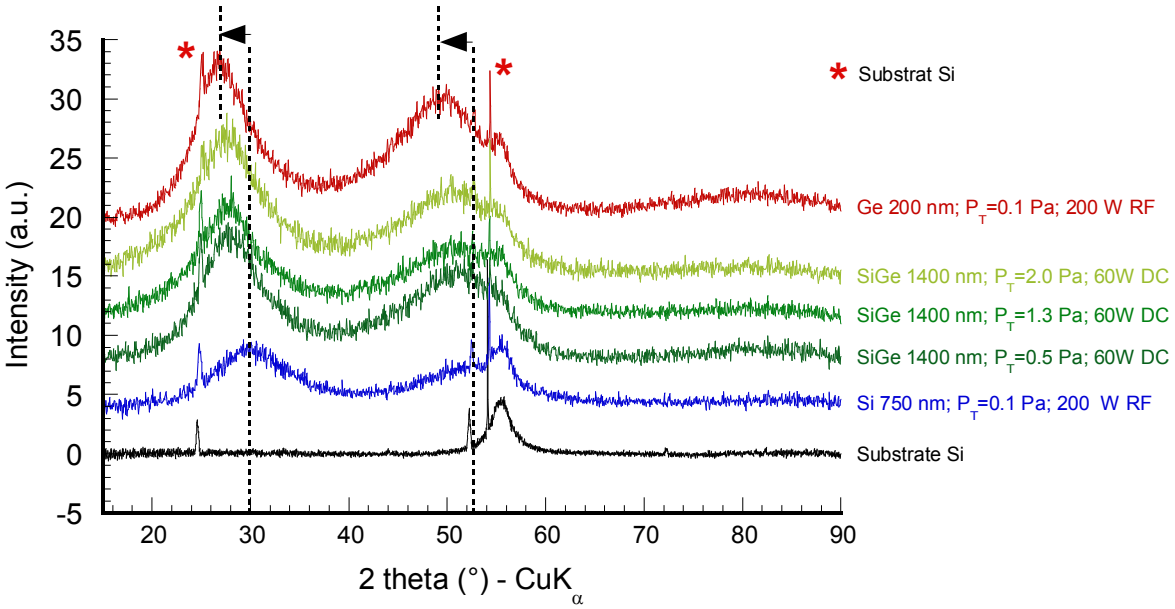

Figure III-7: Diffractogrammes de rayons X de films minces de Si, Ge, ou $Si_{1-x}Ge_x$ de 1400 nm d'épaisseur préparés à partir de cibles de Si, Ge, ou $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ sous différentes pressions totales.

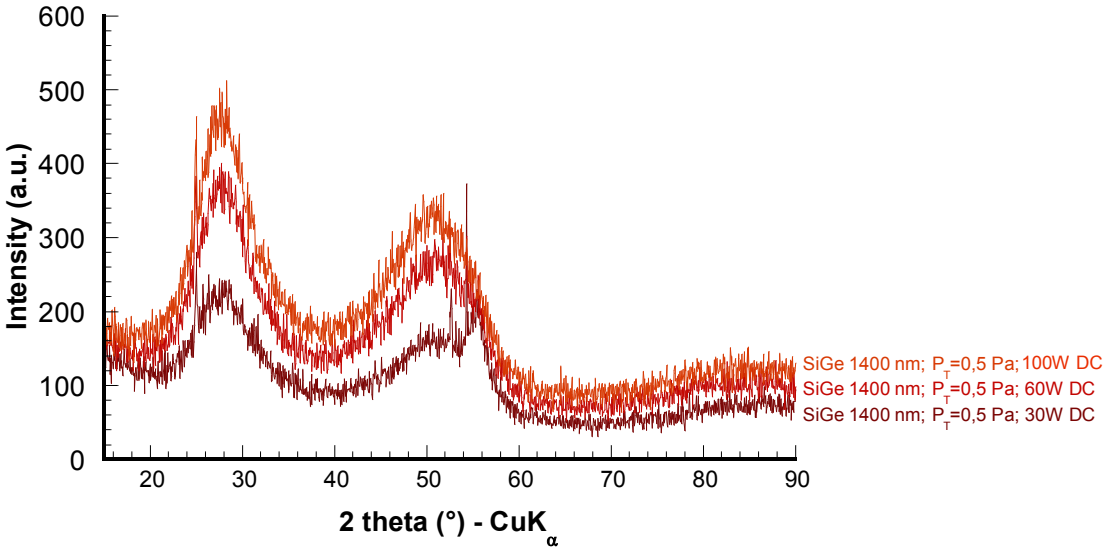

Figure III-8: Diffractogrammes de rayons X de films minces de $Si_{1-x}Ge_x$ de 1400 nm d'épaisseur préparés à partir d'une cible $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ sous 0,5 Pa d'argon à différentes puissances.

1.3. Etude des performances électrochimiques.

1.3.1. Influence de la morphologie

Les conditions d'élaboration influencent de manière importante la morphologie, la composition, la microstructure et donc également les performances électrochimiques des films minces obtenus. Les premières études réalisées en électrolyte liquide (EC:DEC 1:1, $LiPF_6$ 1M) montrent que les films déposés à faible pression présentent un comportement en cyclage bien meilleur que leurs homologues déposés à pression plus élevée. Le film de composition $Si_{0,7}Ge_{0,3}$, de 100 nm d'épaisseur, déposé à 0,5 Pa conserve une capacité stable à 550 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ jusqu'à environ 55 cycles alors que la capacité des films déposés à 1,3 Pa et 2 Pa diminue dès le début. (Figure III-9).

Ainsi, même si la capacité initiale est similaire quelle que soit la pression de travail, il semble préférable d'avoir une couche dense (préparée à basse pression totale) pour permettre une bonne tenue en cyclage. Des résultats équivalents ont été obtenus pour des films minces de Si ou de Ge pur [7]. De tels résultats ont été observés pour des couches minces de V_2O_5 [8].

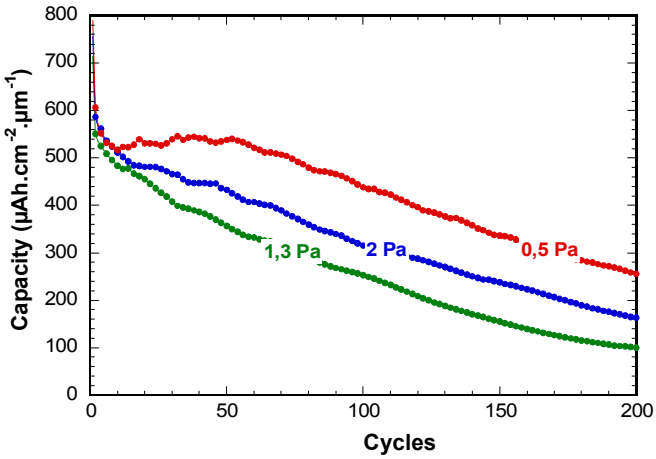

Figure III-9: Influence de la pression de travail sur la cyclabilité des films $Si_{1-x}Ge_x$ de 100 nm d'épaisseur dans les conditions de cyclage : 100 µA.cm^{-2} | 0,05 V – 1,5 V (EC:DEC 1:1, $LiPF_6$ 1M sans VC).

1.3.2. Influence de la puissance

Le comportement en cyclage des films minces $Si_{1-x}Ge_x$ préparés à différentes puissances est présenté sur la Figure III-10. Il n'y a pas de différence notable sur la tenue en cylage pour les films préparés à 60 W et 100 W. Sur les 60 premiers cycles ces derniers présentent une stabilité en cyclage légèrement améliorée par rapport à celui préparé à 30 W. En effet les films préparés à 60 W et 100 W conservent au bout de 100 cycles respectivement 86 % et 82 % de leur capacité initiale réversible tandis que les films préparés à 30 W ne conservent que 75 % de leur capacité initiale après 60 cycles. Il a été vu précédemment que les films les plus denses présentent une meilleure tenue en cyclage en électrolyte liquide [7]. La moins bonne tenue en cyclage des films préparés à faible puissance peut donc être attribuée à leur morphologie colonnaire (Figure III-3.a).

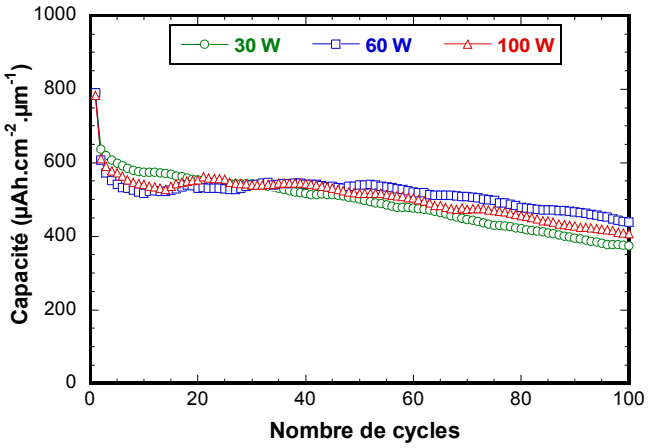

Figure III-10: Influence de la puissance sur la cyclabilité des films $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ de 100 nm d'épaisseur préparés sous 0,5 Pa d'argon (conditions de cyclage : 100 µA.cm^{-2} | 0,05 – 1,5 V, l'électrolyte $LiPF_6$ 1M dans EC:DEC 1:1 sans VC).

1.3.3. Influence de l'épaisseur sur les performances électrochimiques

Des films minces d'épaisseurs différentes allant de 100 nm à 400 nm ont été cyclés à courant constant de 100 µA.cm^{-2} entre 0,05 V – 1 V (Figure III-11) de manière à déterminer l'influence de ce paramètre sur la cyclabilité de l'électrode. Dans les deux cas, l'évolution de la capacité en fonction des cycles présente trois phases distinctes : (i) une perte irréversible nette au premier cycle, s'atténuant éventuellement sur quelques cycles, (ii) une phase de stabilisation, éventuellement accompagnée d'une légère augmentation, et (iii) une phase de perte progressive et continue.

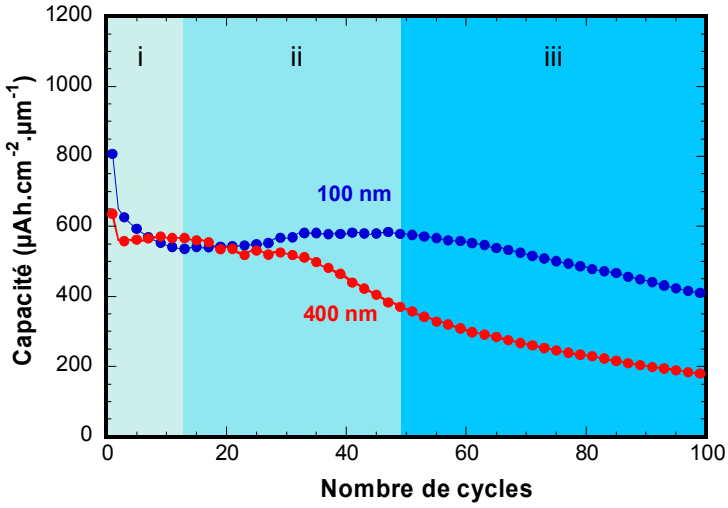

Figure III-11: Comportement en cyclage des films minces de Si en fonction de leur épaisseur (conditions de cyclage : 100 µA.cm^{-2} | 0,05 – 1,5 V, l'électrolyte $LiPF_6$ 1M dans EC:DEC 1:1 sans VC)

.

Pour le film de 100 nm d'épaisseur, ces trois phases ont été représentées sur la figure ci-dessus. La perte de capacité initiale enregistrée au premier cycle est de 16 µAh.cm^{-2}, soit 160 µAh.cm^{-2}.µm^{-1} si on la rapporte à l'épaisseur du film. Cette perte se prolonge sur environ 10 cycles pour atteindre 27 µA.cm^{-2} (zone i). Par la suite la capacité se stabilise jusqu'au 50ème cycle vers 600 µAh.cm^{-2}.µm^{-1} (zone ii) avant de décroitre progressivement linéairement de 3.8 µAh.cm^{-2}.µm^{-1}/cycle (zone iii).

Le comportement du film de 400 nm est similaire avec des zones plus restreintes. La perte de capacité initiale est de 30 µAh.cm^{-2}, soit 75 µAh.cm^{-2}.µm^{-1}. La capacité se stabilise également à une valeur d'environ 600 µAh.cm^{-2}.µm^{-1}, mais sur moins de 30 cycles. Par la suite, celle-ci se met à décroître d'environ 3.2 µAh.cm^{-2}.µm^{-1}/cycle.

L'évolution de la capacité en cyclage reflète l'influence de plusieurs phénomènes déjà mis en évidence par différents auteurs. Il s'agit en particulier de la décomposition de l'électrolyte à bas potentiel, générant des dépôts solides à la surface de l'électrode (SEI),

et de la fissuration progressive de l'électrode du fait des fortes variations volumiques de l'électrode liées à l'insertion/désintertion du lithium. Ce type de comportement a été mis en évidence par Brousse et al. par microscopie électronique à balayage ex-situ sur des films minces de SnO_2 déposés par CVD [9]. Plusieurs études ont également mis en évidence ce phénomène au cours de l'insertion/désinsertion du lithium sur des films Si-Sn [10, 11] par des mesures d'AFM in-situ et sur des couches minces d'étain déposées par PVD [12, 13]. Plusieurs auteurs sont également arrivés à une conclusion similaire sur des films de silicium amorphe [14] et de germanium [7, 15-17]. Ce type de comportement a bien été mis en évidence sur les électrodes cyclées (Figure III-12).

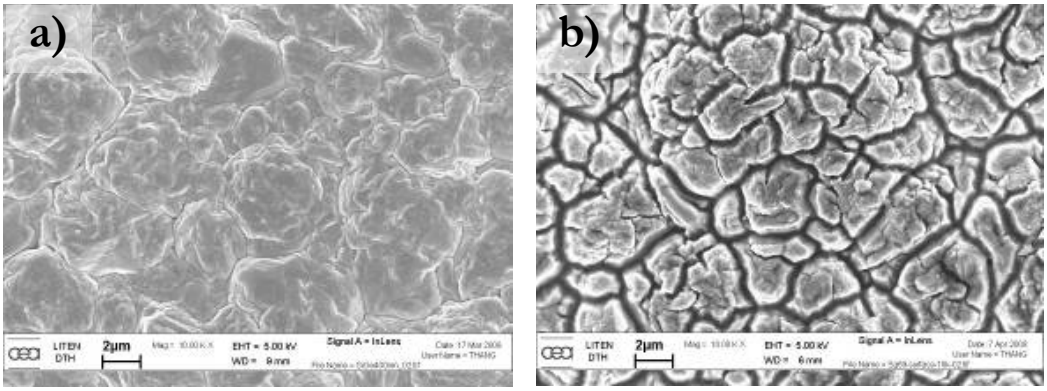

Figure III-12: (a) Morphologie de la surface d'un film mince de Si de 400 nm d'épaisseur déposé par pulvérisation cathodique DC (60W, 0,5 Pa) à l'état initial et (b) après un cycle complet (décharge suivi d'une charge).

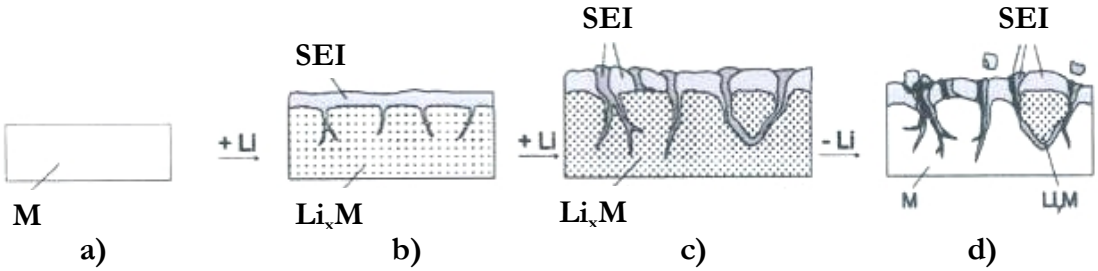

Figure III-13: Modèle de la formation d'îlots sur un composé formant un alliage avec le lithium lors de l'insertion et la désinsertion de Li. Le composé M est recouvert d'une interface de type SEI lors de la première décharge (d'après [18]).

La conjonction de ces deux types de phénomènes (formation d'une SEI et variation volumique) induit progressivement une décohésion de l'électrode, comme cela est illustré à la Figure III-13. La première décharge d'une électrode constituée d'un matériau formant un alliage avec le lithium conduit à la décomposition de l'électrolyte et à la forma-

tion d'une couche solide superficielle. Ce phénomène correspond à la phase i identifiée sur les courbes de comportement en cyclage pour nos échantillons. Cette réaction irréversible est localisée initialement en surface du dépôt, ce qui est corroboré par le fait que la capacité irréversible d'environ 30 $\mu A.cm^{-2}$ enregistrée sur les dépôts de 100 et 400 nm soit fixe par unité de surface et non proportionnelle à l'épaisseur du dépôt de silicium. Comme il sera précisé par la suite une autre réaction de surface se déroule au premier cycle, il s'agit de la réduction de l'oxyde natif de silicium.

A plus bas potentiel l'alliage Li_xM se forme en s'enrichissant progressivement en lithium et en augmentant de volume (d'épaisseur). Lors de la désinsertion du lithium, le gradient de concentration en lithium produit la contraction de volume de l'alliage Li_xM en surface et initie des contraintes mécaniques conduisant à la formation de crevasses (Figure III-13.b). Le phénomène mis en jeu est similaire à celui décrit par Hutchinson dans le cas de déformations volumiques induites par effet thermique [19]. Ce phénomène est d'autant plus marqué quand la densité de courant est élevée [7, 20]. Les surfaces nues mises en contact avec l'électrolyte liquide pénétrant au travers de la SEI réagissent avec celui-ci pour former davantage de produits solides (représentés en gris plus foncé), comblant en partie le volume libéré par la contraction du dépôt de Li_xSi. Au cycle suivant, l'insertion du lithium provoque une variation de volume identique, et il est probable que le dépôt de SEI déjà présent dans les crevasses favorise alors leur propagation. Lors des cycles suivants, les fissures initiées se prolongent vers l'interface silicium/collecteur de courant mais tant que le contact électrique demeure entre les îlots formés et le reste de l'électrode, en particulier le collecteur de courant, la capacité insérée reste stable (Figure III-13.c). Ceci correspondrait donc à la phase ii enregistrée, la légère augmentation de capacité observée pour le film de 100 nm étant compatible avec une meilleure diffusion du lithium au sein de l'électrode du fait de la pénétration de l'électrolyte au sein des fissures.

L'évolution de ce processus conduit progressivement à la formation d'ilots de Li_xM se déconnectant électriquement du reste de l'électrode, ou directement du collecteur de courant (Figure III-13.d). Ce décollement de l'électrode du collecteur de courant a déjà été observé sur d'autres matériaux formant des alliages avec le lithium et dont l'insertion engendrait une forte expansion volumique [21, 22]. C'est cette évolution que traduit la phase iii durant laquelle la capacité s'amenuise régulièrement.

Comme on le constate (Figure III-12), ce phénomène apparaît plus rapidement (30 cycles au lieu de 55 cycles) sur le film le plus épais vraisemblablement du fait de la présence d'un gradient de concentration et de contraintes mécaniques associées plus importants en cours de cyclage entre le cœur et la surface de l'électrode.

Ainsi nous pouvons conclure qu'il est donc préférable d'utiliser des électrodes plus fines pour avoir des meilleures performances électrochimiques et pour pouvoir travailler à des densités de courant élevées.

1.3.4. Influence de la nature de l'électrolyte

Comme mentionné précédemment, parmi les paramètres influençant les performances électrochimiques de l'électrode de $Si_{1-x}Ge_x$, interviennent la formation continue de la SEI lors du contact avec l'électrolyte liquide qui engendre des fissurations et une perte de matériau actif au cours du cyclage. De plus, la morphologie et la composition de la SEI formée influencent de manière importante la cinétique d'insertion/désinsertion du lithium de l'électrode. Comme la formation de la SEI résulte d'une réaction entre l'électrode et l'électrolyte, la composition et la morphologie de cette dernière dépendent beaucoup des composants de l'électrolyte utilisés. Peled [23] a décrit le premier la formation de la SEI comme une décomposition de l'électrolyte au niveau de son interface avec l'électrode et conduisant à une perte de capacité irréversible. La réaction de décomposition dépend de la composition de l'électrolyte organique mais également de la nature des impuretés et des additifs employés [24-26]. Différents mécanismes de formation de la SEI ont été proposés selon les solvants utilisés, ceux-ci étant généralement des carbonates organiques. D'une manière générale, il a été montré que cette décomposition mène à la formation de ROLi en premier lieu, puis de $ROCO_2Li$, des polycarbonates et des produits de réaction avec le sel de lithium [27, 28]. Avec l'électrolyte utilisé pour les tests, soit du $LiPF_6$ 1M dans un mélange EC:DEC (1 :1 en volume), le film de passivation devrait contenir majoritairement les produits suivants: Li_2CO_3, $C_2H_5OCOOLi$ et LiF [29]. Il semblerait que les composés constituant cette couche se forment principalement lors de la première décharge pour ne se dissoudre que très partiellement lors de la charge. Cela conduit généralement à un piégeage d'une partie des ions lithium dans cette couche de passivation qui ne peuvent plus contribuer aux réactions d'oxydo-réduction. Ce phénomène a tout d'abord été identifié sur les électrodes à base de carbone [30-32]. Mais d'autres études ont montré qu'il pouvait se produire sur des matériaux autres que le carbone [24, 25, 33, 34]. Il est donc fort probable que la perte de capacité irréversible observée sur les films de silicium entre le premier et le deuxième cycle soit dû à la formation d'une telle couche de passivation et qui est illustrée par la présence uniquement au 1er cycle d'un pseudo-plateau vers 500 mV/Li^+/Li sur la courbe de décharge (Figure III-22).

Afin de vérifier l'influence de la nature de l'électrolyte sur la tenue en cyclage nous avons étudié l'influence d'un additif VC (carbonate de vinylène) sur les performances

électrochimiques des électrodes de $Si_{1-x}Ge_x$. Cet additif est en effet utilisé dans les accumulateurs Li-ion à l'électrode négative de graphite pour former une SEI présentant des propriétés améliorées. En effet, le VC a la faculté de se décomposer vers 1,2 V/Li^+/Li en formant une SEI dense qui isole physiquement l'électrolyte liquide de l'électrode et évite donc sa décomposition à plus bas potentiel.

La Figure III-14 montre qu'il existe une différence de comportement très marquée entre les films cyclés dans l'électrolyte (ici $LiPF_6$ 1M dans EC:PC:DMC 1:1:3) comportant ou non l'additif carbonate de vinylène (VC). Les meilleurs résultats ont été obtenus dans l'électrolyte contenant 2 % de VC. Le film de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ de 100 nm cyclé dans cet électrolyte conserve une capacité relativement stable à 450 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ après 200 cycles alors que la même électrode présente une chute de capacité à partir de 55 cycles dans l'électrolyte sans VC. L'évolution de sa capacité ne présente pas de maximum local comme celui visible pour le cas de l'électrolyte sans additif. Ceci laisse donc supposer que dans ce cas l'apparition de fissures dans le film est fortement limité (du fait de l'absence de contact entre l'électrolyte liquide et l'électrode).

La couche de passivation formée grâce à l'additif n'étant pas totalement imperméable à l'électrolyte, une perte de la capacité moyenne de 0,65 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$/cycle est néanmoins observée au cours des cycles. A titre de comparaison, cette perte de capacité est de 2,5 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$/cycle pour les films cyclés dans l'électrolyte sans VC.

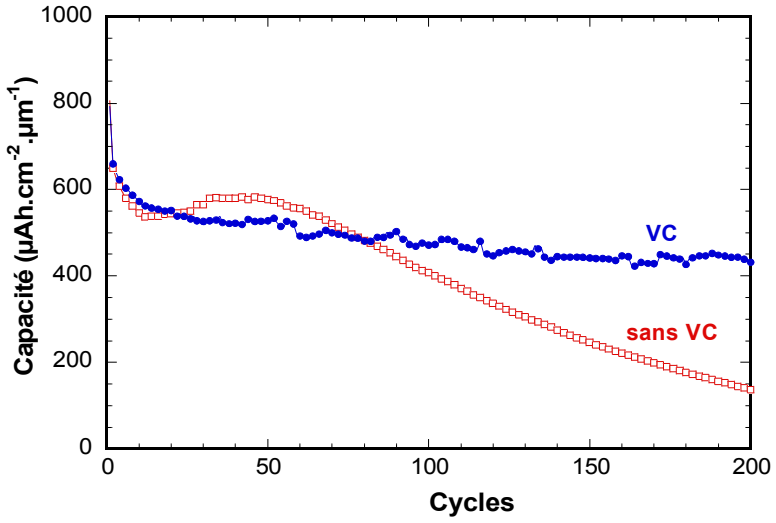

Figure III-14: Influence de l'électrolyte sur la tenue en cyclage d'un film $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ de 100 nm d'épaisseur (conditions de cyclage: 0,05 V – 1,5 V; 100 µA/cm²): effet de l'additif VC (carbonnate de vinylène)

1.3.5. Influence de la nature des matériaux

L'influence de la nature des matériaux a été étudiée en cyclage longue durée sur des dépôts de Si, de Ge et de $Si_{1-x}Ge_x$ préparés par pulvérisation cathodique DC à 60 W sous 0,5 Pa d'argon à partir des cibles de Si, de Ge et de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$. La Figure III-15 représente la tenue en cyclage d'un film de germanium de 100 nm d'épaisseur en comparaison avec des films de silicium et de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ de même épaisseur et préparés dans les mêmes conditions. Ces films ont été cyclés sous une densité de courant de 100 µA/cm² dans une fenêtre de potentiel de 0,05 V à 1 V.

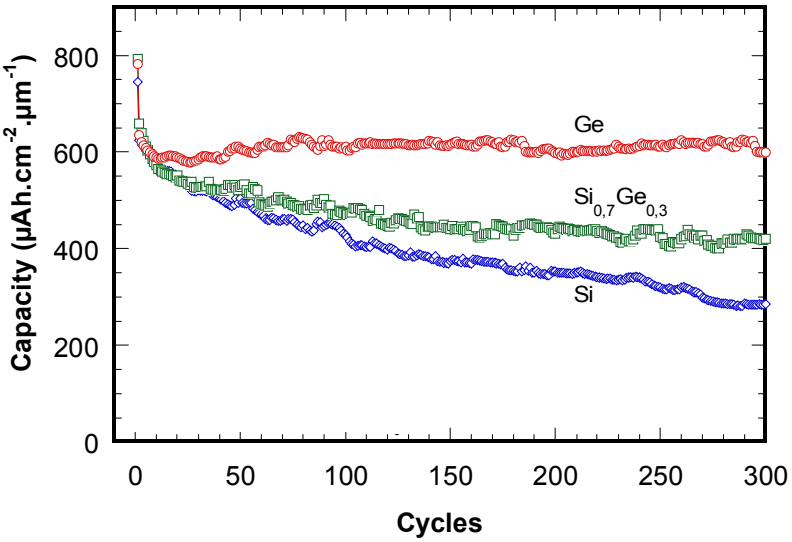

Figure III-15: Tenue en cyclage d'un film mince de Ge de 100 nm comparée avec celle des films de Si et de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ préparés dans les mêmes conditions (100 µA/cm², [0,05 V – 1 V].

Les trois films présentent une capacité similaire au bout de trois cycles de l'ordre de 630 µAh.cm^{-2}.µm^{-1}. Les meilleures performances sont atteintes pour le film de germanium qui ne présente pas de perte de capacité notable. En effet, il conserve jusqu'à 96% de sa capacité réversible initiale après 300 cycles (soit une perte de seulement de 0,01 % par cycle). Les films de silicium présente une chute de capacité progressive dès le début. Cela correspond à une perte de 54 % de sa capacité initiale réversible, d'où une perte de 0,18 % par cycle. Les films de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ présentent une tenue en cyclage intermédiaire entre le germanium et le silicium, montrant une perte de capacité de 36 % (soit une perte de 0,12 % par cycle).

Plusieurs facteurs possibles permettent d'expliquer le fait que des films de germanium présentent une tenue en cyclage nettement améliorée par rapport aux films de silicium préparés dans les mêmes conditions. D'abord, le germanium présente un coefficient de diffusion des ions lithium (D_{Li+}) et une conductivité électronique plus élevés que

le silicium [16, 35-38], permettant à priori de limiter le gradient de concentration en lithium au sein de l'électrode. Par ailleurs, le germanium présente également une expansion volumique moins importante que le silicium selon les données de la Figure I-7. Il faut également ajouter que les films de germanium présentent une morphologie plus dense que celle des films de silicium préparés dans les mêmes conditions (Figure III-4), ce qui est favorable en termes de tenue en cyclage [7].

1.4. Comparaison des performances pour films préparés en mode DC ou RF

1.4.1. Propriétés morphologiques

Les images MEB de la tranche des films de Si préparés par pulvérisation cathodique sous 0,5 Pa d'argon en mode DC à 60 W (0,34 W/cm^2) et en mode RF à 75 W (1,7 W/cm^2) sont regroupées sur la Figure III-16. Les films préparés avec les deux modes DC et RF sont plutôt denses. On note une différence au niveau de l'état de surface qui semble plus lisse pour les films déposés en mode RF, ce qui est plutôt favorable à la réalisation de l'empilement complet de la microbatterie. La principale différence entre les deux modes DC et RF est la vitesse de dépôt qui est deux fois plus élevée en mode DC (13 nm/s) que celle en mode RF (7 nm/s) pour les conditions similaires.

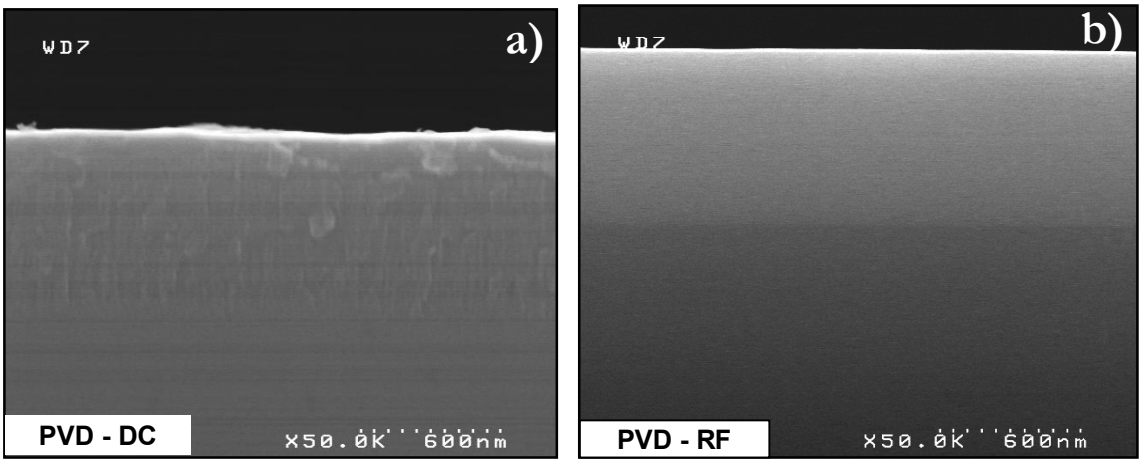

Figure III-16: Images MEB d'une fractographie des films minces de Si préparés par pulvérisation cathodique sous 0,5 Pa (a) en mode DC (0,34 W/cm^2) et (b) en mode RF (1,7 W/cm^2).

1.4.2. Propriétés structurales

Les diffractogrammes de rayons X des films de Si de 1500 nm d'épaisseur déposés par pulvérisation cathodique sous 0,5 Pa en mode DC et en mode RF sur des substrats de silicium monocristallin sont regroupés sur la Figure III-17. La méthode de dépôt utilisée ne semble pas influencer leur cristallinité. Quel que soit le mode de dépôt utilisé, les films obtenus sont très mal cristallisés comme le suggère la présence deux bosses larges à $2\theta = 28°$ et $52°$ (Figure III-7).

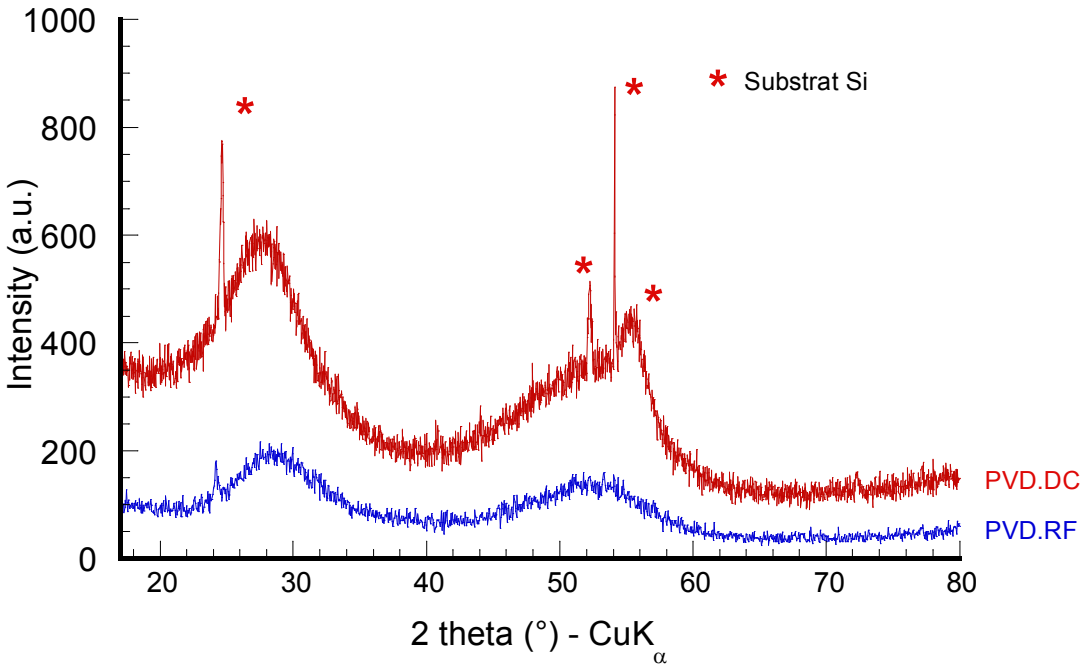

Figure III-17: Diffractogrammes de rayons X des films minces de Si, de 1500 nm d'épaisseur, préparés par pulvérisation cathodique sous 0,5 Pa d'argon en mode DC et en mode RF.

1.4.3. Propriétés électrochimiques

La Figure III-18 représente la comparaison du comportement électrochimique au cours du premier cycle des films de silicium, de 100 nm d'épaisseur, préparés par pulvérisation cathodique en mode DC et RF. Il n'y a pas de modifications notables sur le comportement électrochimique des films préparés par les deux méthodes. En effet, au cours de la décharge (réduction) on note au moins trois contributions visibles aux potentiels de 280 mV, 230 mV et 80 mV correspondant à trois étapes d'insertion de lithium différentes. Au cours de la charge, la désinsertion du lithium s'effectue en deux étapes avec l'apparition respectivement de deux pics à 270 mV et 500 mV. Les mêmes résultats ont

été observés pour les films de germanium. Le comportement aux cycles suivants ainsi que les mécanismes d'insertion/désinsertion du lithium dans les films minces de composition $Si_{1-x}Ge_x$ seront présentés de manière détaillée dans la suite de ce chapitre.

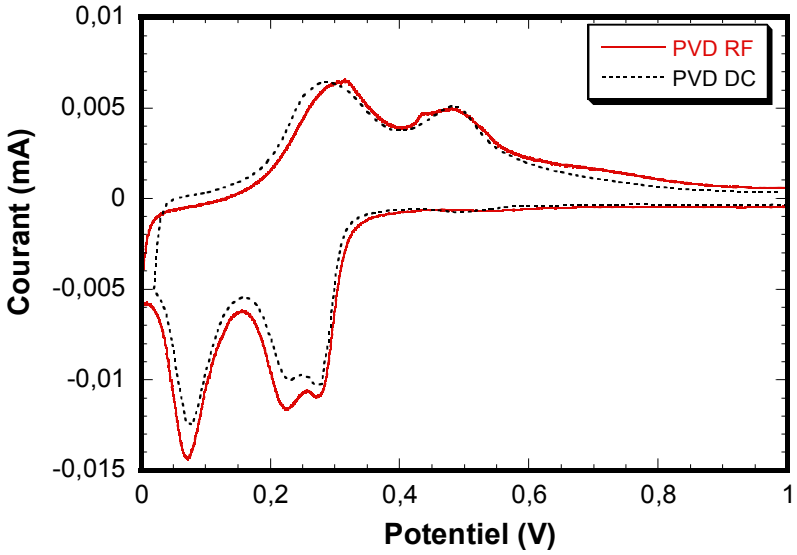

Figure III-18: Voltampérogrammes des films de silicium de 100 nm d'épaisseur préparé par pulvérisation cathodique en mode DC (en pointillé) et en mode RF (trait continu) [EC:PC:DMC 1:1:3 + 2% VC - 5 µV/s]

1.5. Conclusion

Parmi les différents paramètres étudiés, seule la pression de travail présente une forte influence sur la morphologie des films de $Si_{1-x}Ge_x$ préparés par pulvérisation cathodique magnétron. Il est préférable d'avoir des films denses préparés à basse pression pour obtenir une meilleure tenue en cyclage.

L'étude de la structure des films minces de $Si_{1-x}Ge_x$ par DRX a mis en évidence leur très faible cristallinité. Un modèle basé sur un cluster constitué de 17 atomes de Si a été proposé dans la littérature pour interpréter le diffractogramme sur lequel ne figurent que deux larges bosses. Aucun des paramètres de dépôt étudiés ne semble modifier visiblement leurs propriétés cristallines.

Il a été montré que la composition de l'électrolyte joue un rôle important sur la nature de la couche interfaciale de type SEI et donc sur la tenue en cyclage des films. En effet, l'ajout d'un additif VC améliore notablement la cyclabilité des films minces de $Si_{1-x}Ge_x$ en électrolyte liquide en limitant la pénétration de l'électrolyte liquide au sein de l'électrode.

Les études en cyclage longue durée ont permis de démontrer l'influence de l'épaisseur sur la cyclabilité des films minces $Si_{1-x}Ge_x$. Les meilleures performances ont été obtenues pour les films les moins épais (environ 100 nm) qui semblent mieux accommoder les fortes variations volumiques dues à l'insertion et à la désinsertion du lithium.

Malgré une différence notable de la vitesse de dépôt entre les deux méthodes de pulvérisation DC ou RF les films obtenus sont peu cristallisés. Il a également été démontré que le comportement électrochimique des films préparés par les deux méthodes de pulvérisation (en mode DC et RF) sont semblables lorsque le cyclage est effectué en électrolyte liquide. Dans tout ce qui suit, sauf mention contraire, les films minces étudiés sont préparés sous une puissance de 60 W (en DC), à une pression totale de 0,5 Pa et cyclés en électrolyte liquide, ce dernier comportant 2 % de VC comme additif.

2. Etude approfondie du comportement électrochimique des couches de Si optimisées

2.1. Etude des mécanismes liés à l'insertion/désinsertion du Li au cours du cyclage

2.1.1. Etude électrochimique au cours des premiers cycles

Afin d'étudier plus finement les processus qui se produisent lors de l'insertion/désinsertion du lithium nous avons effectué une étude par voltampérométrie cyclique sur des films minces de Si avec une vitesse de balayage du potentiel lente et constante de 5 µV/s. Afin de pouvoir déterminer la correspondance entre les différentes étapes d'insertion avec celles de désinsertion, deux types de cyclages voltampérométriques ont été réalisés: le premier (Figure III-19.a) en fixant la borne supérieure à 1 V/Li^+/Li et en abaissant progressivement la borne basse jusqu'à 0 V/Li^+/Li, le second (Figure III-19.b) en effectuant l'opération inverse. Nous distinguons ainsi au moins trois étapes d'insertion/désinsertion réversibles:

- I : pic de réduction vers 280 mV, oxydation entre 500 mV et 1 V
- II: pic de réduction vers 230 mV, oxydation vers 500 mV
- III: pic de réduction vers 80 mV, oxydation vers 300 mV

Lorsque la borne basse est abaissée jusqu'à 0 V, nous observons la présence d'un pic d'oxydation supplémentaire situé vers 450 mV.

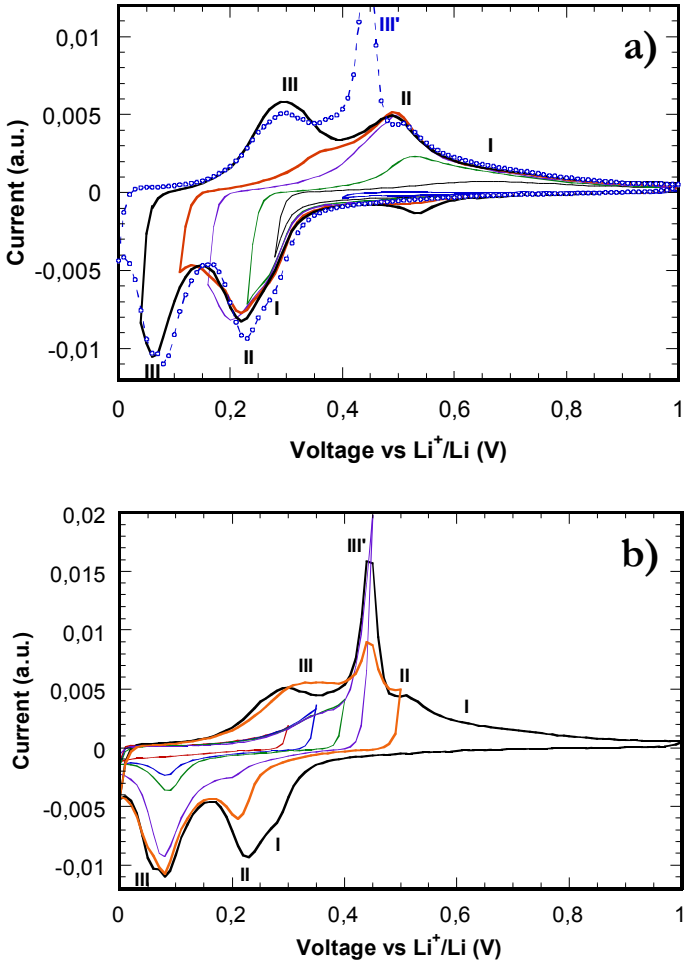

Figure III-19: Attribution des différentes étapes de réduction et d'oxydation apparaissant sur les voltampérogrammes d'un film mince de Si de 100 nm épaisseur : (a) La tension de fin de charge est fixée à 1 V et la tension de fin de décharge a été abaissée progressivement jusqu'à 0 V, (b) la tension de fin de décharge est fixée à 0 V et la tension de fin de charge est augmentée progressivement jusqu'à 1 V.

La Figure III-20 représente le voltampérogramme d'un film de Si de 100 nm obtenu dans l'électrolyte liquide ($LiPF_6$ dans EC:PC:DMC = 1:1:3 avec 2 % VC) entre 0,02 V et 1 V. Au cours de la décharge initiale en plus de 3 contributions visibles aux potentiels de 280 mV (I), 230 mV (II) et 80 mV (III), nous notons la présence d'un petit pic à environ 500 mV qui n'est plus visible au cours des cycles suivants. Ce dernier est également observé sur la courbe du 1er cycle galvanostatique (Figure III-22). Il a été attribué à la formation de la couche interfaciale de type SEI en électrolyte liquide [39]. On remarque également une réduction importante de l'intensité du pic à 280 mV entre le premier cycle et les cycles suivants. Il a été attribué dans la littérature à la réduction de l'oxyde SiO_x formé à la surface du film de Si [40]. Ces processus irréversibles correspondent à une perte de capacité initiale de l'ordre de 23 % (18 $\mu Ah.cm^{-2}$) (Figures III-21 et III-22). La capacité réversible obtenue pour le film de Si est de 820 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ au second cycle

(Figure III-21). Cette valeur est proche de la capacité théorique du Si cristallisé (835 µAh.cm^{-2}.µm^{-1}) [41-43].

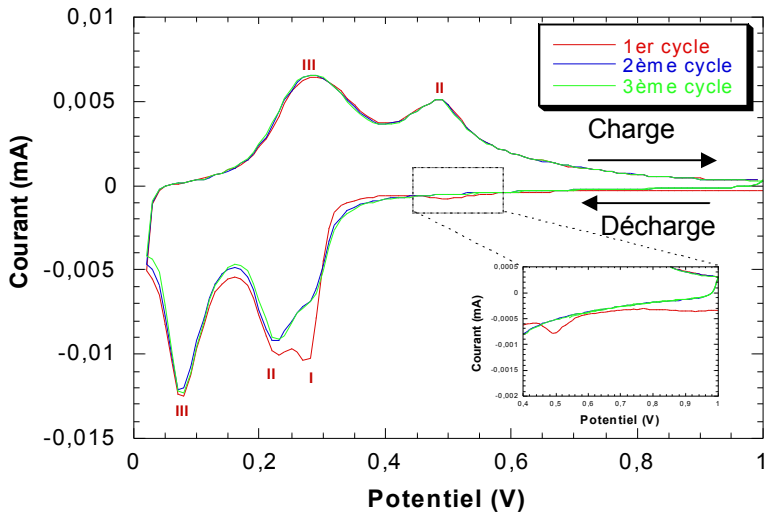

Figure III-20: Voltampérogrammes d'un film de silicium de 100 nm d'épaisseur préparé à 60 W sous 0,5 Pa d'argon (EC:PC:DMC 1:1:3 + 2% VC - 5 µV/s, [0,02 V – 1 V].

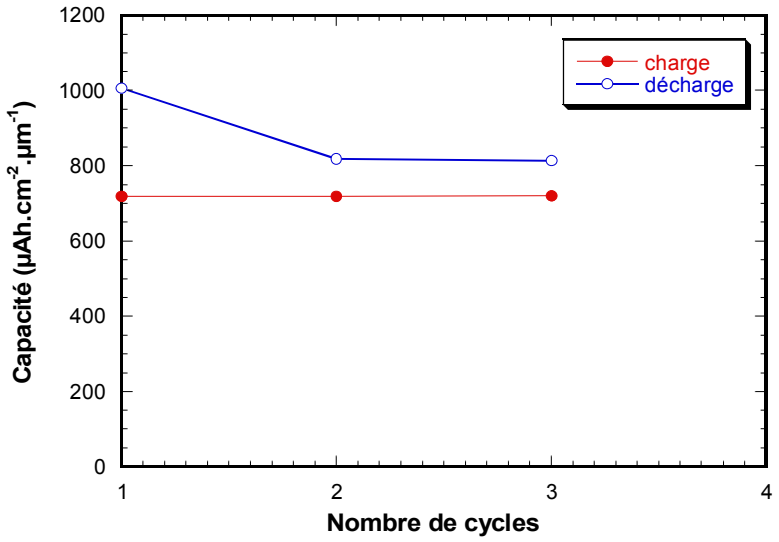

Figure III-21: Capacité en décharge et en charge en fonction du nombre de cycles pour un film de silicium de 100 nm d'épaisseur préparé à 60 W sous 0,5 Pa d'argon.

La Figure III-22 représente les premières courbes de cyclage galvanostatique d'un film de silicium dense de 100 nm d'épaisseur cyclé à une densité de courant constante de 10 µA.cm^{-2} jusqu'à 50 mV. Afin d'effectuer le calcul de la composition Li_xSi, le substrat a été pesé à l'aide d'une microbalance avant et après dépôt pour déterminer la masse du film mince. Au cours du premier cycle, nous observons une capacité irréversible d'environ 0,9 Li/Si (soit 23 % de la capacité totale). Cette dernière est comme nous l'avons vu précédemment attribuée à la formation de la SEI et la réduction de l'oxyde de surface. Comme il s'agit d'un phénomène de surface, il serait plus judicieux de l'exprimer en µAh.cm^{-2} (soit 18 µAh.cm^{-2}). La capacité réversible correspond donc à environ 3,1 Li/Si ce qui est en bon accord avec les données de la littérature pour la fenêtre de potentiel considérée.

Au cours des décharges suivantes, une chute brutale de potentiel intervient entre 1 et 0,35 V, puis commence l'insertion du lithium dans le matériau d'électrode. Le potentiel diminue ensuite lentement jusqu'à 50 mV avec la formation de deux pseudo-plateaux vers 250 mV et 90 mV qui correspondent aux deux pics à 230 mV et 80 mV observés en réduction sur la courbe voltampérométrique. Au cours de la charge nous observons également deux plateaux vers 280 mV et 480 mV qui correspondent aux deux pics en oxydation sur la courbe voltampérométrique (Figures III-19 et III-20). Seuls 3,1 atomes Li sont ensuite insérés/désinsérés de manière réversible, ce qui équivaut à une capacité de 620 µA.cm^{-2}.µm^{-1}.

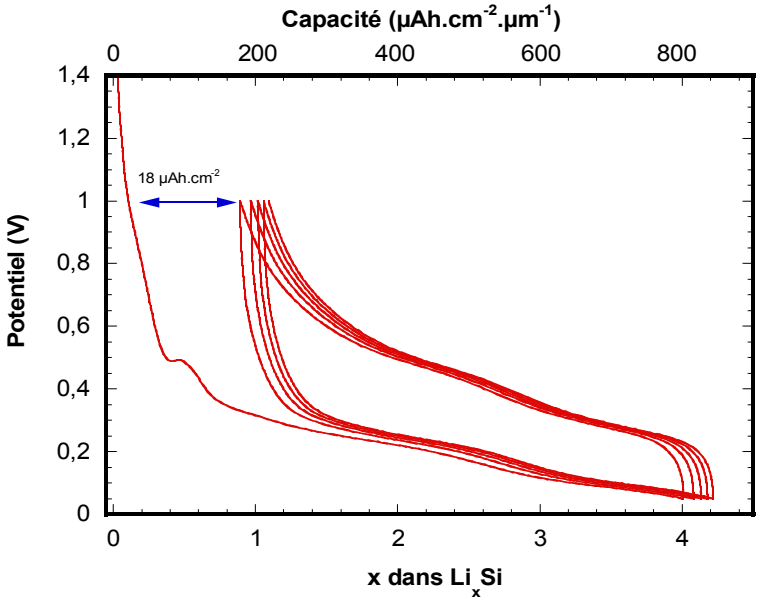

Figure III-22: Courbes galvanostatiques d'un film de silicium de 100 nm d'épaisseur préparé à 60 W sous 0,5 Pa d'argon (10 µA/cm² – [0,05 V – 1V], $LiPF_6$ 1M dans EC:PC:DMC = 1:1:3 avec 2 % VC).

Quand la borne basse est abaissée à 0 V (Figure III-23) nous observons une modification de l'allure des voltampérogrammes au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Lors des deux premiers cycles l'allure des voltampérogrammes est stable et reste identique à celle observée pour les couches cyclées dans la plage de potentiel [0,02 – 1 V]. Ainsi, au cours des premiers cycles on retrouve les trois contributions correspondant à trois étapes d'insertion et deux étapes de désinsertion du lithium déjà identifiées.

Lors des cycles suivants, il apparaît progressivement un pic peu intense à 17 mV au cours de la décharge en plus des pics d'insertion déjà observés précédemment (encart de la Figure III-23). Au cours de la charge, à partir du 3ème cycle, l'intensité des pics à 270 mV et 500 mV diminue progressivement au profit d'un nouveau pic intense à 440 V correspondant à un plateau en charge sur les courbes galvanostatiques (Figure III-24). Il est à noter que malgré une modification importante du comportement en charge il n'y a aucune modification notable observée pour les étapes d'insertion du lithium en décharge autre que la contribution à 17 mV.

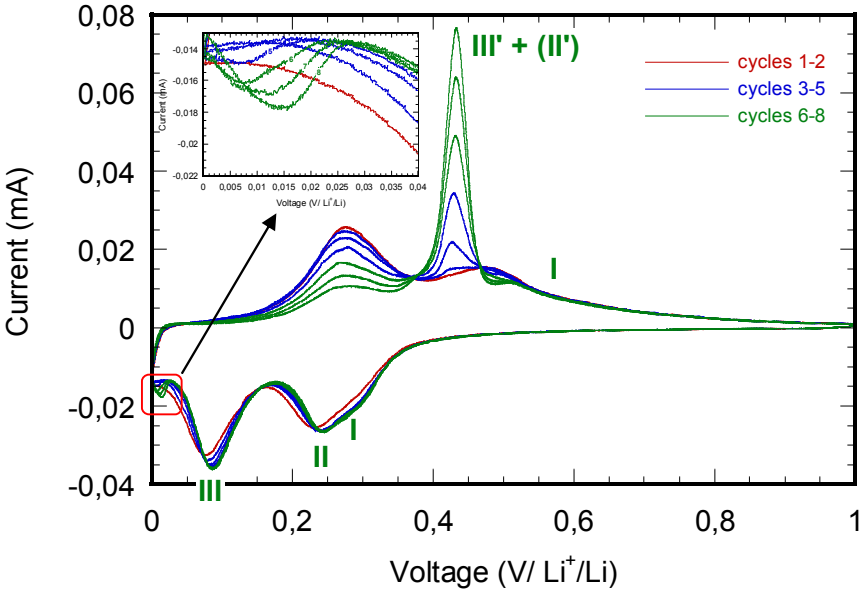

Figure III-23: Voltampérogrammes d'un film de Si de 400 nm d'épaisseur préparé à 60 W sous 0,5 Pa d'argon [0 V - 1V].

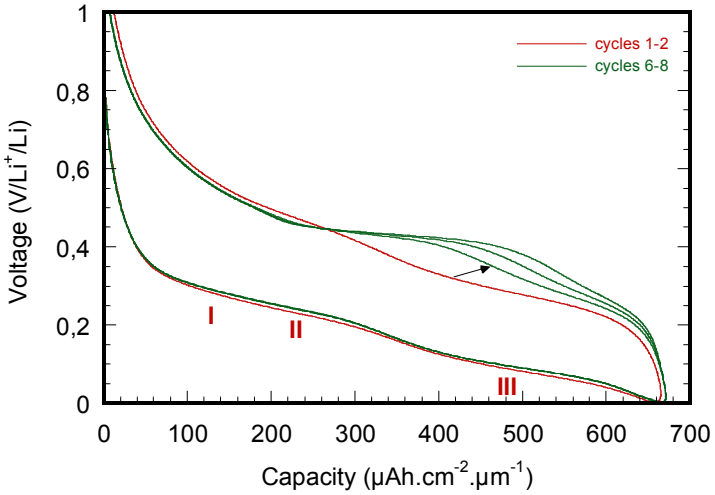

Figure III-24: Courbes obtenues par intégration des courbes de voltampérométrie cyclique de la Figure III-23

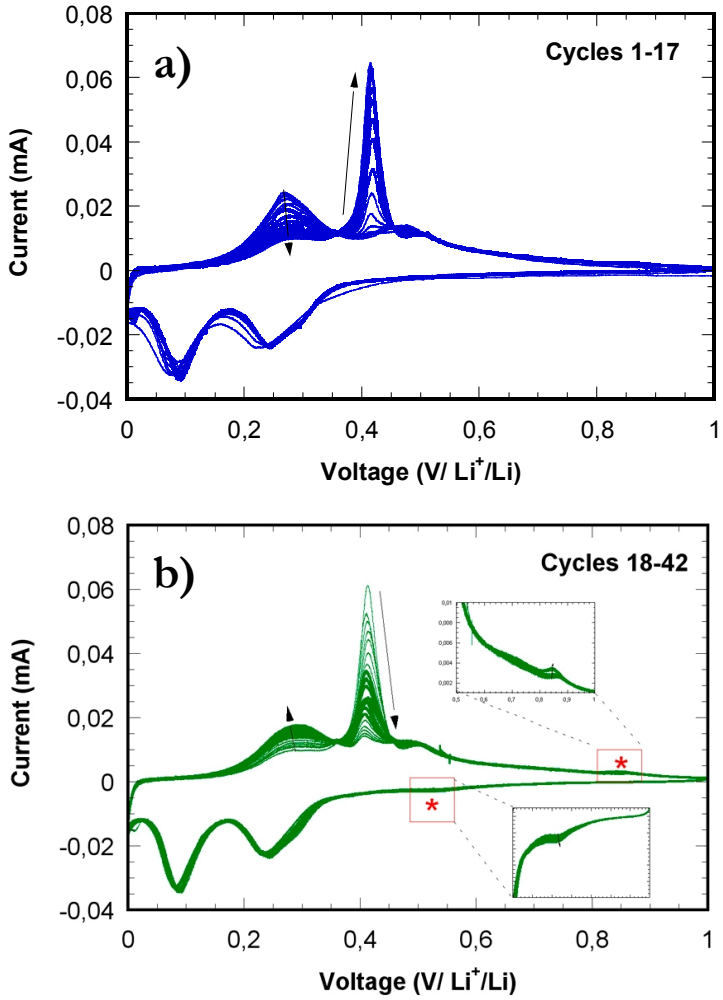

Figure III-25: Evolution des voltampérogrammes d'un film mince de Si de 400 nm cyclé (pendant 11 mois) sur une plage de potentiel [0 V – 1 V] (5 µV/s): (a) du 1er au 17ème cycle, (b) du 18ème au 42ème cycle.

L'apparition d'un pic peu intense à 17 mV au cours du cyclage nous laisse penser qu'il s'agit de la formation de la phase cristallisée $Li_{15}Si_4$. Obrovac et al. [41] ont mis en évidence en premier la formation de la phase cristalline $Li_{15}Si_4$ non répertoriée dans le diagramme de phase binaire Li-Si. D'après ces auteurs, à un potentiel en décharge en dessous de 50 mV, l'alliage $Li_{3,5}Si$ amorphe cristallise en une phase $Li_{15}Si_4$. La formation de cette phase métastable a ensuite été confirmée par d'autres auteurs [43-46]. Le pic intense à 440 mV apparu en charge devant correspondre à la destruction de la phase cristallisée, son évolution met en évidence la progression de la fraction Li_xSi cristallisée formée au cours des cycles. A la fin de la charge (1 V), le diagramme de diffraction X montre qu'une phase amorphe est obtenue [41].

Comme le montre la Figure III-25, quand le cyclage est prolongé (ici pendant 11 mois) dans les mêmes conditions (5µV/s dans la fenêtre de potentiel [0 V – 1 V]) on note que l'intensité du pic intense vers 420 mV en charge atteint sa valeur maximale au 17ème cycle (Figure III-25.a) puis diminue aux cycles suivants (Figure III-25.b). Le pic intense vers 420 mV perd de son intensité en restaurant l'intensité de deux pics correspondant aux étapes II et III en charge. Au cours du 42ème cycle, la restauration de l'allure des voltampérogrammes à son état initial est observée (Figures III-25.b et III-26). Ce phénomène n'a jamais été reporté dans la littérature.

Du 18ème au 42ème cycle, nous observons également l'apparition de deux nouveaux pics peu marqués vers 540 mV en décharge et vers 850 mV en charge (Figure III-25) qui sont également observés pour le Ge cyclé à 55°C (voir paragraphe 3.2).

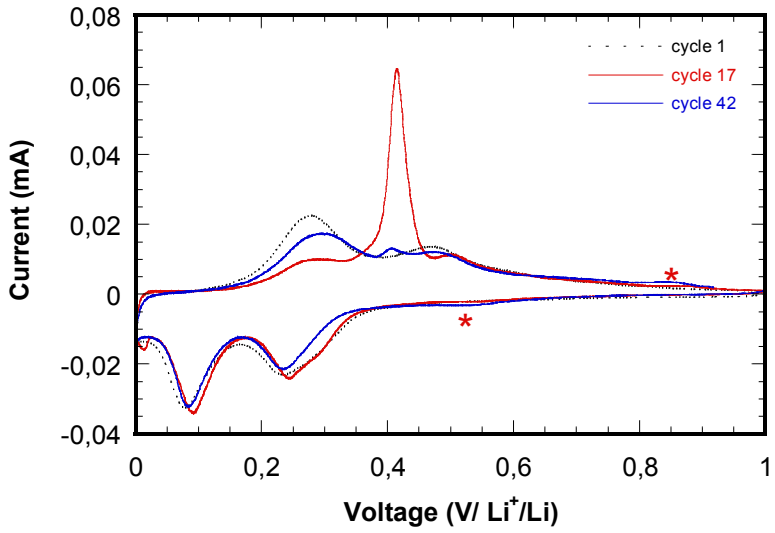

Figure III-26: Evolution des voltampérogrammes d'un film mince de Si de 400 nm cyclé (pendant 11 mois) sur une plage de potentiel [0 V – 1 V] au cours du 1er, 17ème et au 42ème.

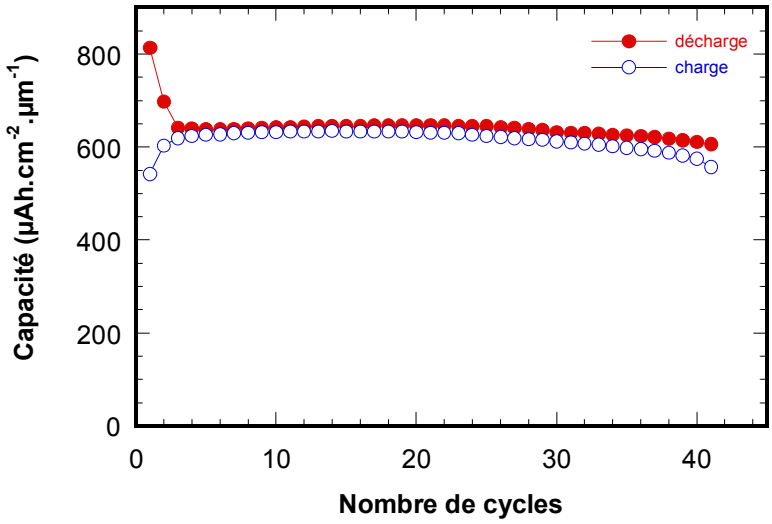

Figure III-27: Evolution de la capacité en charge et en décharge d'un film de Si de 400 nm calculées à partir des voltampérogrammes représentés sur la Figure III-25.

L'évolution de la capacité en charge et en décharge d'un film mince de 400 nm (Figure III-27) calculée à partir des voltampérogrammes représentés sur la Figure III-25 montre que celle-ci reste stable sur 20 cycles environ lorsque le cyclage est effectué en voltampérométrie cyclique à un régime lent. Il apparait donc que formation de la phase $Li_{15}Si_4$ cristallisée n'est pas directement responsable d'une perte de capacité, contrairement aux conclusions d'Obrovac [41]. Il faut noter que la perte irréversible initiale correspondant à la création de la SEI se poursuit sur 3 cycles environ.

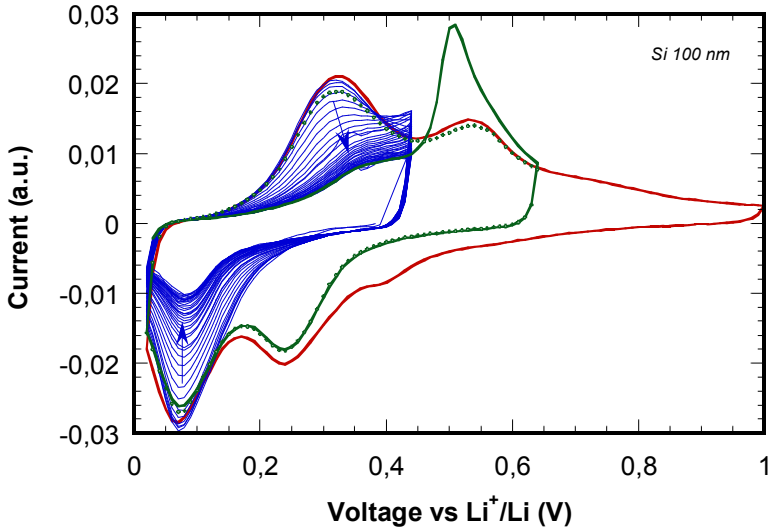

Figure III-28: Evolution des voltampérogrammes d'un film mince de Si de 100 nm cyclé (pendant 17 jours) sur une plage réduite de potentiel [0,02 V – 0,43 V] puis [0,02 V – 0,64 V].

Comme le montre la Figure III-28, le cyclage prolongé sur la plage de potentiel [0,02 V – 0,43 V] correspondant à l'étape III seule, se solde par une perte progressive de capacité. En augmentant la borne de potentiel haute à 0,64 V, nous constatons l'apparition d'un nouveau pic d'oxydation à 510 mV et la restauration de l'étape III à son état initial. Par conséquent, la perte de capacité observée n'est pas irréversible mais pourrait être attribuée à un réarrangement structural (cristallisation ?).

Dans le cas d'une intégration du Si dans une microbatterie Li-ion, cela pourrait ainsi conduire à un effet mémoire du même type que pour les batteries Ni-Cd si la décharge n'est pas suffisamment profonde.

2.1.2. Influence des conditions de cyclage sur la cristallisation de la phase $Li_{15}Si_4$

L'ensemble des résultats obtenus précédemment montre que la formation de la phase cristallisée n'a rien de systématique, même dans des conditions a priori favorables: réduction jusqu'à 0 V/Li^+/Li, cyclage lent et faible densité de courant (~10 $\mu A.cm^{-2}$). Comme cela est montré sur Figure III-29.a, il est nécessaire d'aller jusqu'au dépôt de lithium métallique à la surface de l'électrode pour provoquer une cristallisation rapide et complète de l'électrode. Lors de ce cyclage à 10 $\mu A.cm^{-2}$, la première formation de cette phase s'opère entre -18 mV et -45 mV, et met en jeu un incrément de charge correspondant à 0,18 Li/Si, puis est suivi du dépôt de lithium métallique. La fraction de phase cristallisée (illustrée par la longueur du plateau à 410 mV en charge) est dès lors très sensible à la valeur de borne basse choisie, à quelques mV près (Figure III-29.b). Comme le montre également le détail de la Figure III-29.c, le potentiel auquel l'étape de cristallisation se déroule à tendance à remonter aussi de quelques mV au cours des cycles.

La surtension observée pour la réalisation à température ambiante de cette étape ultime d'insertion et son évolution en cours de cyclage, le tout dans un domaine de tension de quelques dizaines de mV, peut donc expliquer l'obtention quelque peu aléatoire de la phase $Li_{15}Si_4$ dans le domaine [0 V - 1 V]. De plus, il est possible que le dépôt de lithium métallique à la surface (localisé ou uniforme sur la surface) joue un rôle initiateur dans cette réaction.

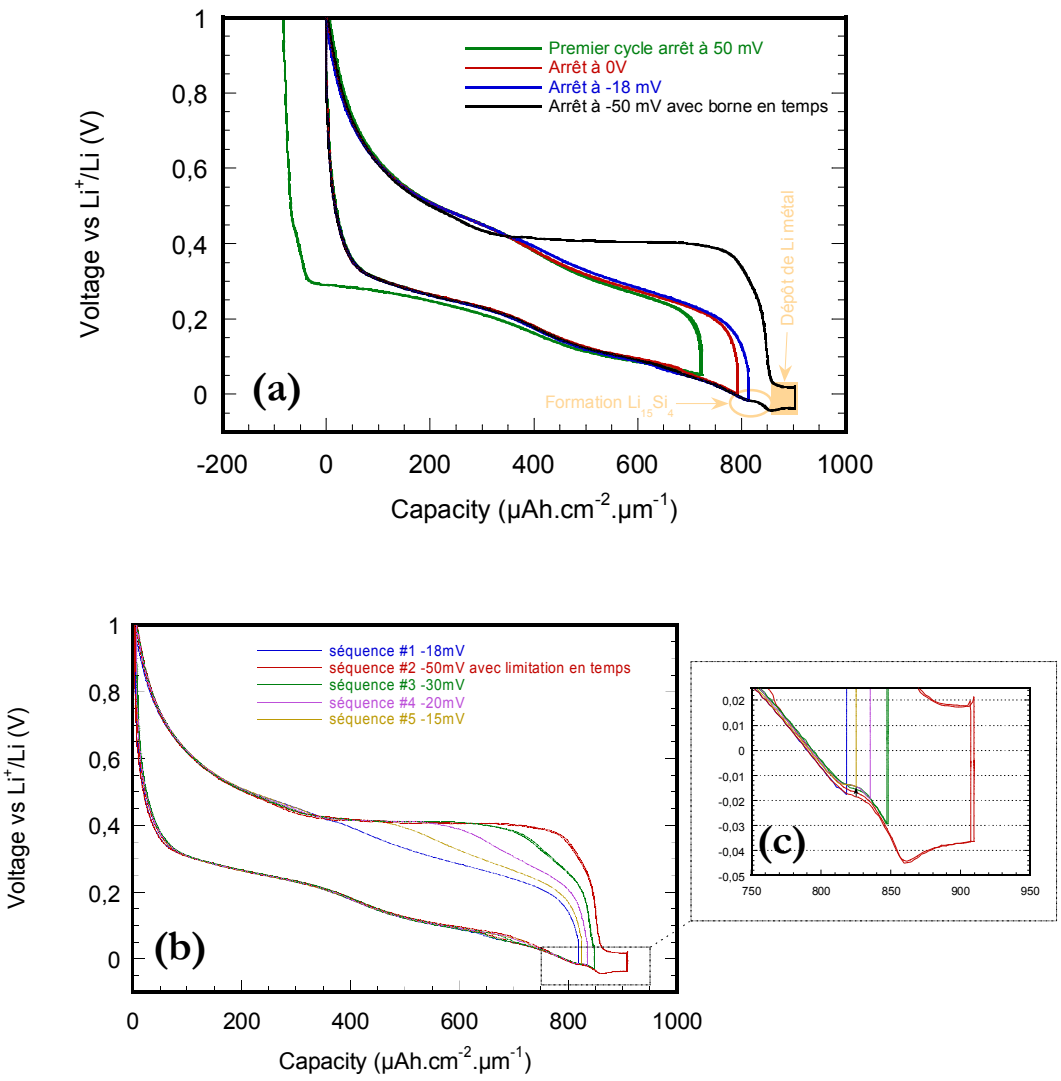

Figure III-29: Cyclage galvanostatique à 10 µA.cm^{-2} réalisé à 20°C sur un film de 400 nm de Si, avec différentes bornes de tension basse, montrant la formation de la phase $Li_{15}Si_4$ entre -15 et -45 mV.

Ce point sera rediscuté plus en détail à partir des résultats complémentaire obtenus en électrolyte solide (cf. chapitre IV).

2.1.3. Influence de la température sur le comportement électrochimique

Un film mince de Si de 100 nm a été cyclé en voltampérométrie cyclique à deux températures, 21°C et 55 °C, afin d'observer l'influence de ce paramètre sur le comportement électrochimique. Le test a été réalisé à une vitesse de balayage du potentiel de 5 µV/s dans une fenêtre de potentiel [0,02 – 1 V]. A 55°C, au cours de la décharge, les pics d'insertion II et III se décalent vers potentiels plus élevés d'environ 35 mV, alors que l'étape I évolue peu. Ce décalage répercuté également sur la dernière étape

d'insertion permet alors la formation d'une fraction de phase $Li_{15}Si_4$ dans le domaine [0,02-1 V], comme en témoigne le pic observé à 410 mV en charge. Hormis ceci, le comportement global et les étapes d'insertion/désinsertion mis en jeu aux deux températures semblent inchangés.

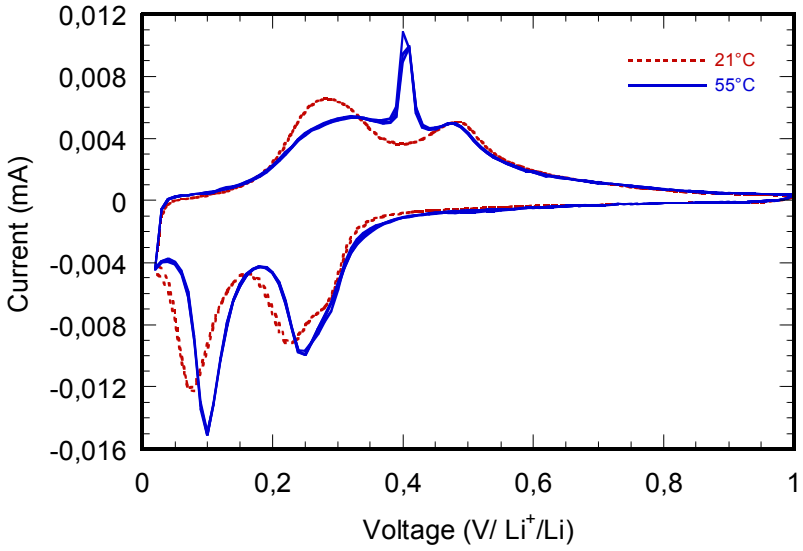

Figure III-30: Evolution du comportement en voltampérométrie cyclique à 55°C d'un film mince de Si de 100 nm (EC:DMC 1:1, $LiPF_6$ 1 M)

2.1.4. Identification d'un mécanisme d'électrocristallisation

Le mécanisme d'insertion et de diffusion du lithium dans les couches minces de silicium a été étudié par PITT (*Potentiostatic Intermittent Titration Technique*) à faible vitesse de balayage (40 mV/8 h) (Figure III-31). Un comportement inattendu du courant transitoire est observé à chaque étape d'insertion du lithium sur les courbes chronoampérométriques pour la gamme de potentiel correspondant aux pics d'insertion du lithium entre 280 et 100 mV (Figure III-32). Ainsi, après une chute initiale le courant croît pendant une demi-heure avant de décroître à nouveau (zoom de la Figure III-32). Ce phénomène est similaire au processus d'électrocristallisation contrôlé par un mécanisme de nucléation-croissance, comme cela a été observé par Mendoza-Huizar et al. [47] pour des dépôts de cobalt préparés par électrodéposition sur des substrats d'or (Figure III-33). Pour le système Li-Si, le temps caractéristique élevé (30 min au lieu de 10 s pour l'électrodéposition du Co) est probablement attribuable au fait que le processus a lieu en phase solide.

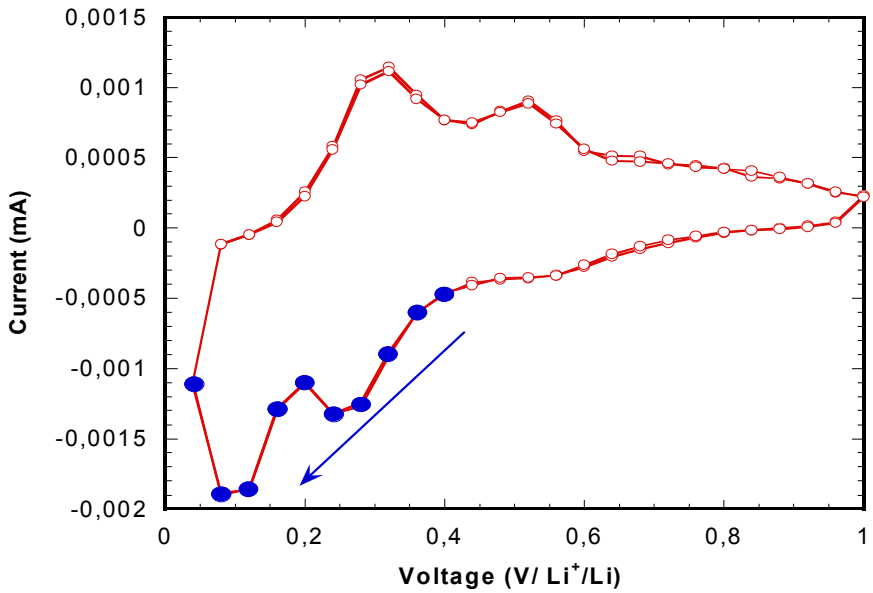

Figure III-31: Voltampérogrmme d'un film mince de silicium de 100 nm d'épaisseur tracé par PITT avec les sauts de potentiel de 40mV/pas de 8h.

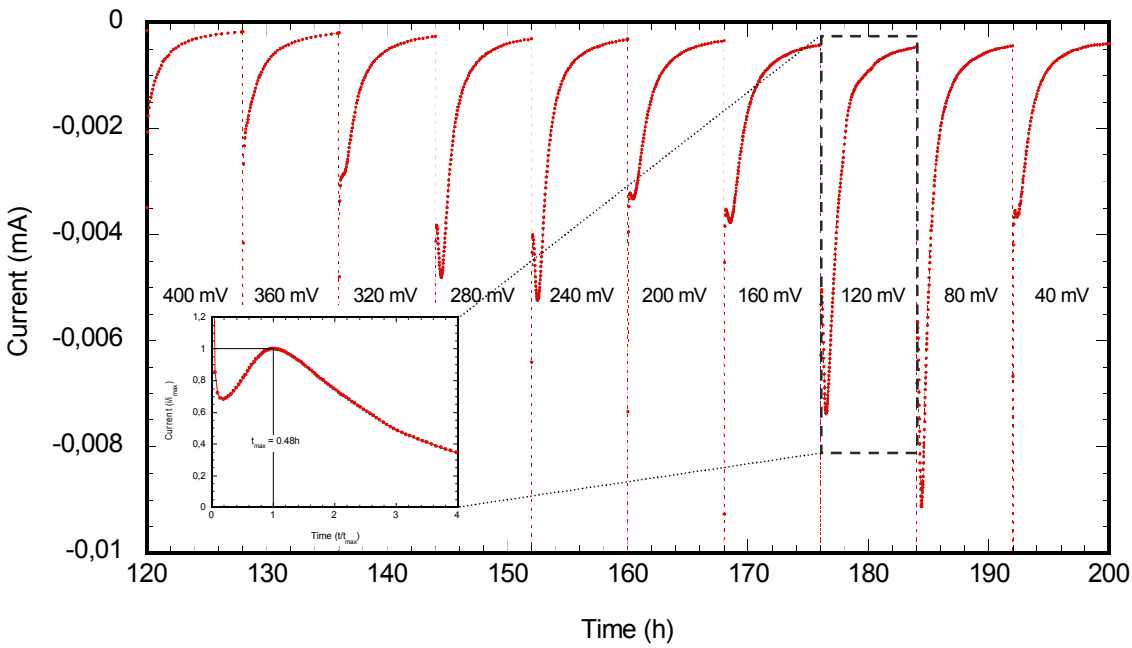

Figure III-32: Courbes chronoampérométriques à différents potentiels de décharge correspondant aux ronds bleus sur le voltampérogramme de la Figure III-31.

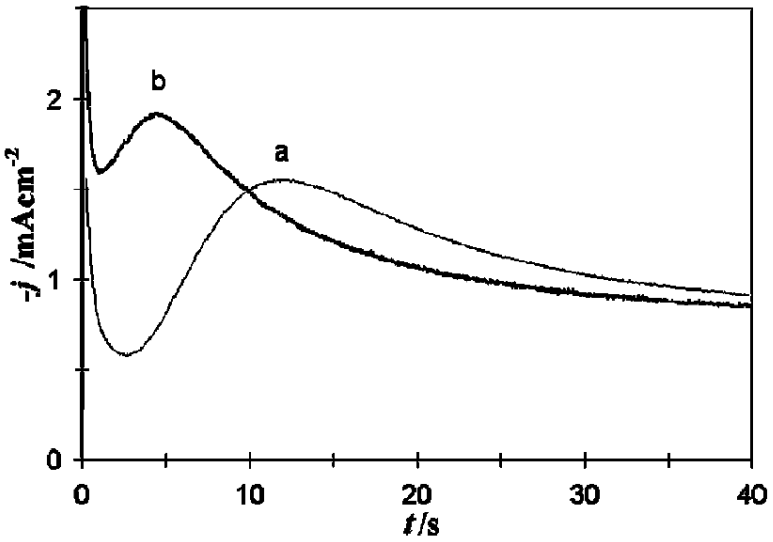

Figure III-33: Evolution de la densité de courant transitoire en fonction du temps pendant le dépôt du Co par électrodéposition sur différents substrats Au: (a) monocristallin, (b) polycristallin d'après [47].

2.1.5. Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

Des premières analyses par spectroscopies XPS ont été réalisées en collaboration avec Hervé Martinez (Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux -IPREM Pau). Des films de Si de 400 nm ont été déposés sur des substrats en cuivre de 14 mm de diamètre environ. Ces derniers ont ensuite été montées en pile-bouton en boite à gants pour être cyclées en voltamétrie cyclique à 5 µV/s. Nous avons arrêté leur cyclage à différents potentiels afin de réaliser ensuite des analyses XPS (Figure III-34). Afin d'avoir une composition homogène de l'alliage, l'électrode a été maintenue au potentiel d'arrêt jusqu'à l'obtention d'un courant nul. Ensuite, ces dernières ont été démontées dans la boite à gant d'argon puis soigneusement rincées au DMC dans trois béchers successifs afin d'éliminer au mieux l'électrolyte de la surface de l'électrode.

Les analyses XPS ont été effectuées avant et après décapage ionique sous ultra-vide à température ambiante, avec des conditions d'émission des rayons X de 12 mA et 12 kV et avec neutralisation des charges (3,2 V). Toutes les expériences de décapage ont été faites avec un canon ionique (Argon) directement dans la chambre d'analyse sous ultra-vide.

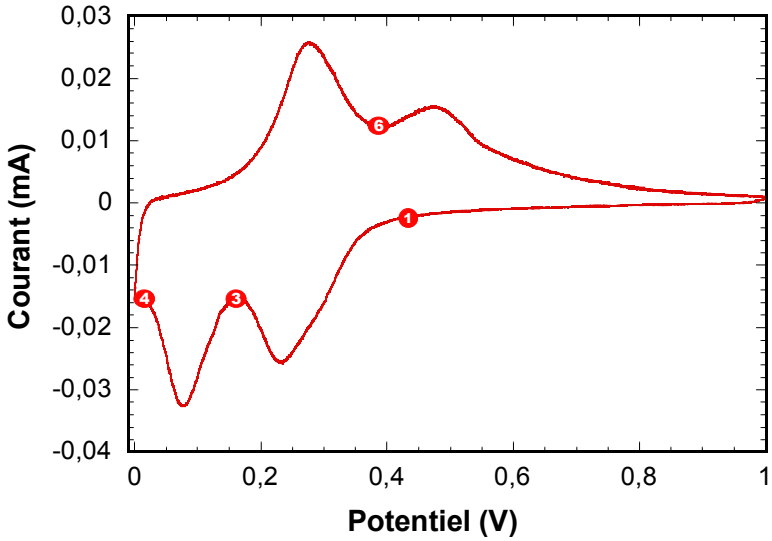

Figure III-34: Courbes voltampérométriques d'un film de Si de 400 nm et potentiels auxquels ont été effectués les analyses de XPS.

En l'absence de décapage ionique, le silicium n'est pas détecté. Cela signifie clairement qu'une couche est présente à la surface de l'électrode et que l'épaisseur de cette couche est supérieure à 5 nm, qui correspond approximativement à la profondeur sondée par spectroscopie XPS.

L'analyse des pics de cœur (Li 1s, C 1s et O 1s) et des spectres de valence montre que la couche superficielle est du type Li_2CO_3 pour tous les échantillons. La Figure III-35 présente le spectre de valence de l'échantillon N°4 comparé à celui de Li_2CO_3. Les deux bandes de valence présentent des caractéristiques très similaires [48], avec quatre zones principales : un massif situé entre 32 eV et 21 eV, deux bandes fines distinctes à 13 eV et 11 eV et un massif plus large entre 8 eV et 4 eV. Le même type de commentaire peut être fait pour les échantillons 1, 2 et 3.

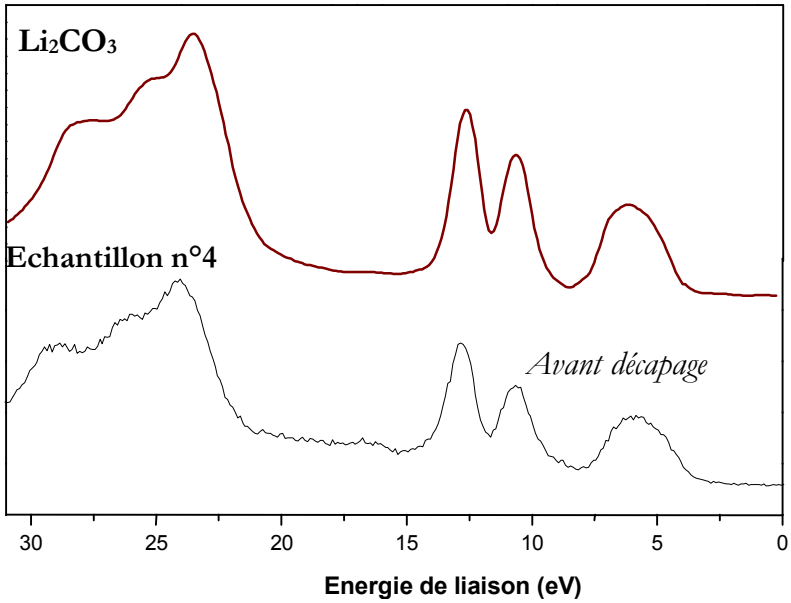

Figure III-35: Bandes de valence pour pour l'échantillon n°4 avant décapage (arrêté à 50 mV en 1ère décharge, 5 µV/s).

Une faible quantité de fluor est détectée pour tous les échantillons ainsi que du phosphore, provenant probablement du sel de lithium $LiPF_6$ présent dans l'électrolyte et mal rincé avant analyse.

Après un décapage ionique de 20 ou 30 min, la proportion de lithium carbonate diminue et le Si est détecté en faible quantité pour les échantillons 1, 3 et 6 (Tableau III-1).

Tableau III-1: Composition chimique (% at.) des échantillons après un décapage ionique de 20 min ou 30 min

	Ech. n°1	**Ech. n°3**	**Ech. n°4**	**Ech. n°6**
Durée du décapage	**20'**	**20'**	**30'**	**30'**
O	27,9	45,8	42,3	34,8
C	13	13	13,8	38,2
Li	58,8	38,9	40,4	23,4
Si	**0,3**	**1,1**	_	**1,4**
P	_	_	**0,8**	_
F	*Non mesuré*	*1,2*	*2,7*	*2,2*

Si le décapage ionique est poursuivi plus longtemps (1 h), la proportion de Si détectée devient plus importante excepté pour l'échantillon 1 pour lequel la proportion de Si apparaît dix fois plus importante que pour les autres échantillons (Tableau III-2). Ce résultat est caractéristique d'une couche interfaciale pour laquelle l'épaisseur est faible que pour les autres échantillons.

Tableau III-2: Composition chimique (% at.) des échantillons après un décapage ionique de 1h

	Ech. n°1	**Ech. n°3**	**Ech. n°4**	**Ech. n°6**
O	36,7	36,8	34,9	42,2
C	13,8	10,9	10,2	11,6
Li	28	48,4	50	43
Si	**21,4**	2,2	3,6	3,1
F	*Non mesuré*	*1,8*	*1,3*	*Non mesuré*

La Figure III-36 présente le pic Li 1s avant décapage et après 30 minutes puis 1 h de décapage. Au fur et à mesure, la proportion de Li environné d'oxygène comme dans Li_2O augmente, phénomène régulièrement observé attribuable au décapage ionique (transformation de LiOH présent en surface en Li_2O). Cette évolution est confirmée par l'analyse du pic de coeur O 1s (Figure III-37).

Du F est néanmoins toujours présent dans les échantillons étudiés. L'analyse du pic de coeur Li 1s nous montre que l'espèce majoritaire avant décapage est du Li_2CO_3, ce qui est en bon accord avec l'analyse du spectre de valence. Cette espèce est remplacée par du Li-Si et du Li_2O au fur et à mesure du décapage. Cette évolution est confirmée par l'analyse du pic de coeur O 1s (Figure III-37). La présence de Li_2O est induite par le décapage ionique qui provoque la transformation du Li_2CO_3 en Li_2O.

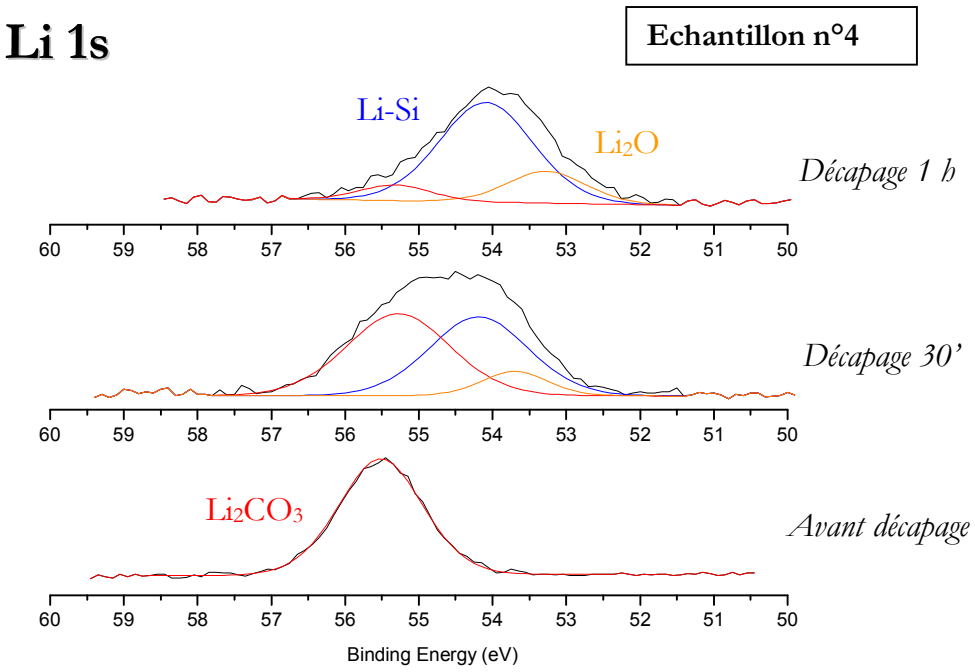

Figure III-36: Pics de cœur Li 1s pour l'échantillon n°4 (arrêté à 50 mV en 1ère décharge, 5 µV/s) avant décapage, après un décapage de 30 minutes et après un décapage de 1 h.

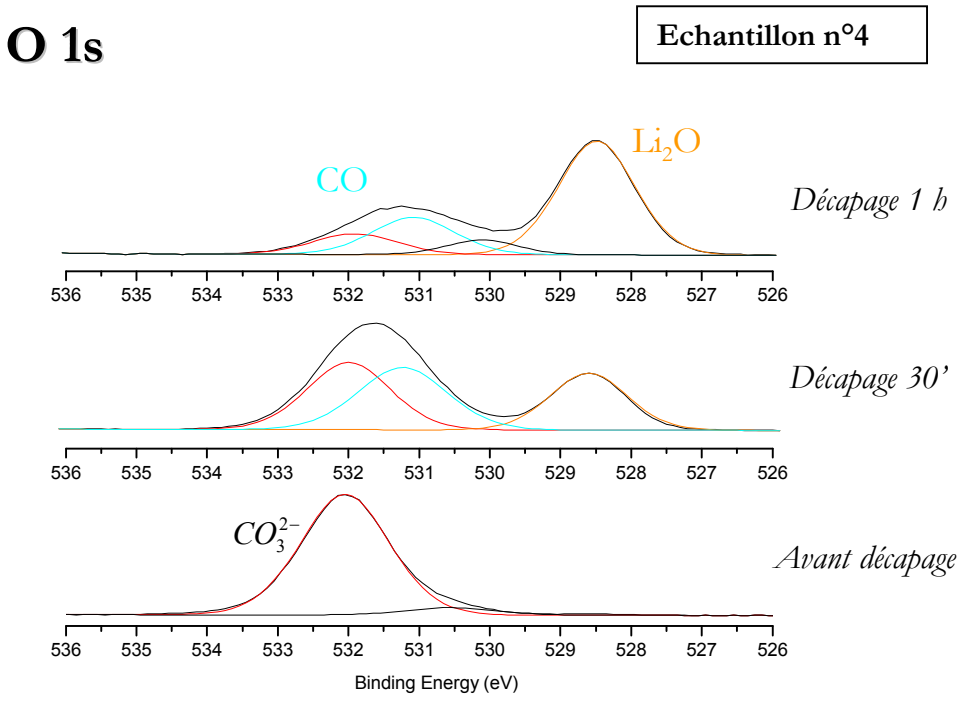

Figure III-37: Pics de cœur O 1s pour l'échantillon n°4 (arrêté à 50 mV en 1ère décharge, 5 µV/s) avant décapage, après un décapage de 30 minutes et après un décapage de 1 h.

L'analyse du pic de coeur Si 2p après 1h de décapage montre que l'espèce majoritaire correspond à du Si environné de Li pour les échantillons 3, 4 et 6 alors que l'échantillon 1 est caractérisé par un spectre différent, avec des pics décalés de plus d'1 eV (Figure III-38, Tableau III-3). Ce résultat s'explique aisément par le fait que dans l'échantillon 1, le Si est uniquement entouré de Si car l'insertion de Li n'a pas débuté.

Tableau III-3: Pics de coeur de Si 2p après un décapage de 20 minutes.

Ech. n°1		Ech. n°3		Ech. n°4		Ech. n°6	
2p 3/2	2p 1/2	2p 3/2	2p 1/2	2p 3/2	2p 1/2	2p 3/2	2p 1/2
102 eV	104,3 eV	96,9 eV	100,7 eV	96,6 eV	100,7 eV	96,9 eV	100,6 eV
FWHM 1,5	FWHM 1,8	FWHM 1,4	FWHM 1,8	FWHM 1,6	FWHM 2,1	FWHM 1,4	FWHM 1,6

Pour des durées de décapage plus courtes, le silicium présente d'autre environnements en plus du Li, de type SiO_x et SiC. Une forte proportion de C environné de Si est d'ailleurs détectée pour l'échantillon 1 sur le spectre du pic de coeur C1s.

En conclusion, même après un rinçage soigneux, une couche de Li_2CO_3 est détectée en l'absence de décapage à la surface des électrodes de Si. Un décapage ionique long est nécessaire pour observer la présence de Si, ce qui semble montrer que cette couche d'interphase est relativement épaisse. Parmi les différentes électrodes étudiées, deux types de signatures ont pu être observées pour le Si, ce dernier est soit entouré de Si (point 1) ou bien de Li (points 3, 4, 6). Dans ce dernier cas, les spectres XPS sont identiques et ne permettent pas de différencier les différentes phases d'alliages susceptibles de se former. Ceci est en bon accord avec des résultats récents obtenus sur des alliages Li_xSi massifs préparés par l'équipe du Pr. Brousse (résultats non publiés).

Cette étude préliminaire devra être poursuivie afin de mieux caractériser les électrodes de Si au cours des cycles et d'étudier la phase cristallisée $Li_{15}Si_4$ formée en décharge à bas potentiel. Par ailleurs, le décapage mécanique sera privilégié afin de limiter les effets observés avec le bombardement ionique (formation du Li_2O).

Il faut noter que l'attribution des différentes composantes au niveau des pics de coeur n'a pu être possible que par comparaison avec des matériaux de référence interne au laboratoire IPREM.

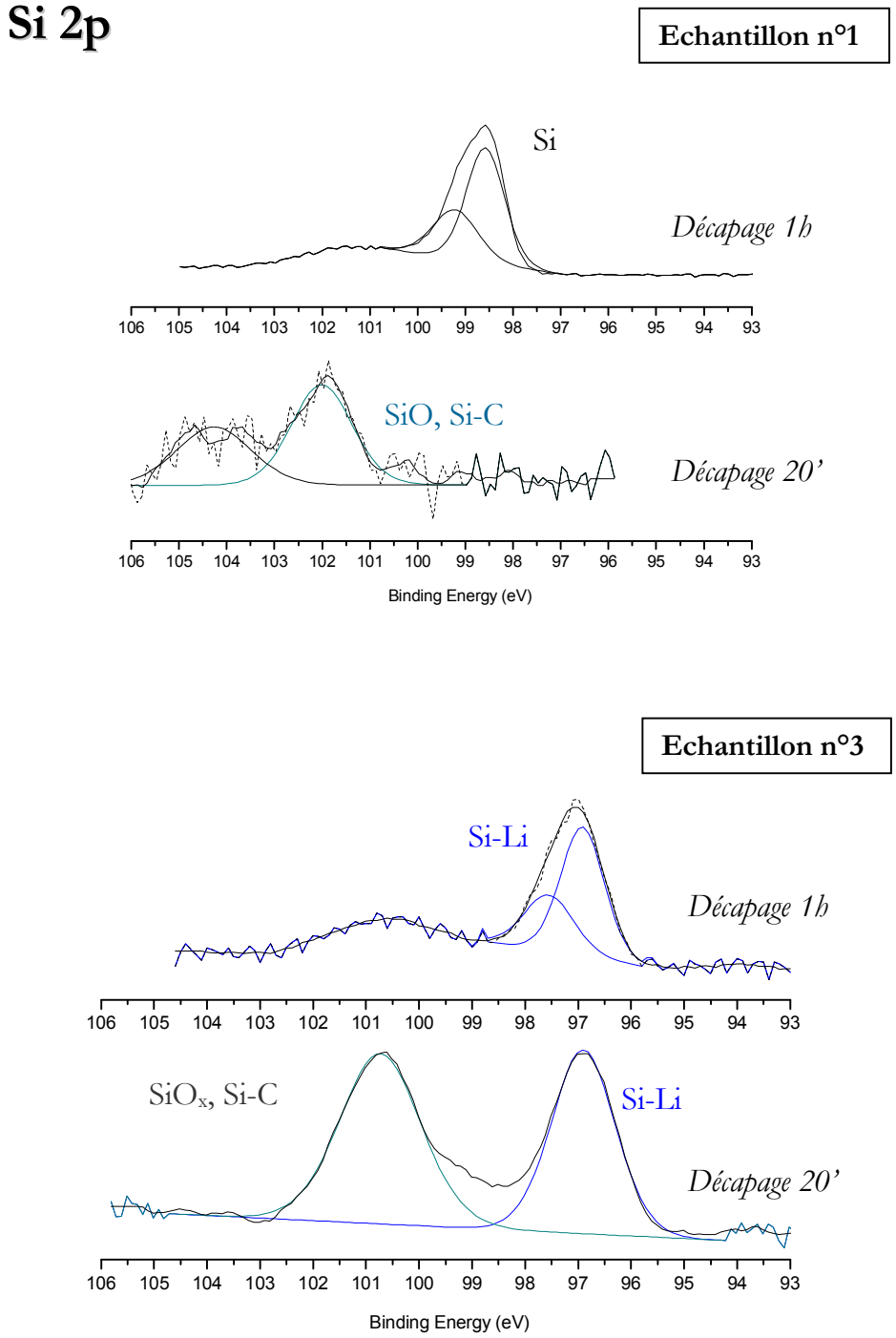

Figure III-38: Pics de cœur Si 2p pour les échantillons n°1 (arrêté à 430 mV en 1ère décharge, 5 µV/s) et n°3 (arrêté à 175 mV en 1ère décharge, 5 µV/s) après un décapage de 20 min. et après un décapage de 1 h.

2.1.6. Etude par microscopie électronique à transmission (MET)

La microstructure des alliages Li_xSi formés lors du cyclage a été étudiée au cours de cette étude par microscopie électronique en transmission en collaboration avec Loïc Dupont du LRCS de l'Université de Picardie Jules Verne. Des films de Si de 100 nm ont été déposés sur des grilles de MET en cuivre maintenues par une grille de cuivre de 12 mm de diamètre environ. Ces électrodes ont ensuite été montées en pile-bouton en boite à gants pour être cyclées en voltamétrie cyclique à 5 µV/s. Ces couches minces déposées sur les grilles de MET ont ainsi pu être cyclées avec succès. Ces dernières présentent de plus des caractéristiques similaires à celles obtenues avec une couche mince déposée sur un substrat de Cu massif. Nous avons arrêté leur cyclage à différents potentiels afin de réaliser ensuite des observations en microscopie électronique en transmission (Figure III-39, III-40). Afin d'avoir une composition homogène de l'alliage, l'électrode a été maintenue au potentiel d'arrêt jusqu'à l'obtention d'un courant nul.

Ensuite, les piles boutons ont été démontées dans la boite à gants sous atmosphère d'argon puis les grilles on été lavées trois fois avec du DMC afin d'éliminer au mieux l'électrolyte et tout particulièrement les sels de lithiums résiduels à la surface des couches minces.

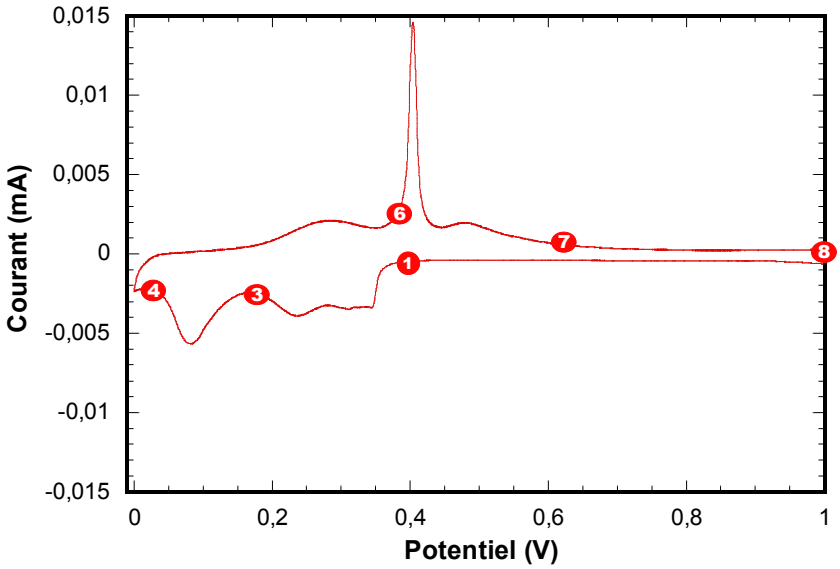

Figure III-39: Courbes voltampérométriques d'un film de Si de 100 nm et potentiels auxquels ont été effectués des analyses par MET.

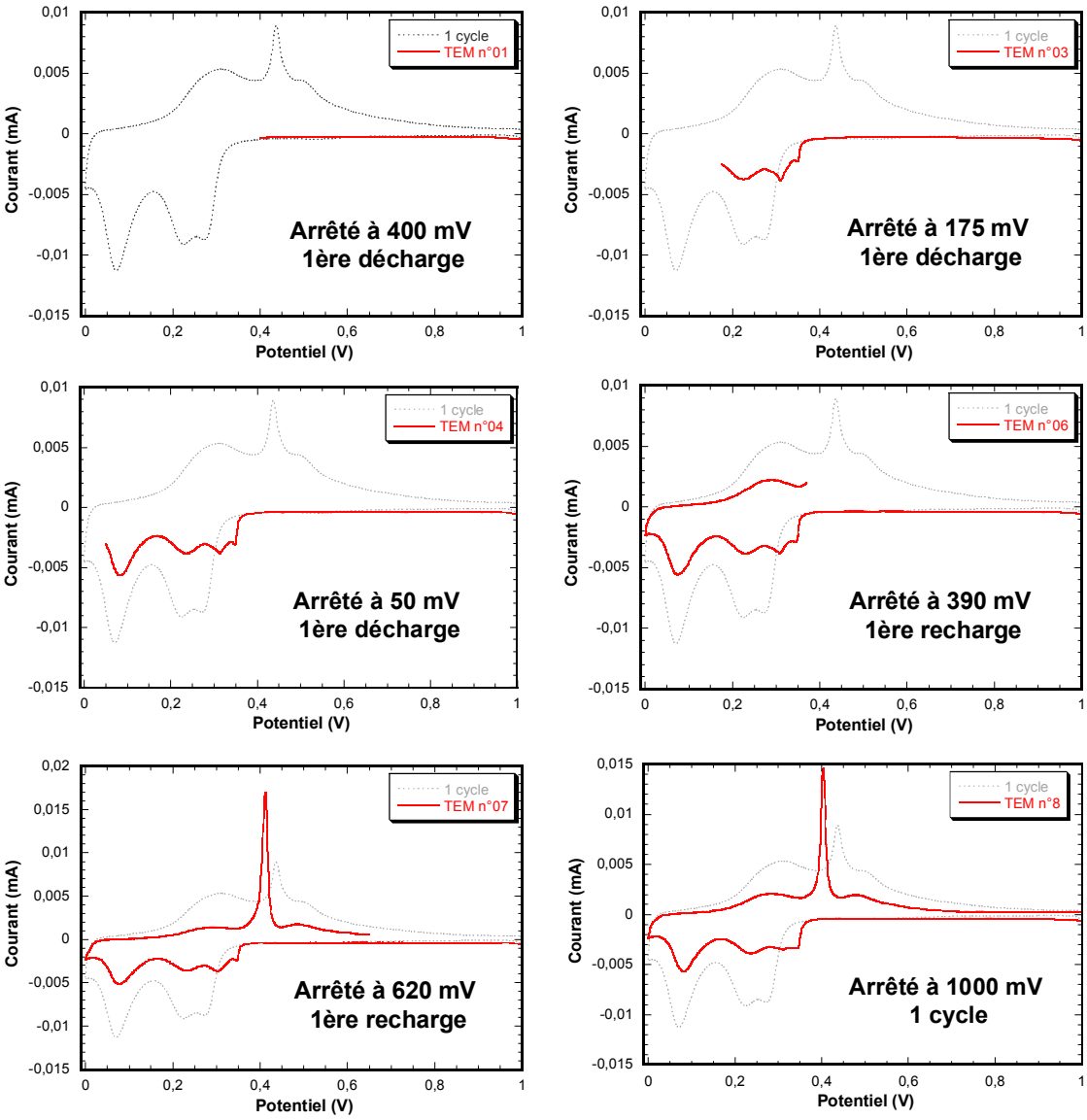

Figure III-40: Courbes voltampérométriques des échantillons arrêtés aux différents potentiels pour les analyses par MET.

Dans un premier temps, le matériau de départ a été étudié. Même si le matériau est mal cristallisé, nous observons la présence de deux anneaux sur le cliché de diffraction correspondant aux moins à deux réflexions caractéristiques de la structure du Si: une vers 28° et une plus large vers 52° (Figure III-41). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par diffraction de rayons X. De plus, il est important de noter que sur les images MET Haute Résolution permettant la visualisation de l'arrangement des atomes de silicium dans la couche, les clusters à 17 atomes n'ont pu être identifiés (Figure III-42).

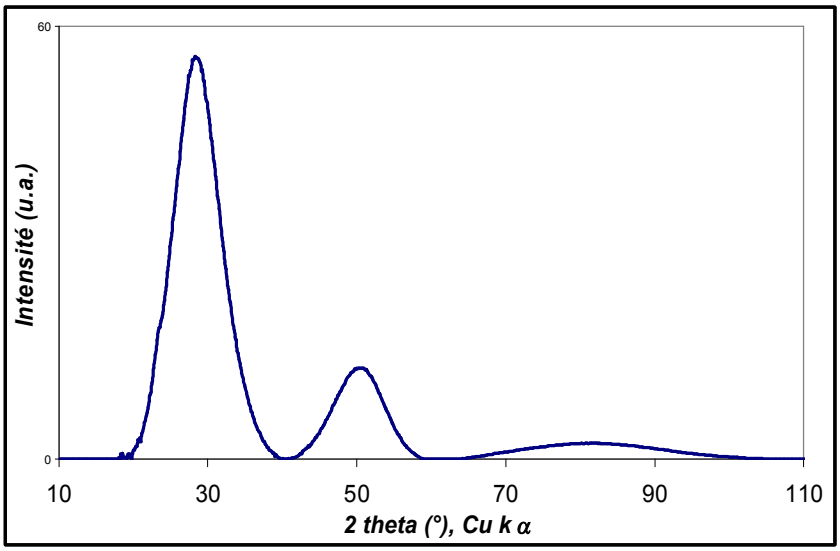

Figure III-41: Equivalent d'un diagramme de DRX obtenu en traitant un cliché DEAS d'un film mince de Si de 100 nm de départ à l'aide de Process Diffraction.

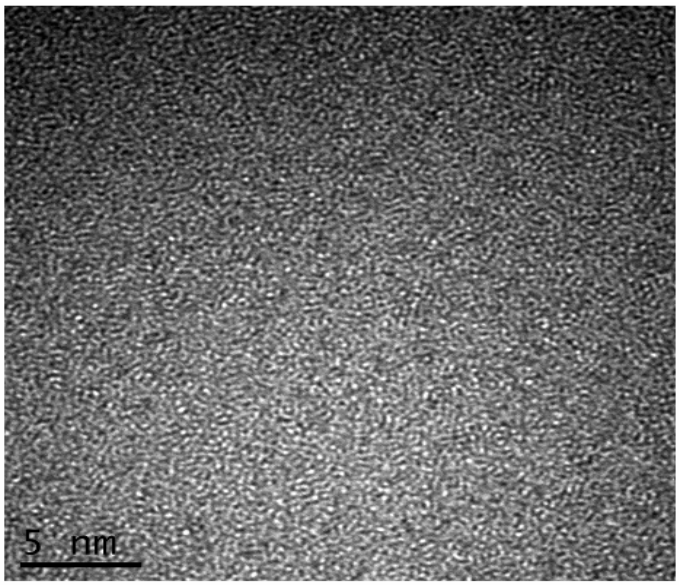

Figure III-42: Image METHR d'un film mince de Si de 100 nm non cyclé.

Pour tous les échantillons Li_xSi lithiés, malgré un nettoyage soigneux une couche épaisse de SEI est détectée à la surface, avec la présence importante de C, O, P et F détectés par EDX dont la proportion est un peu aléatoire (Figure III-43, III-44). L'épaisseur de cette couche pourrait être dépendante du temps passé à effectuer les analyses MET avant d'effectuer les analyses par EDX, ce qui demanderait à être vérifier. Néanmoins, cette observation semble montrer que le rinçage n'a pas été suffisamment bien effectué ou que la couche de SEI est relativement adhérente. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par XPS.

Les échantillons lithiés Li_xSi n°1, 3, 4, 6 et 7 sont amorphes (absence d'anneaux ou présence d'anneaux diffus sur le cliché de diffraction). Pour certains échantillons des tâches noires sont observées à la surface et correspondent à des cristaux de $LiPF_6$ provenant de l'électrolyte liquide (Figure III-44).

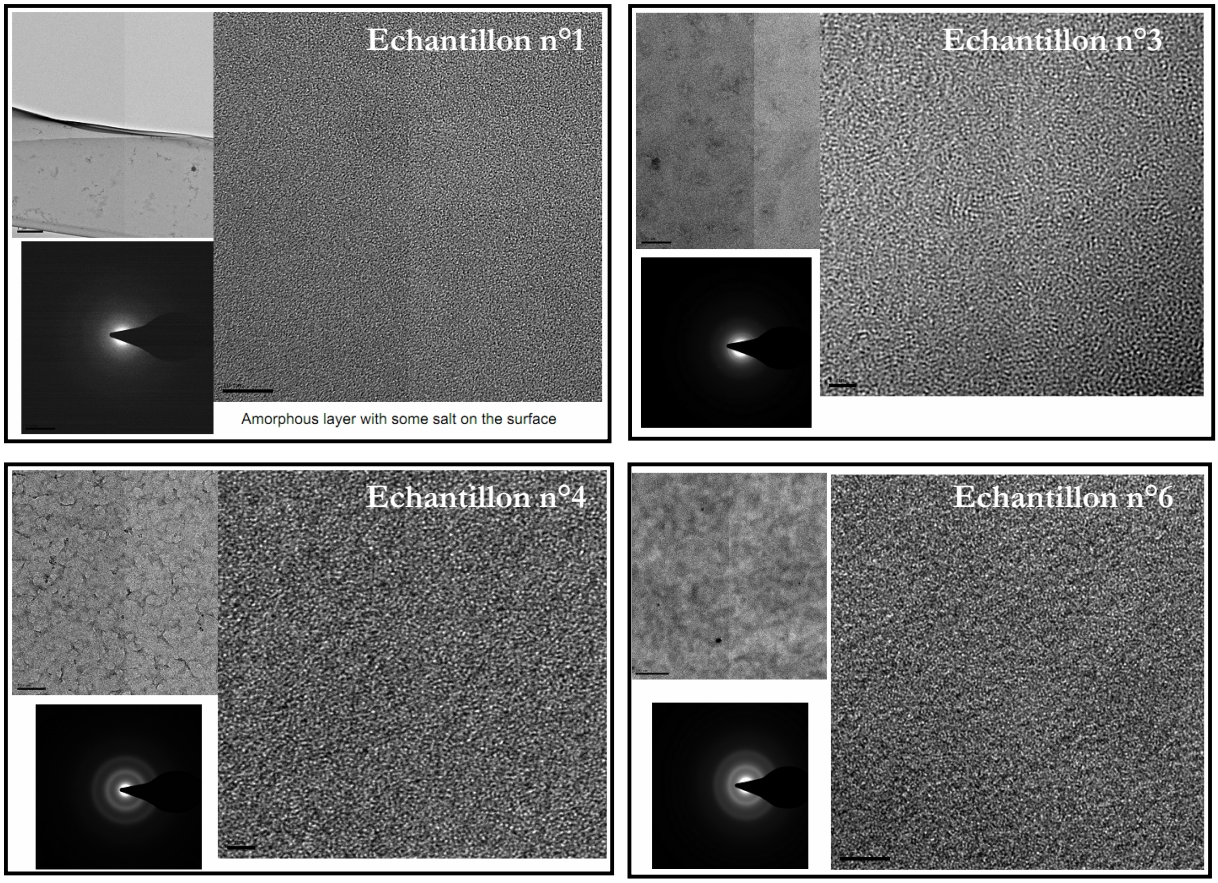

Figure III-43: Photographies de microscopie électronique à transmission des échantillons lithiés correspondant aux points n°1, n°3, n°4 et n°6.

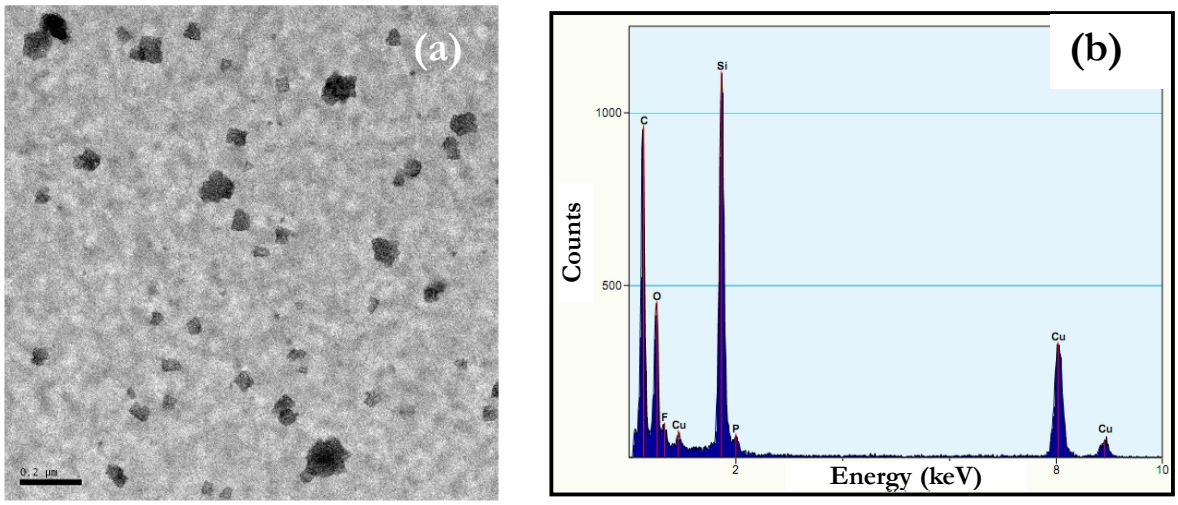

Figure III-44: Photographies de microscopie électronique à transmission (a) et spectre EDX (b) de l'échantillon n°7

La Figure III-45 représente un cliché de l'échantillon n°8 qui a été arrêté en fin de charge après une décharge à 0 V. On peut noter la présence de zones d'environ 7,9 nm² pour lesquelles on observe un empilement de plans cristallins dont l'espacement correspond à une distance de 0,2 nm.

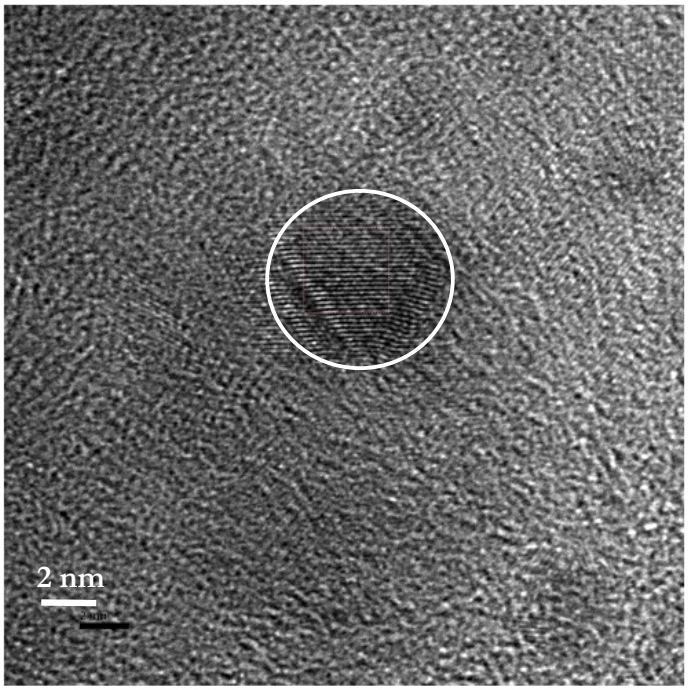

Figure III-45: Photographie de microscopie électronique à transmission de l'échantillon n°8 (arrêté à 1 V après une décharge à 0 V)

Contrairement à ce qui était attendu, cette étude montre que le matériau obtenu en fin de charge est nanocristallisé et par conséquent mieux organisé que la couche de silicium n'ayant pas cyclé.

2.2. Comportement en cyclage

2.2.1. Influence des bornes de potentiel

Nous avons suivi l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour des films minces de silicium de 100 nm cyclés dans deux fenêtres de potentiel différentes: de 0,05 V à 1,5 V et de 0,1 V à 1,5 V (Figure III-46). Le film déchargé jusqu'à 0,05 V présente une capacité initiale plus élevée égale à 793 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ (au lieu de 506 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ pour le film déchargé à 0,1 V). Par ailleurs, il présente également une capacité irréversible plus faible (13,4 $\mu Ah.cm^{-2}$) que celui déchargé jusqu'à 0,1 V (18,3 $\mu Ah.cm^{-2}$). Cependant, il est caractérisé par une chute de capacité plus rapide qui correspond à une perte de capacité de 33 % en 150 cycles (soit 0,22 % par cycle). Sur la fenêtre de potentiel réduite, le même film présente une capacité initiale plus faible mais il présente une tenue en cyclage nettement meilleure que celui déchargé jusqu'à 0,05 V. En effet, il conserve 97 % de sa capacité initiale stable au 2ème cycle après 150 cycles, d'où une perte de capacité de seulement 0,02 % par cycle.

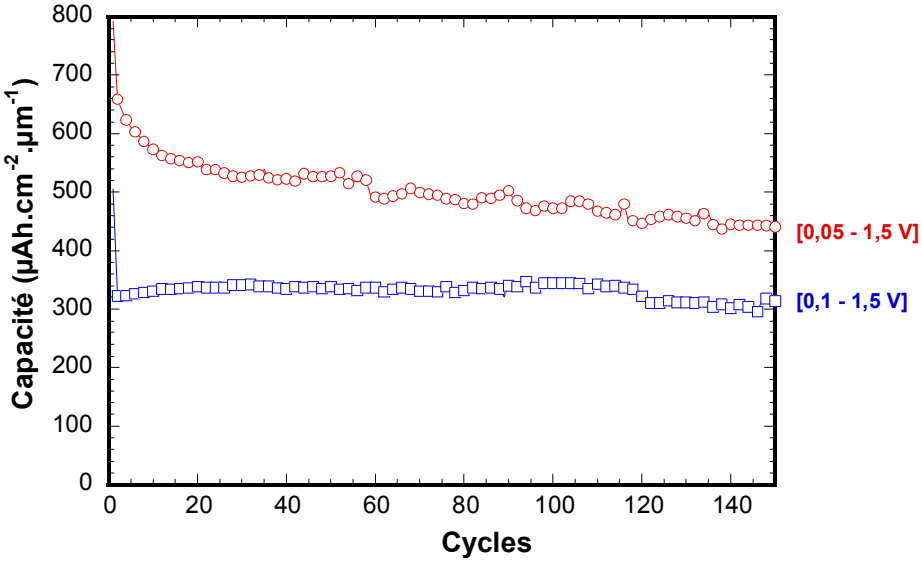

Figure III-46: Influence de la fenêtre de potentiel sur la tenue en cyclage d'un film de silicium dense de 100 nm d'épaisseur cyclé sous une densité de courant de 100 µA/cm² ($LiPF_6$ 1M dans EC :PC :DMC=1 :1 :3 avec 2 % VC).

Sur la plage de potentiel la plus large [0,05 V - 1,5 V], une quantité plus grande de lithium étant insérée et désinsérée du film, ceci amplifie les variations volumiques et donc les contraintes générées. En limitant le potentiel de décharge, la teneur en lithium insérée dans l'électrode étant plus faible, cela limite les variations volumiques. La décohésion de l'électrode aura donc lieu plus tardivement.

Ainsi, la limitation de la borne inférieure de la fenêtre de potentiel permet d'augmenter grandement la cyclabilité des électrodes en limitant le taux de lithium inséré. Cette limitation s'accompagne donc d'une diminution de la capacité réversible mais il est possible de compenser ce phénomène en augmentant la quantité de matière active.

2.2.2. Influence de la densité de courant

L'influence de la densité de courant a été étudiée en effectuant sur des films minces de Si de 100 nm préparés en mode RF (75 W, 0,5 Pa) un cyclage galvanostatique dans la fenêtre de potentiel [0 V – 1 V] sous des densités de courant de 1 $\mu A/cm^2$ et de 10 $\mu A/cm^2$ (Figure III-47). Au cours de la 1ère décharge, pour une densité de courant de 10 $\mu A/cm^2$, le potentiel chute rapidement jusqu'à 480 mV. A ce potentiel se forme un pseudo-plateau attribuable à la formation de la couche de type SEI. Sous une densité de courant de 1 $\mu A/cm^2$, le potentiel chute lentement et le pseudo-plateau correspondant à la formation de la SEI s'étend sur une plage de potentiel allant de 600 mV à 550 mV.

A plus basse densité de courant, on note une perte de capacité irréversible légèrement plus élevée de 29 $\mu A.cm^{-2}$ (au lieu de 27 $\mu A.cm^{-2}$ à 10 $\mu A/cm^2$). Après 10 cycles, aucune cristallisation n'a été observée même à très basse densité de courant.

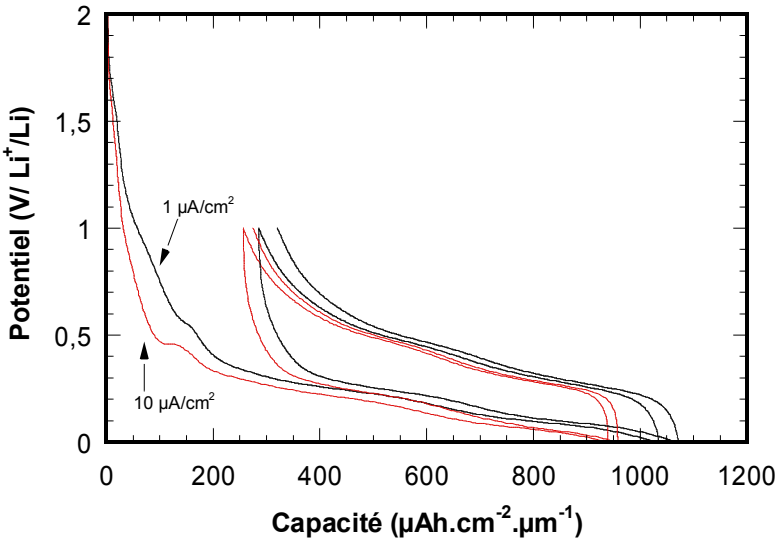

Figure III-47: L'influence de la densité de courant sur le comportement électrochimique entre 0 V et 1 V des films minces de Si de 100 nm préparés en mode RF, sous 0,5 Pa, à 75 W ($LiPF_6$ 1M dans EC:PC:DMC = 1:1:3 avec 2 % VC).

3. Etude du comportement électrochimique des couches minces de germanium

3.1. Comportement au cours des premiers cycles

Différentes caractérisations électrochimiques ont été réalisées avec des électrodes de germanium de 100 nm d'épaisseur en électrolyte liquide (1M $LiPF_6$ dans EC:PC:DMC = 1 :1 :3 avec 2% VC). Les voltampérogrammes réalisés à 5 µV/s ainsi que les courbes chronopotentiométriques effectuées à 10 $\mu A.cm^{-2}$ dans différentes fenêtres de potentiel sont représentés sur la Figure III-48. Au cours de la décharge initiale, on note la présence d'un pic à 600 mV (Figure III-48.a) qui n'est plus visible au cours des cycles suivants. Tout comme pour le Si, ce pic pourrait être attribué à la formation de la couche de passivation de type SEI correspondant à une capacité irréversible de l'ordre de 10 $\mu Ah.cm^{-2}$ (soit environ 2 fois plus faible que pour le Si) (Figure III-48.c). Au cours de cette même décharge, trois autres contributions correspondant à trois étapes d'insertion différentes du lithium dans le germanium sont visibles. Il s'agit de deux pics larges de faible intensité vers 475 mV (I), 375 mV (II) et un pic plus intense à 175 mV (III). Ces valeurs sont supérieures d'environ 100 mV à 200 mV par rapport à celles caractéristiques des pics d'insertion pour le silicium. Au cours de la charge, un pic très large avec un maximum à 375 mV (III) est visible avec deux contributions moins marquées à 475 mV (II) et 700 mV (I). On pourrait attribuer ces trois contributions à trois étapes de désinsertion du lithium (Figure III-48.a).

L'évolution de l'allure des voltampérogrammes en fonction de la fenêtre de potentiel est représentée sur la Figure III-48.b. Après quelques cycles, avec une borne basse de 0V, on note la l'apparition en décharge d'un petit pic bien résolu vers 100 mV (courbe rouge). Ce petit pic induit, de manière surprenante comme dans le cas du silicium, la présence d'un (ou de plusieurs) pic(s) d'oxydation très important(s) vers 500 mV correspondant à un plateau vers 500 mV en charge sur la courbe galvanostatique (Figure III-48.c).

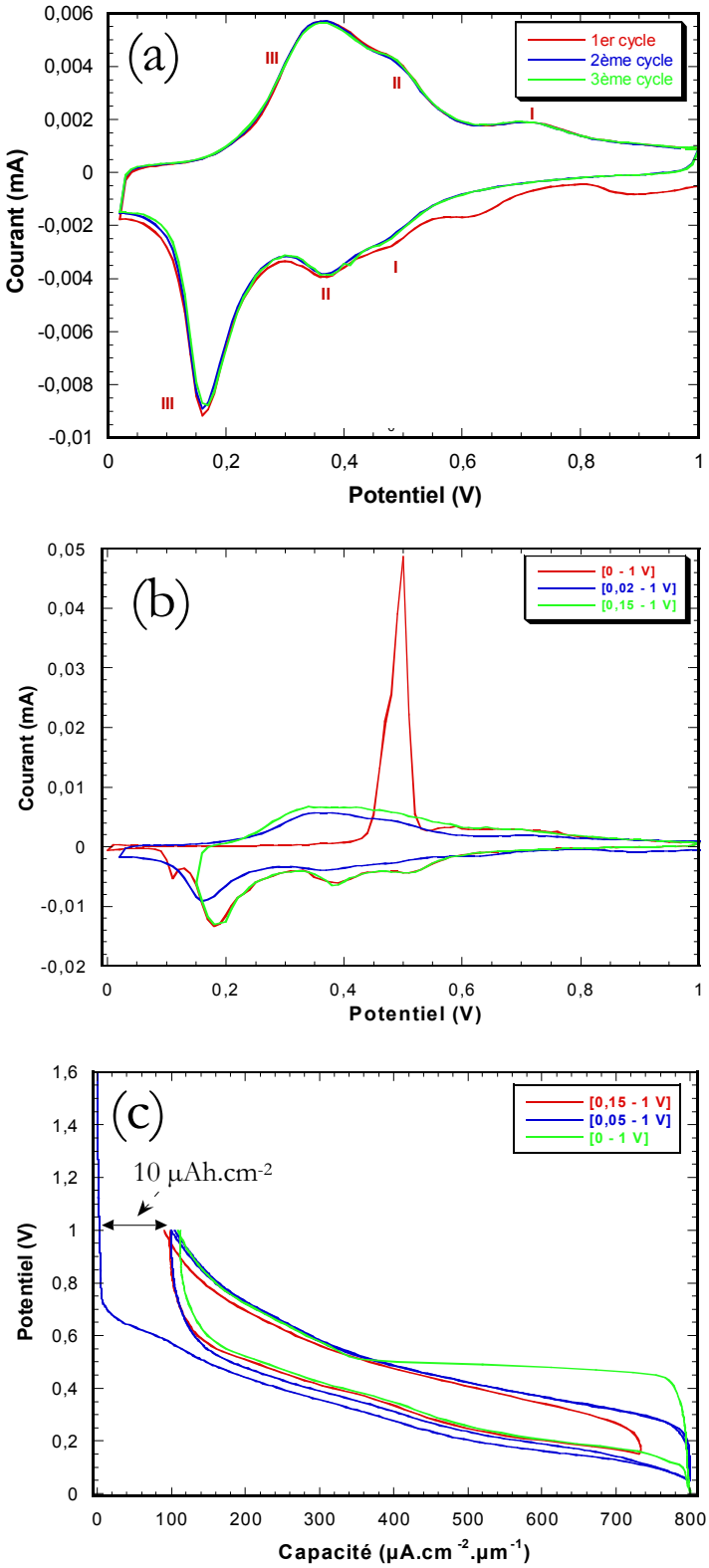

Figure III-48: Voltampérogrammes (a,b) et courbes chronopentiométriques (c) pour des films minces de germanium de 100 nm cyclés en électrolyte liquide ($LiPF_6$ 1 M dans EC:PC:DMC = 1:1:3 avec 2 % VC) dans différentes fenêtres de potentiel.

L'étape en réduction à 100 mV, attribuable à la formation de la phase cristallisée $Li_{15}Ge_4$ est similaire aux résultats reportés par l'équipe de P.Notten [16] et par B. Laforge pour les couches minces de germanium de 50 nm d'épaisseur préparées par PVD [7]. Comme on peut remarquer sur la Figure III-49, la cristallisation a lieu entre les compositions $Li_{3,5}Ge$ et $Li_{3,75}Ge$. Cela signifie qu'une petite quantité de lithium est suffisante pour déclencher la cristallisation de la phase $Li_{15}Ge_4$.

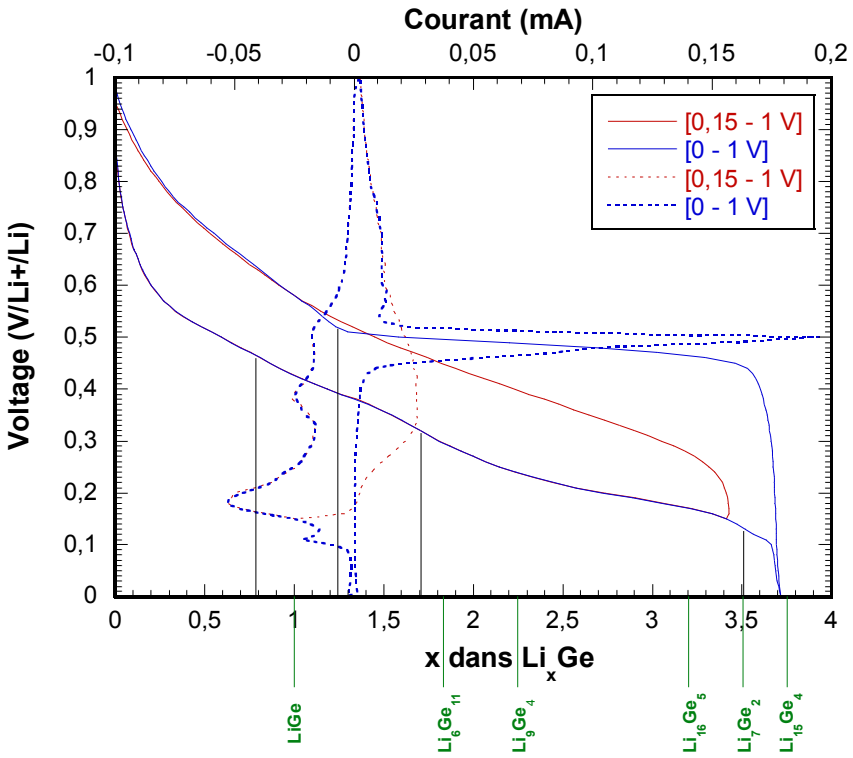

Figure III-49: Voltampérogrammes (pointillés) et courbes chronopentiométriques (trait continu) de films minces de germanium de 100 nm cyclés dans différentes fenêtres de potentiel.

3.2. Influence de la température sur le comportement électrochimique

L'influence de la température à laquelle est effectuée le cyclage a été étudiée en voltampérométrie cyclique sur un film mince de germanium de 100 nm à 25°C et 55 °C. Le test a été réalisé à une vitesse de balayage du potentiel de 5 µV/s. La borne de potentiel inférieure a été fixée à 0 V tandis que la borne supérieure a été diminuée progressivement de 1 V jusqu'à 0,42 V (Figure III-50).

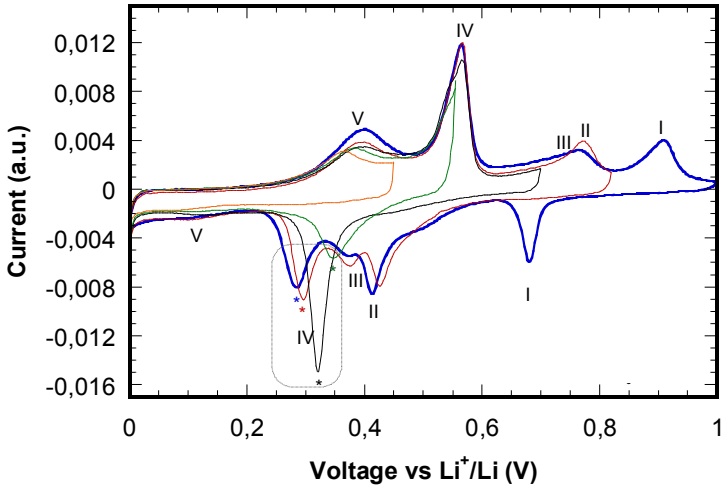

Figure III-50: Evolution du comportement en voltampérométrie cyclique à 55°C d'un film mince de germanium de 100 nm d'épaisseur préparé par pulvérisation cathodique DC.

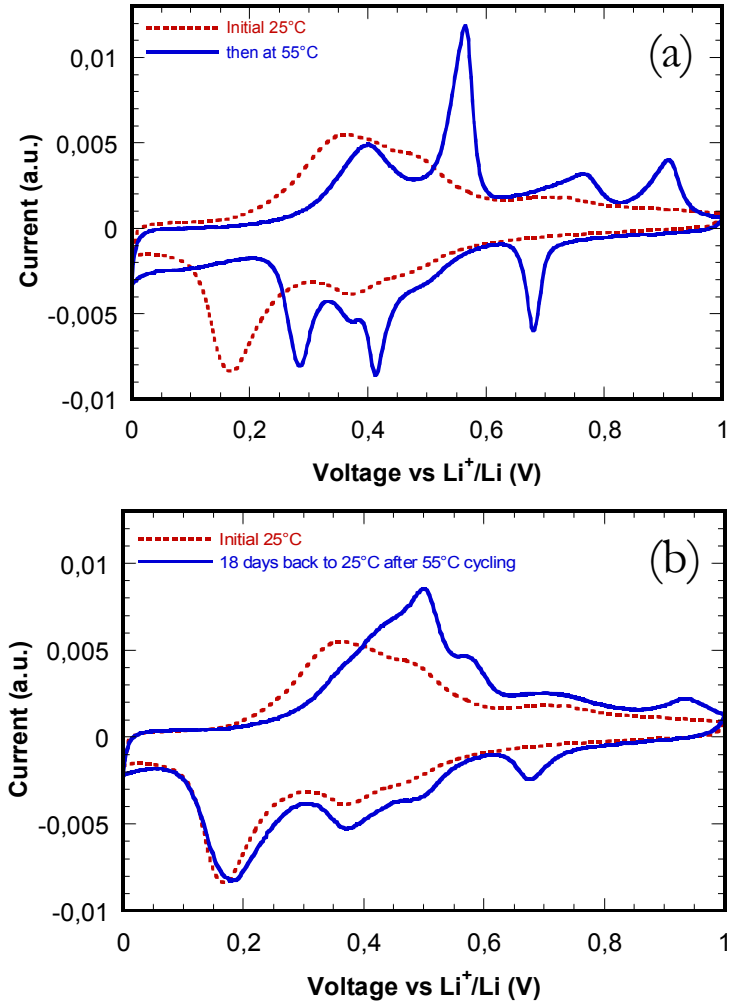

Figure III-51: L'influence de la température sur le comportement électrochimique d'un film mince de Ge de 100 nm d'épaisseur: (a) comportement à 25° et à 55°C, (b) au 18ème jour à 25°C après cyclage à 55°C comparé au comportement initial.

A 55°C, au cours de la décharge, on note l'existence de cinq contributions respectivement aux potentiels de 680 mV (I), 415 mV (I), 375 mV (III), 280 mV (IV) et 110 mV (V) qui n'ont pas été observées précédemment à température ambiante (Figure III-51.a). Parmi eux, les contributions (II) et (V) sont moins marquées tandis que les contributions (I), (II) et (IV) sont plus intenses et nettes. Au cours de la charge, on retrouve également cinq pics aux potentiels de 400 mV (IV), 560 mV (IV), 730 mV (III), 770 mV (II) et 900 mV (I). Ces pics correspondent aux processus de désinsertion du lithium des phases formées précédemment au cours de la décharge. Une évolution est observée pour l'étape IV en réduction en fonction de la borne de cyclage haute. En effet, ce pic se décale vers les potentiels bas lorsque la borne limite de charge est augmentée, ce qui est surprenant étant donnée la faible vitesse de balayage (Figure III-50).

On peut penser que la température plus élevée facilite la formation des phases Li_xGe cristallisées, ce qui se traduit par la présence des pics intenses (I), (II) et (IV). Il est intéressant de noter que lorsque le cyclage est repris à température ambiante après une séquence de cyclage à 55°C, le voltampérogramme obtenu témoigne de la persistence de la formation de phases formées précédemment à température élevée, même après trois semaines de cyclage en continu (Figure III-51.b). L'électrode de Ge semble conserver la 'mémoire' de la formation des phases lithiés à 55°C, malgré une délithiation à priori complète.

4. Etude du comportement électrochimique des couches minces $Si_{1-x}Ge_x$

Etant données les différences de comportement entre le Si et le Ge, il nous a paru intéressant d'étudier des compositions intermédiaires de type $Si_{1-x}Ge_x$. Dans un premier temps, du fait qu'une cible de composition $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ était disponible, nous avons préparé des couches minces par pulvérisation cathodique RF à partir de cette cible. Les résultats obtenus ont montré que les films dont la composition est voisine de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ présentent une meilleure tenue en cyclage que les films de silicium pur (cf. partie 1 de ce chapitre), la présence de Ge semblant permettre une meilleure accommodation des variations volumiques lors de l'insertion/désinsertion du lithium. Afin d'étudier l'influence de la composition sur les performances des électrodes $Si_{1-x}Ge_x$ et de trouver éventuellement une composition optimale nous avons choisi d'élargir la plage de composition des alliages en effectuant des dépôts par co-pulvérisation à partir de deux cibles Si et Ge. Trois compositions ont été choisies: $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ et $Si_{0,2}Ge_{0,8}$. Les études en voltampérométrie cyclique (à une vitesse de balayage de potentiel de 5 μV/s) ont été effectuées entre 0 V et 1 V sur les films minces de 100 nm. Les voltampérogrammes de ces différents films sont regroupés sur la Figures III-52 et III-53.

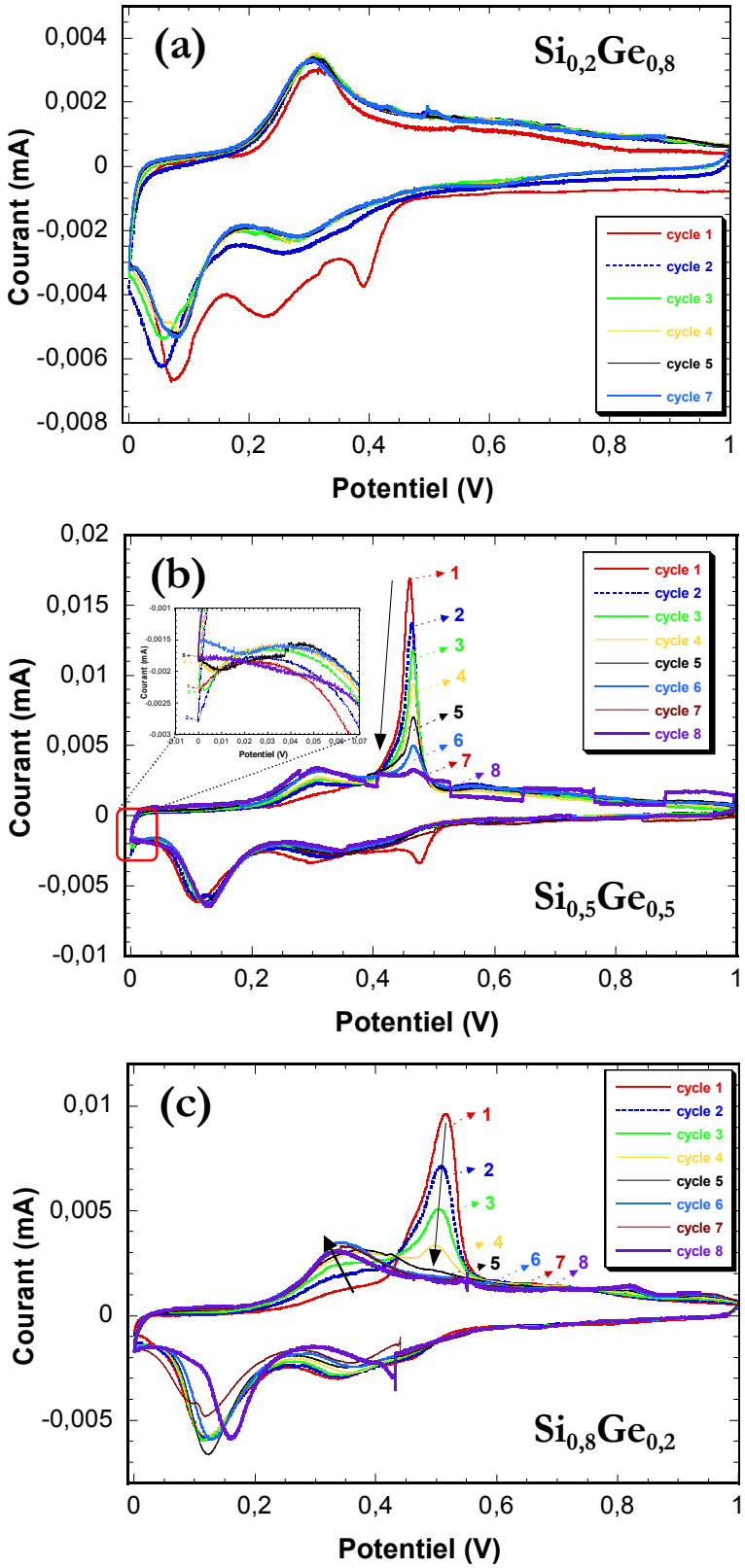

Figure III-52: Voltampérogramme des films minces $Si_{1-x}Ge_x$ de 100 nm d'épaisseur cyclé sous une vitesse de balayage de potentiel 5 µV/s entre 0 V et 1 V à 25°C dans EC:PC:DMC = 1:1:3 $LiPF_6$ 1M + 2% VC: x = 0,2 (a); 0,5 (b) et 0,8 (c).

Sur les voltampérogrammes du film $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ (Figure III-52.a), on remarque une évolution au cours des 3 premiers cycles. L'allure de courbes commence à se stabiliser au bout de trois cycles. Au cours de la décharge initiale, on note la présence de trois contributions marquées à 390, 220 et 80 mV en plus d'une contribution très peu marquée à 600 mV attribuée à la formation de la SEI. Ces contributions perdent notablement de leur intensité après le premier cycle. En comparant avec les voltampérogrammes des films de silicium et de germanium (Figure III-53), on peut attribuer les deux contributions à 220 et à 80 mV aux étapes d'insertion du lithium dans le silicium. Le pic irréversible en réduction à 390 mV pourrait être attribué à la réduction de $Si_xGe_yO_z$.

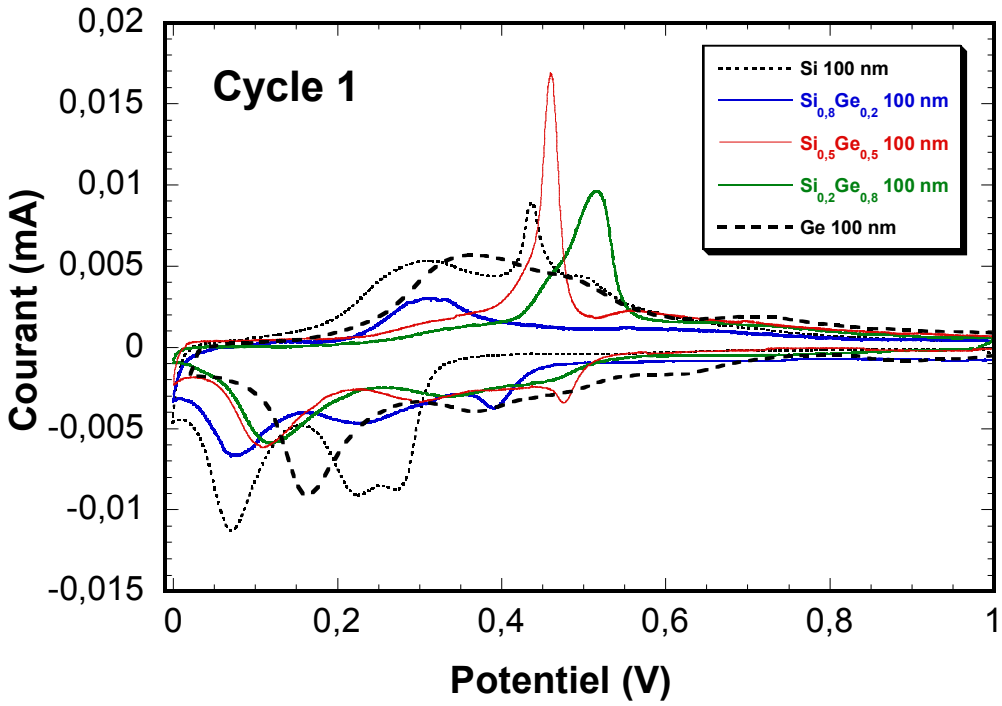

Figure III-53: Influence de la composition sur le comportment électrochimique des films $Si_{1-x}Ge_x$.de 100 d'épaisseur au cours du 1er cycle (5 µV/s - [0 V – 1 V], 25°C EC:PC:DMC 1:1:3 $LiPF_6$ 1M + 2% VC).

En charge, on note l'absence des pics correspondant aux réactions de désinsertion du lithium dans le germanium et la contribution à 500 mV comme pour le silicium. Il reste seulement la présence d'un pic à 300 mV qui correspondrait à l'étape de désinsertion du lithium dans le silicium (Figure III-52.a). Il est à noter que l'allure des courbes est stable au cours des cycles sans présence du pic intense caractéristique de la formation de la phase cristallisée à bas potentiel en fin de décharge.

La diminution en intensité des pics au cours de la première décharge du film $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ correspond à une capacité irréversible de 53 $\mu Ah.cm^{-2}$ (Figure III-54).

Pour le film mince $Si_{0,5}Ge_{0,5}$, on retrouve au cours de la première décharge une contribution à 475 mV qui n'est plus visible aux cycles suivants (Figure III-52.b) et qui a été observée pour le germanium pur. Par ailleurs, dès le premier cycle on voit l'apparition d'un pic peu intense en fin de décharge caractéristique de la formation d'une phase cristallisée $Li_{15}(Si_{1-x}Ge_x)_4$. Ce pic peu intense induit l'apparition du pic intense à 460 mV en charge. De manière surprenante, nous observons que l'intensité de ce pic intense diminue progressivement aux cycles suivants au profit d'un pic large à 305 mV. Après 8 cycles, l'allure des courbes se stabilise sans la présence de ce pic intense. La perte en intensité de ce pic correspond à la disparition du pic peu intense en fin de décharge. Cependant malgré une modification importante du comportement en charge, l'allure des courbes en décharge reste identique au cours des cycles et la capacité réversible est toujours stable à 530 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ (Figure III-54).

Sur les voltampérogrammes du film $Si_{0,2}Ge_{0,8}$ (Figure III-52.c), les mêmes phénomènes apparaissent au cours des cycles que sur les films de $Si_{0,5}Ge_{0,5}$. On voit en charge la diminution en intensité du pic intense à 515 mV au profit d'un pic plus large à 340 mV et d'un pic peu intense à 820 mV. Par ailleurs, on retrouve trois pics en réduction à des potentiels assez proches de ceux observés pour le germanium pur (Tableau III-4)

Tableau III-4: Récapitulatif des contributions en oxydation et en réduction au cours du cyclage des films $Si_{1-x}Ge_x$.

V vs Li^+/Li	Pics en oxydation	Pics en réduction
Si	280 mV, 230 mV, 80 mV	300 mV, 440 mV, 485 mV
$Si_{0,8}Ge_{0,2}$	390 mV, 220 mV, 80 mV	300 mV
$Si_{0,5}Ge_{0,5}$	475 mV, 300 mV, 110 mV	300 mV, **460 mV**, 560 mV
$Si_{0,2}Ge_{0,8}$	460 mV, 370 mV,125 mV	340 mV, **515 mV**, 820 mV
Ge	475 mV, 375 mV, 175 mV	375 mV, 475 mV, 700 mV

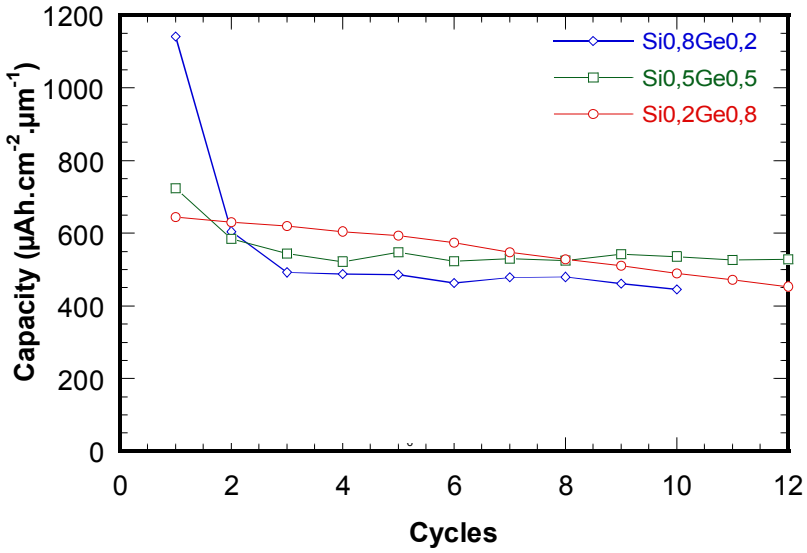

Figure III-54: Evolution de la capacité des films $Si_{1-x}Ge_x$ de 100 nm épaisseur correspondante aux voltampérrogrammes représentés sur la Figure III-52.

La Figure III-54 représente l'évolution de la capacité correspondant aux voltampérrogrammes représentés sur la Figure III-52. Il est à noter que la perte de capacité irréversible initiale est la plus importante pour les électrodes plus les riches en Si. Il semblerait que la capacité réversible soit légèrement plus élevée pour les couches minces les plus riches en Ge. Par ailleurs, la présence d'une teneur plus importante en Ge semble favoriser la cristallisation de la phase $Li_{15}(Si_{1-x}Ge_x)_4$, même si ce phénomène ne perdure pas au cours des cycles.

5. Etude du comportement électrochimique des couches minces $Si_{1-x}Mo_x$

Afin de limiter la cristallisation, un métal non alliable avec le lithium (dans ce cas le molybdène a été choisi) est dispersé dans la matrice de silicium. Les films minces de type $Si_{1-x}Mo_x$ avec $x \leq 0,08$ ont été préparés par co-pulvérisation à partir de deux cibles de silicium et de molybdène.

La Figure III-55 représentant les diffractogrammes des différents films de $Si_{1-x}Mo_x$ nous montre que les films de silicium-molybdène sont très mal cristallisés. Pour le film de $Si_{0,92}Mo_{0,08}$, nous observons l'apparition d'une bosse supplémentaire vers 44° qui semble s'additionner à la bosse vers 52° caractéristique du Si. Ce résultat semble en bon accord avec le fait que dans le diagramme de phase, il n'existe pas de solution solide.

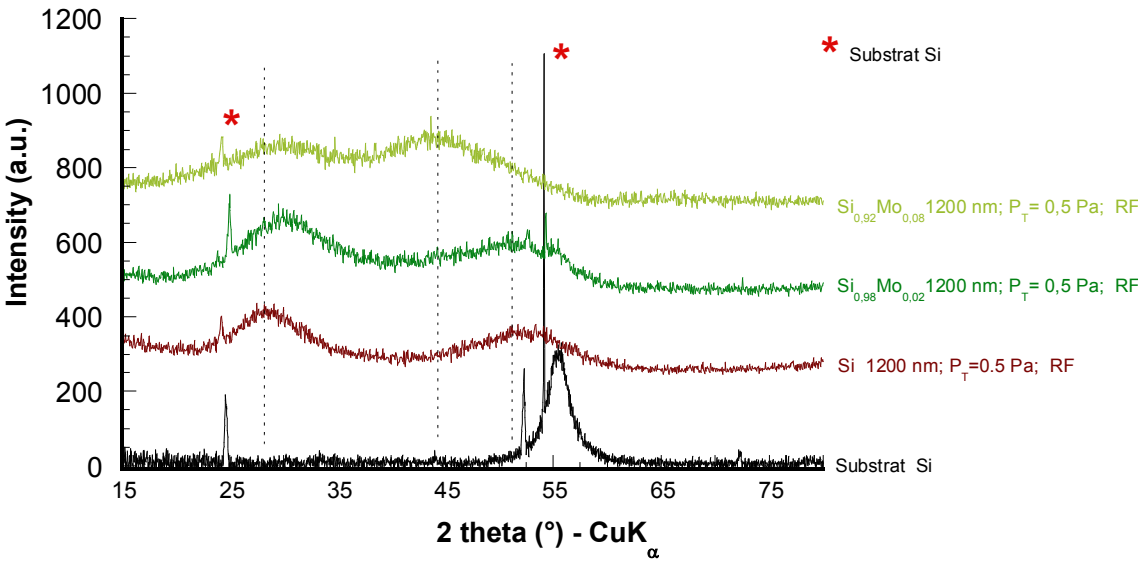

Figure III-55: Diagrammes de rayons X de films de $Si_{1-x}Mo_x$ (x=0,02 et 0,08) en comparaison avec un film de silicium et le substrat silicium.

Des tests en voltammétrie cyclique ont été effectués à une vitesse de balayage de 5 µV/s sur les couches minces de silicium-molybdène. Les trois premiers cycles sont réalisés dans la gamme de potentiel [0,05 V – 1 V] puis les cycles suivants entre [0 V – 1 V] afin d'essayer de provoquer la cristallisation. Les voltampérogrammes des films ayant des teneurs de 2 % et de 8 % atomique en Mo sont représentés sur la Figure III-56. Pour les deux voltampérogrammes, on retrouve les mêmes contributions que pour les films de silicium. Il s'agit, en 1ère décharge, des contributions à 320, 235 et 60 mV dont la première contribution est attribuée à la réduction de l'oxyde de surface. L'allure des courbes commence à se stabiliser aux cours des cycles suivants. En charge, deux étapes de désinsertion du lithium sont visibles à 300 et 500 mV. Cependant la contribution à 500 mV est beaucoup moins marquée que pour le silicium (Figure III-57).

La Figure III-57 représentant les voltampérogrammes des films minces $Si_{1-x}Mo_x$ en comparaison avec un film de silicium de même épaisseur au cours du 10ème cycle montre que la présence de Mo semble modifier le comportement électrochimique des films. Alors que la phase cristalline $Li_{15}Si_4$ est formée au cours du 10ème cycle caractérisée par un pic d'amorphisation intense lors de l'oxydation 450 mV pour l'électrode de silicium pur, aucun pic remarquable n'est observé pour les électrodes $Si_{1-x}Mo_x$ même pour une faible teneur en Mo (x = 0,02). Ainsi la présence de Mo semble éviter la cristallisation de la phase $Li_{15}Si_4$, comme escompté.

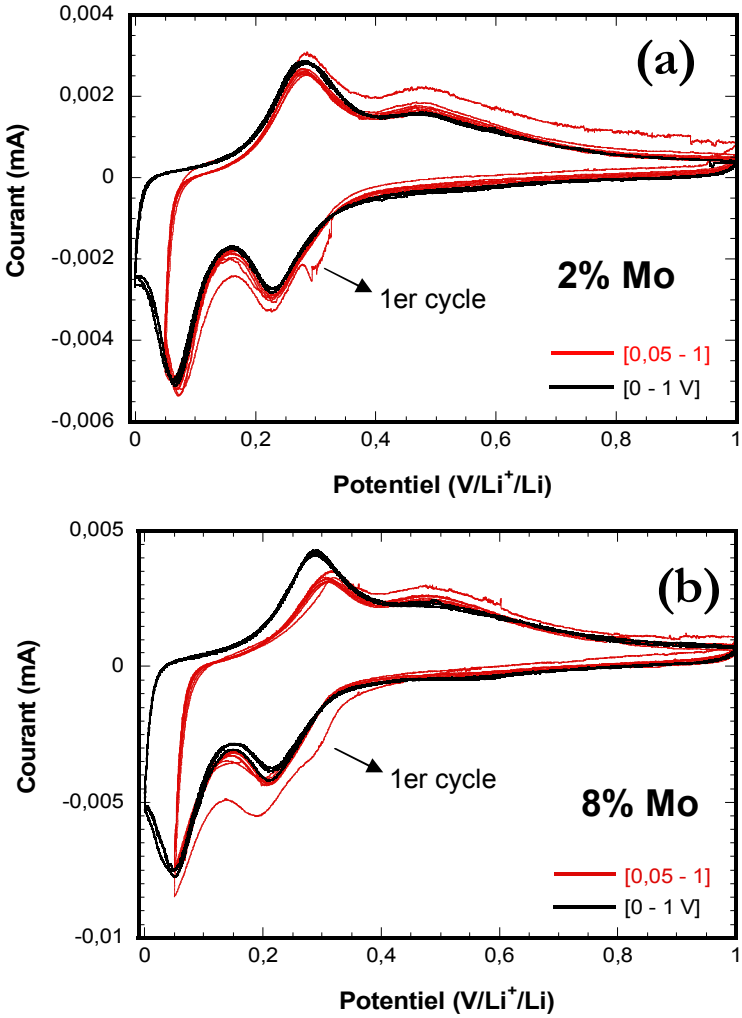

Figure III-56: Voltampérogrammes de films minces de $Si_{1-x}Mo_x$ 100 nm à différentes bornes basses de potentiel: (a) x = 0,02; (b) = 0,08 (EC:PC:DMC 1:1:3 $LiPF_6$ 1M avec 2 % VC, 5 µV/s).

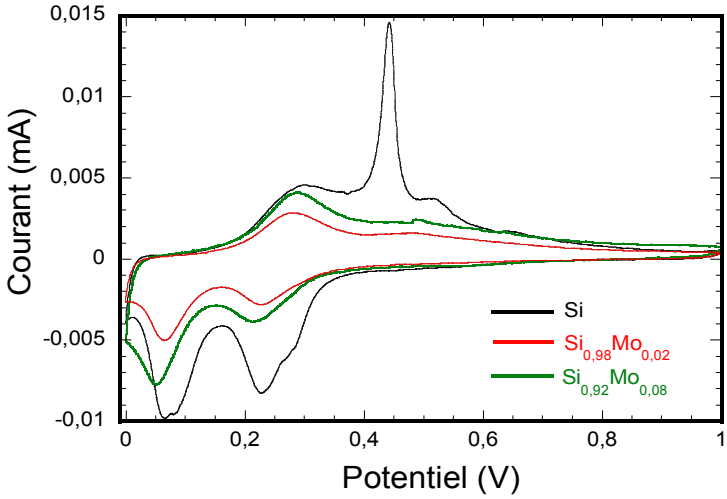

Figure III-57: Voltampérogrammes de films minces de $Si_{1-x}Mo_x$ 100 nm en comparaison avec un film de silicium 100 nm au cours du 10ème cycle.

6. Protection de l'électrode par un dépôt de LiPONB de 200 nm

Dans le but d'éviter ou de réduire la formation de la couche d'interphase formée à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte liquide, nous avons déposé une couche de protection de 200 nm de LiPONB sur des films de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$. La Figure III-58 présente le comportement en voltampérométrie cyclique en électrolyte liquide d'une telle électrode au cours des trois premiers cycles. Au cours du premier cycle, l'insertion du lithium dans l'électrode $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ semble impossible, cela se traduit par l'absence de contributions en décharge. De même en charge, aucune contribution habituelle n'est visible sauf la présence d'un petit pic à 900 mV. Ce pic qui n'est plus visible aux cycles suivants témoigne sans doute de l'insertion d'une faible quantité de lithium dans le silicium lors du dépôt de LiPONB.

Au cours du deuxième cycle, aucun pic habituel n'est observé mais on note une évolution légère en fin de décharge. En charge, on voit l'apparition de trois contributions peu marquées à 450, 550 et 650 mV caractéristiques des étapes de désinsertion du lithium déjà observées pour les films de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ sans LiPONB.

Au cours du troisième cycle, on note une évolution brutale de l'allure du voltampérogramme. En décharge, on retrouve les mêmes pics d'insertion du lithium habituels à 400, 255 et 70 mV. En charge, en plus des pics à 550 et 650 mV, on note la présence du pic intense à 450 mV caractéristique de l'amorphisation de la phase cristalline $Li_{15}(Si_{1-x}Ge_x)_4$. L'allure des courbes reste stable aux cycles suivants.

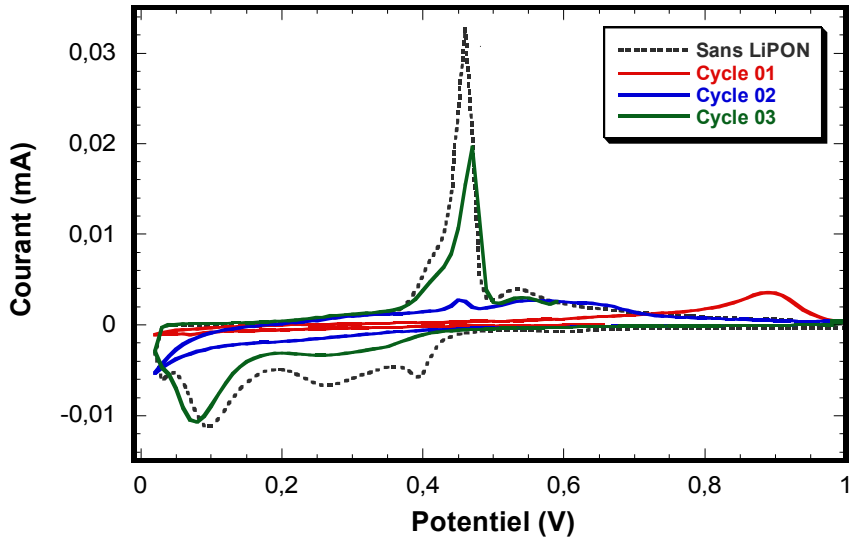

Figure III-58: Comportement d'un film mince $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ de 100 nm sans et avec une couche de protection de 200 nm au cours des 3 premiers cycles effectué dans EC:PC:DMC 1:1:3 $LiPF_6$ 1M avec 2 % VC sous une vitesse de balayage de potentiel de 5 µV/s entre 0,05 V et 1 V.

Le fait que le lithium ne peut s'insérer dans l'électrode $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ au cours des deux premiers cycles témoigne vraisemblement de la présence d'une couche d'interphase entre le film $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ et le LiPONB créée lors du dépôt du LiPONB, et éventuellement de la carbonatation de la surface du LiPON. L'empilement LiPON/interphase(s) doit subir au préalable une activation électrochimique afin de permettre un transfert des ions Li^+ dans l'électrode. Elle induit une polarisation supplémentaire qui se traduit par une valeur de capacité délivrée légèrement inférieure à celle obtenue pour l'électrode sans LiPONB (Figure III-59). Selon Baggetto et al. [49], l'épaisseur de cette couche d'interphase serait de l'ordre 50 nm.

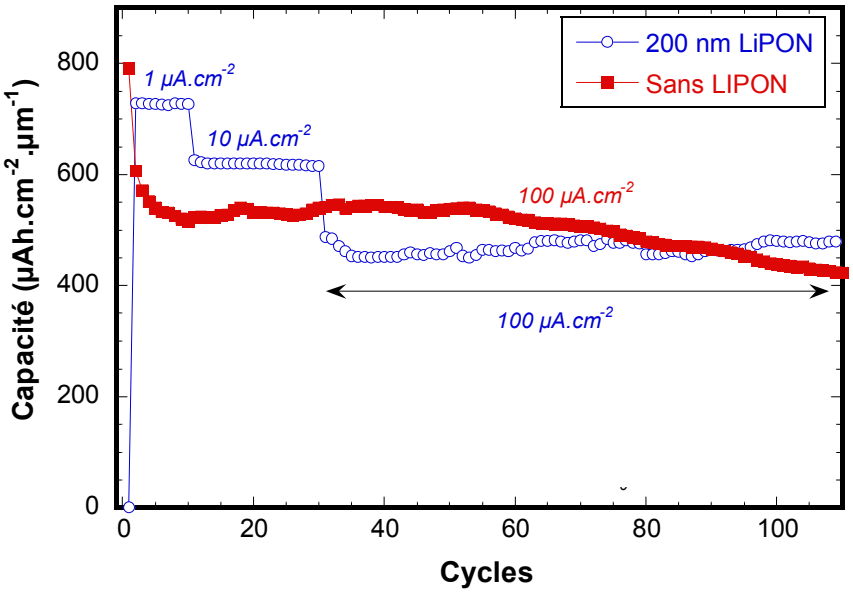

Figure III-59: Evolution de la capacité des films minces $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ de 100 nm avec et sans couche de protection de 200 nm LiPONB sous des différentes densités de courant.

Les performances électrochimiques de ces films sans et avec LiPONB en cyclage longue durée sont regroupées sur la Figure III-59. Pour les films avec une protection de 200 nm de LiPONB, la densité de courant a été choisie à 100 $\mu A.cm^{-2}$ pour être comparable avec les films sans LiPONB. Etant donné qu'aucune capacité n'a pu être échangée à cette densité de courant au cours des premiers cycles, une densité de courant beaucoup plus faible de 1 $\mu A.cm^{-2}$ a été appliquée. Le film présente une capacité stable égale à 730 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$. Sous une densité de courant de 10 $\mu A.cm^{-2}$ il présente une bonne cyclabilité mais possède une capacité un peu plus faible de 625 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$. Ensuite, l'électrode a été cyclée de nouveau sous une densité de courant de 100 $\mu A.cm^{-2}$. Ces résultats confirment bien l'activation électrochimique nécessaire avant d'atteindre un régime de fonctionnement normal. Si nous comparons avec le film sans LiPONB, nous

observons que le film avec une couche de protection de 200 nm de LiPONB présente une cyclabilité améliorée par rapport à celle du film sans LiPONB. En effet, cette dernière conserve 97 % de sa capacité réversible initiale (soit une capacité égale à 475 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ ou une perte de 0,163 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$/cycle) au bout de 110 cycles. A titre de comparaison, la même couche sans LiPONB présente une perte de capacité de 1,69 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$/cycle, soit dix fois plus rapide. Il serait intéressant d'étudier ces films dans une configuration tout solide de type : Si(Ge)/LiPONB/Li.

Ainsi, après une étape d'initiation électrochimique sur quelques dizaines de cycles, nous observons une excellente tenue en cyclage pour l'électrode recouverte par une fine couche de LiPONB montrant que ce dernier assure une bonne protection de cette dernière vis-à-vis de l'électrolyte liquide.

7. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons mené une étude préliminaire en vue d'optimiser les conditions de dépôt conduisant aux meilleures performances électrochimiques. Parmi les différents paramètres étudiés (pression totale, puissance, mode de dépôt), seule la pression totale a une forte influence sur la morphologie des couches minces. Ainsi, il est préférable de préparer les dépôts à basse pression totale (typiquement 0,5 Pa) pour avoir des couches denses qui conduisent à une meilleure tenue en cyclage. Par ailleurs, quelles que soient les conditions de dépôt et la composition, toutes les couches minces préparées dans cette étude sont mal cristallisées ; seules deux larges bosses sont observées sur le diagramme de diffraction X.

Les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues avec les films les plus minces (typiquement 100 nm) et l'électrolyte contenant du carbonate de vinylène comme additif. Ainsi, la formation contrôlée d'une couche de passivation à la surface de l'électrode semble empêcher la pénétration de l'électrolyte et la création de fissures au sein de l'électrode, et ainsi améliorer la tenue en cyclage. Un effet protecteur équivalent a par ailleurs été observé avec le dépôt d'une fine couche de LiPONB de 200 nm à la surface de l'électrode (dans ce cas, une étape d'activation est nécessaire pour permettre un cyclage normal). Nous avons également constaté une forte influence de la composition de l'électrode sur la tenue en cyclage. Les couches minces de Ge pur présentent les meilleures performances électrochimiques.

Dans un second temps, nous avons mené une étude électrochimique approfondie sur les électrodes $Si_{1-x}Ge_x$ optimisées. Ainsi, le comportement de ces films a été étudié par voltammétrie cyclique afin d'identifier les différentes étapes d'oxydation et de réduction.

Les voltamogrammes sont similaires pour Si et Ge avec un décalage de 100 à 200 mV vers les plus hauts potentiels pour le Ge. Une perte de capacité est systématiquement observée au premier cycle, attribuée d'une part à la dégradation de l'électrolyte liquide et la formation d'une couche passivante (SEI) et d'autre part à la réduction de l'oxyde de surface. Elle vaut 10 $\mu A.cm^{-2}$ pour Ge et 18 $\mu Ah.cm^{-2}$ pour Si. Lorsque le cyclage est effectué avec une borne basse proche de 0 V, un pic de réduction supplémentaire est observé vers 17 mV pour Si et 120 mV pour Ge, correspondant à la formation de la phase cristallisée métastable $Li_{15}M_4$ (M=Si, Ge). Un pic intense correspondant à la destruction de cette phase cristallisée est observé en oxydation.

Cependant, cette phase cristallisée n'est jamais obtenue au premier cycle même sous une faible densité de courant, et les conditions précises de son obtention ne sont pas parfaitement définies. Elle semble se former à bas potentiel selon un processus lent de germination-croissance, qui est facilité à 55 °C. Par ailleurs, contrairement aux conclusions de la littérature, la formation de cette phase cristallisée n'entraine pas de perte de capacité. Les étapes de réduction s'effectuant à plus haut potentiel pour Ge, la cristallisation semble être plus aisée pour les couches présentant une teneur en Ge importante. Pour le Si, la surtension observée pour la réalisation à température ambiante de cette étape ultime d'insertion et son évolution en cours de cyclage, le tout dans un domaine de tension de quelques dizaines de millivolts, peuvent expliquer l'obtention quelque peu aléatoire de cette phase cristallisée même à 0 $V/Li^+/Li$. En revanche, la formation de la phase cristallisée n'a jamais été observée pour les couches de $Si_{1-x}Mo_x$ même lorsqu'elles comportent une faible quantité de Mo.

Une étude préliminaire de la structure locale et de la couche d'interphase a été menée par spectroscopie XPS et par microscopie électronique à transmission. Ces deux techniques ont clairement mis en évidence la présence d'une couche d'interphase relativement épaisse constituée majoritairement de Li_2CO_3 sur la surface de l'électrode de Si. A partir de l'analyse des pics de cœur Si2p, il n'a pas été possible de différencier les différents alliages susceptibles de se former, ce qui est peu surprenant. En revanche, la microscopie électronique à transmission a montré que le matériau obtenu en fin de charge après une décharge à 0 V est nanocristallisé et non amorphe comme cela pouvait être prévisible.

Références

[1]. J.A. Thornton. **Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings**. *Journal of Vacuum Science and Technology*. (11), p.666 (1974)

[2]. R. Messier, A. Giri, and R. Roy. **Revised structure zone model for thin film physical structure**. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. (2), p.500 (1984)

[3]. D.L. Williamson. **Medium-Range Order in a-Si:H Below and Above the Onset of Microcrystallinity**. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 557, p. 251 (1999)

[4]. S. Guha et al. **Structural, defect, and device behavior of hydrogenated amorphous Si near and above the onset of microcrystallinity**. *Appl. Phys. Lett.* (74) (13), p.1860-1862 (1999)

[5]. M. Birkholz, **Thin film analysis by x-ray scattering**. 2006: Wiley-VCH.

[6]. P. Scherrer. **Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen**. *Math. Phys. Klasse 1918*, p.98 (1918)

[7]. B. Laforge, **Etude et développement de couches minces de germanium pour une utilisation comme électrode négative dans des microaccumulateurs Li-ion**, Thèse, Ecole des mines de Nancy, (2006)

[8]. A. Gies et al. **Effect of total gas and oxygen partial pressure during deposition on the properties of sputtered V2O5 thin films**. *Solid State Ionics*. (176) (17-18), p.1627-1634 (2005)

[9]. T. Brousse et al. **Thin-Film Crystalline SnO_2-Lithium Electrodes**. *J. Electrochem. Soc.* (145) (1), p.1-4 (1998)

[10]. L. Beaulieu et al. **Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (4), p.A137 (2001)

[11]. L. Beaulieu et al. **The electrochemical reaction of Li with amorphous Si-Sn alloys**. *J. Electrochem. Soc.* (150), p.A149 (2003)

[12]. L. Beaulieu et al. **Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by In Situ AFM**. *J. Electrochem. Soc.* (150), p.A1457 (2003)

[13]. L. Beaulieu et al. **The Electrochemical Reaction of Lithium with Tin Studied By In Situ AFM**. *J. Electrochem. Soc.* (150), p.A419 (2003)

[14]. J. Maranchi, A. Hepp, and P. Kumta. **High capacity, reversible silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (6), p.A198 (2003)

[15]. B. Laforge et al. **Study of Germanium as Electrode in Thin-Film Battery**. *J. Electrochem. Soc.* (155), p.A181 (2008)

[16]. L. Baggetto and P. Notten. **Lithium-Ion (De) Insertion Reaction of Germanium Thin-Film Electrodes: An Electrochemical and In Situ XRD Study**. *J. Electrochem. Soc.* (156), p.A169 (2009)

[17]. B. Fuchsbichler et al. **Germanium for High Capacity Lithium Ion Battery Anodes**. *ECS Meeting Abstracts.* (802) (12), p.1227-1227 (2008)

[18]. M. Wachtler, J. Besenhard, and M. Winter. **Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells**. *J. Power Sources.* (94) (2), p.189-193 (2001)

[19]. M. He, A. Evans, and J. Hutchinson. **The ratcheting of compressed thermally grown thin films on ductile substrates**. *Acta Mater.* (48) (10), p.2593-2601 (2000)

[20]. K. Yoshimura et al. **Evaluation of the Li insertion/extraction reaction rate at a vacuum-deposited silicon film anode**. *J. Power Sources.* (146) (1-2), p.445-447 (2005)

[21]. R. Huggins. **Lithium alloy negative electrodes**. *J. Power Sources.* (81), p.13-19 (1999)

[22]. R. Huggins, **Advanced Batteries**. 2009: Springer.

[23]. E. Peled. **The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model**. *J. Electrochem. Soc.* (126), p.2047 (1979)

[24]. L. Chen et al. **Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries**. *J. Power Sources.* (174) (2), p.538-543 (2007)

[25]. S.W. Song and S.W. Baek. **Silane-derived SEI stabilization on thin-film electrodes of nanocrystalline Si for Lithium batteries**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (12) (2) (2009)

[26]. Y. Ryu et al. **Electrochemical Behaviors of Silicon Electrode in Lithium Salt Solution Containing Alkoxy Silane Additives**. *J. Electrochem. Soc.* (155), p.A583 (2008)

[27]. M. Broussely et al. **Main aging mechanisms in Li ion batteries**. *J. Power Sources.* (146) (1-2), p.90-96 (2005)

[28]. J. Li et al. **The interaction between SnO anode and electrolytes**. *J. Power Sources*. (81), p.346-351 (1999)

[29]. F. Kong et al. **In situ studies of SEI formation**. *J. Power Sources*. (97), p.58-66 (2001)

[30]. R. Fong, U. von Sacken, and J.R. Dahn. **Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells**. *J. Electrochem. Soc.* (137) (7), p.2009-2013 (1990)

[31]. O. Chusid and E. ELY. **Electrochemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium battery electrolyte systems**. *J. Power Sources*. (43) (1), p.47-64 (1993)

[32]. R. Yazami. **Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite–lithium electrode**. *Electrochim. Acta*. (45) (1-2), p.87-97 (1999)

[33]. H. Li, X. Huang, and L. Chen. **Direct imaging of the passivating film and microstructure of nanometer-scale SnO anodes in lithium rechargeable batteries**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (1), p.241 (1998)

[34]. X. Wu et al. **Ag-enhanced SEI formation on Si particles for lithium batteries**. *Electrochem. Commun.* (5) (11), p.935-939 (2003)

[35]. J. Graetz et al. **Nanocrystalline and Thin Film Germanium Electrodes with High Lithium Capacity and High Rate Capabilities**. *J. Electrochem. Soc.* (151), p.A698 (2004)

[36]. S. Yoon, C. Park, and H. Sohn. **Electrochemical Characterization of Germanium and Carbon-Coated Germanium Composite Anode for Lithium-Ion Batteries**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (11), p.A42 (2008)

[37]. C. Fuller and J. Severiens. **Mobility of Impurity Ions in Germanium and Silicon**. *Physical Review*. (96) (1), p.21--24 (1954)

[38]. H. Lee et al. **Synthesis and Optimization of Nanoparticle Ge Confined in a Carbon Matrix for Lithium Battery Anode Material**. *J. Electrochem. Soc.* (154) (4), p.A343-A346 (2007)

[39]. J. Graetz et al. **Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (6), p.A194 (2003)

[40]. T. Kim, S. Park, and S.M. Oh. **Solid-state NMR and electrochemical dilatometry study on Li+ uptake/extraction mechanism in SiO electrode**. *J. Electrochem. Soc.* (154) (12), p.A1112-A1117 (2007)

[41]. M.N. Obrovac and L. Christensen. **Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction**. *Electrochem. Solid-State Lett.* (7) (5), p.A93-A96 (2004)

[42]. M.N. Obrovac and L.J. Krause. **Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder**. *J. Electrochem. Soc.* (154) (2), p.A103-A108 (2007)

[43]. T.D. Hatchard and J.R. Dahn. **In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon**. *J. Electrochem. Soc.* (151) (6), p.A838-A842 (2004)

[44]. B. Key et al. **Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries**. *J. Am. Chem. Soc.* (131) (26), p.9239-9249 (2009)

[45]. J. Dahn and J. Li. **An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si**. *J. Electrochem. Soc.* (154), p.A156 (2007)

[46]. Y. Kubota et al. **Electronic structure of LiSi**. *J. Alloys Compd.* (458) (1-2), p.151-157 (2008)

[47]. L.H. Mendoza-Huizar, J. Robles, and M. Palomar-Pardave. **Theoretical and Experimental Study of Cobalt Nucleation and Growth onto Gold Substrate with Different Crystallinity**. *J. Electrochem. Soc.* (152) (5), p.C265-C271 (2005)

[48]. P. Balbuena and Y. Wang, **Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase**. 2004: Imperial College Pr.

[49]. L. Baggetto, R.A.H. Niessen, and P.H.L. Notten. **On the activation and charge transfer kinetics of evaporated silicon electrode/electrolyte interfaces**. *Electrochim. Acta.* (54) (24), p.5937-5941 (2009)

Chapitre IV

Intégration des couches minces dans une microbatterie au lithium.

Ce dernier chapitre décrit les travaux relatifs à l'intégration de films minces $Si_{1-x}Ge_x$ et $Si_{1-x}Mo_x$ présentant différentes compositions dans des microbatteries lithium-ion et la vérification que le remplacement du lithium métallique par du Si permet de satisfaire aux conditions de solder-reflow, ces deux points étant les objectifs principaux du point de vue de l'application. Dans un premier temps, afin de comparer les performances de nos films en système tout solide avec celles obtenues en électrolyte liquide, nous avons choisi d'étudier les systèmes tout solide suivants: électrode de $Si_{1-x}Ge_x$/LiPONB/Li.

Les films de $Si_{1-x}Ge_x$ ont été préparés dans les conditions optimisées décrites au chapitre III afin d'avoir des couches minces denses présentant un état de surface relativement lisse et permettant d'assurer une bonne qualité de l'interface avec l'électrolyte, ce qui est primordial dans un système tout solide.

Les différentes étapes mises en œuvre pour préparer les systèmes tout solide seront décrites dans une première partie. Ensuite, seront présentés les résultats des caractérisations électrochimiques relatifs aux systèmes suivants: Si/LiPONB/Li, Ge/LiPONB/Li, $Si_{1-x}Ge_x$/LiPONB/Li, ainsi que ceux relatifs à certains systèmes incluant des électrodes nanostructurées. Une comparaison systématique du comportement en électrolyte liquide et en électrolyte solide sera menée. Finalement, nous présenterons les performances obtenues avec les couches minces de Si en termes de compatibilité avec le solder-reflow, et de comportement en microbatterie Li-ion.

1. Elaboration des systèmes tout solide

Le bâti utilisé pour l'élaboration des systèmes tout solide est celui de l'ALCATEL SCM 600 que nous avons présenté dans le chapitre II (Figure II-5). Il présente l'avantage d'être connecté à une boîte à gants grâce à un sas de chargement horizontal, ce qui est primordial du fait que certaines couches de l'empilement sont sensibles à l'air (lithium, LiPONB). Pour conserver une atmosphère totalement inerte, de l'argon (99,995%) est introduit en surpression et un système de circulation et de purification de l'atmosphère équipe la boîte à gants. Les teneurs en oxygène et en eau sont inférieures à 3 ppm. Grâce à ce dispositif, il est possible de réaliser les différentes étapes d'élaboration des systèmes tout solide en évitant toute pollution des films minces. Le tableau ci-dessous rend compte de manière synthétique des conditions d'élaboration des différents films minces de l'empilement tout solide :

Tableau IV-1: Conditions d'élaboration des couches minces

Couche	Epaisseur nominale (µm)	Procédé d'élaboration
Wafer Si	500	
SiO_2	0,080	Oxydation thermique du substrat
SiNx	0,160	Dépôt PECVD à partir de SiH_4
W	0,250	Dépôt PVD
Cible W - P=2.8 W.cm^{-2} – 9·10^{-3} mbar – 58 sccm Ar - Sans chauffage du substrat Vitesse de dépôt 25nm.min^{-1}. Passage à l'atmosphère après dépôt		
LiPONB	1,400	Dépôt PVD réactif en mode RF
Cible (95% Li_3PO_4+5%$LiBO_2$) – $P_{incidente}$ =2.0 W.cm^{-2} – N_2 80 sccm – Bias - Sans chauffage du substrat. - Vitesse de dépôt 5 nm.min^{-1} - Vide limite initial 0,8 à 5.10^{-6} Pa. Prépulvérisation de 20 min dans les conditions nominales de dépôt. Manipulation du substrat en boite à gants sous argon avant et après dépôt.		
Li	3,000	Evaporation thermique
'SiOC'		Dépôt PECVD
Parylène C	5,000	Dépôt CVD
Précurseur de Parylène C (Specialty Coating Service) – 30-40 mbar – Température ambiante Vitesse de dépôt 33 nm.min^{-1}.		
Ti	0,250	Dépôt PVD

Dans un premier temps, le dépôt des couches actives Si_xGe_{1-x} a été réalisés au centre de ressources couches minces de l'ICMCB sur des wafers de silicium monocristallin de 4 pouces recouverts au préalable par une couche de 80 nm de SiO_2 et 160 nm de Si_3N_4 afin d'éviter respectivement tout court-circuit et toute diffusion du lithium dans le substrat et d'un niveau collecteur de courant en tungstène. Le dépôt de Si_xGe_{1-x} se fait au travers d'un masque et permet au final de préparer une douzaine de microbatteries dont les surfaces actives sont respectivement de 21 mm², 0,94 cm² et 1,87 cm² (Figure IV-1).

Du fait de l'inhomogénéité de l'épaisseur des couches obtenues en fonction de leur position géographique sur le wafer, il est difficile de déterminer l'épaisseur réelle de chaque microbatterie se trouvant à différents endroits. Ceci explique que quelques écarts en termes de capacités volumiques peuvent être observés entre différentes microbatteries dans tout ce qui suit.

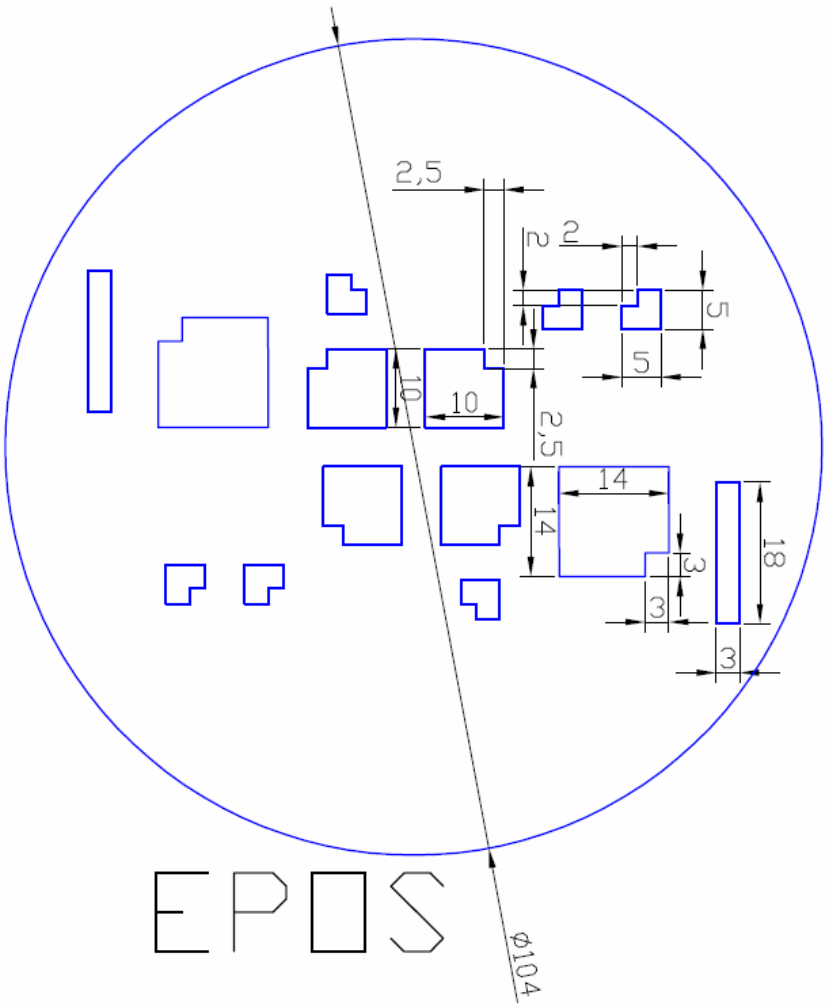

Figure IV-1: Schéma et taille des microbatterie préparées sur un wafer de Si de 4 pouces (niveau électrode positive).

Par la suite, les microbatteries fonctionnelles ont été finalisées par le dépôt des couches supérieures de l'empilement (LiPONB/Li/encapsulation) au CEA. Le bâti de dépôt utilisé comporte plusieurs porte-cibles (3 au total) ainsi qu'un creuset d'évaporation pour le dépôt du lithium (Figures II-4 et II-6). Pour la réalisation de l'empilement complet, un masque mécanique spécifique est utilisé à chaque étape de dépôt.

1.1. Elaboration des films $Si_{1-x}Ge_x$

Les films minces de $Si_{1-x}Ge_x$ ont été préparés par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron sur la machine de dépôt Plassys du centre de ressources de l'ICMCB. Les paramètres de dépôt de ces films correspondent aux conditions optimisées décrites dans le chapitre II.

1.2. Elaboration de l'électrolyte solide: le LiPONB

L'électrolyte solide utilisé pour la réalisation des empilements tout solide est un phosphate de lithium nitruré dopé par du bore (LiPONB) qui dérive des travaux menés au début des années 90 par J. B. Bates [1] Le dépôt est obtenu par pulvérisation cathodique d'une cible d'ortho-phosphate de lithium avec une présence de 5 % de $LiBO_2$. Le tableau IV-1 présente les conditions opératoires pour les dépôts de LiPONB utilisées lors de ce travail.

Tableau IV-2: Paramètres de dépôt du LiPONB

Cible	Li_3PO_4 (95%)-($LiBO_2$)(5%); Φ=150 mm
Distance cible-substrat (mm)	95
Puissance (W)	350 (1,98 $W.cm^{-2}$)
Débit N_2 (sccm)	80
Pression de travail (Pa)	2

La vitesse de dépôt a été estimée dans les conditions mentionnées à 5 nm/min (mesure profilomètre Tencor α-step). Dans tout ce qui suit, sauf mention contraire, la couche de LiPONB présente dans l'empilement de la microbatterie possède une épaisseur de 1,4 μm. Cette dernière présente une conductivité ionique de l'ordre de 6.10^{-7} S/cm à température ambiante.

1.3. Elaboration du lithium

Le lithium métallique a été sélectionné comme matériau d'électrode négative pour la demi-cellule tout solide. Le dépôt a été réalisé par évaporation thermique (I=100 A, vitesse de dépôt calibrée par microbalance à quartz, égale à 30 Å/s). L'épaisseur de la couche de lithium présente dans l'empilement de la microbatterie est de 3,5 μm.

1.4. L'encapsulation

Après avoir déposé les différentes couches actives, une encapsulation de l'ensemble du dispositif est ensuite réalisée en boîte à gants soit à partir de Parafilm® maintenu par des plaques de verre soit par dépôt d'un système multicouches polymère/métal. De cette manière, le lithium est protégé et la microbatterie peut être retirée de la boîte à gants et subir les caractérisations électrochimiques à l'air.

2. Etude du système Si/LiPONB/Li

2.1. Etude électrochimique au cours des premiers cycles

Des études par voltampérométrie cyclique ont été effectuées sur une cellule tout solide de type : W/Si/LiPONB/Li/Encapsulation. A titre de comparaison, sont représentés les premiers cycles obtenus respectivement en électrolyte liquide et en électrolyte solide (Figure IV-2). Le comportement en électrolyte solide est globalement similaire à celui observé en électrolyte liquide avec la présence de deux étapes d'insertion/désinsertion du lithium entre 0,05 V et 1 V. Au 1er cycle, en configuration tout solide, on note la présence d'un pic intense à 290 mV. Il pourrait être attribué à la réduction d'un oxyde ou oxynitrure de surface de type '$LiSiP_xO_yN_z$' formé à l'interface entre le Si et le LiPONB. De manière surprenante, on retrouve également le pic peu intense à 500 mV qui a été précédemment attribué à la formation de la SEI, et qui par conséquent pourrait plutôt être lié à une réaction irréversible spécifique au matériau puisque à la fois les électrolytes et les substrats sont différents. Ces deux pics qui ne sont quasiment plus visibles aux cycles suivants (Figure IV-3) entraînent une perte de capacité irréversible lors du premier cycle (Figure IV-4) de 2,6 $\mu Ah.cm^{-2}$.

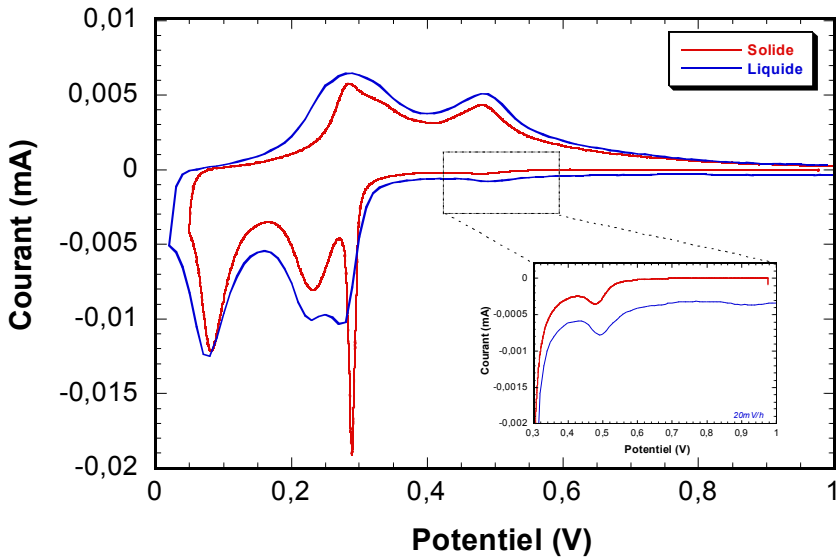

Figure IV-2: Voltampérogrammes d'un film de Si de 100 nm d'épaisseur élaboré à 60 W sous 0,5 Pa d'argon (DC) cyclé en électrolyte liquide [0,02 V - 1V] et en électrolyte solide [0,05 V – 1 V] (Si/LiPONB/Li) à 5 µV/s.

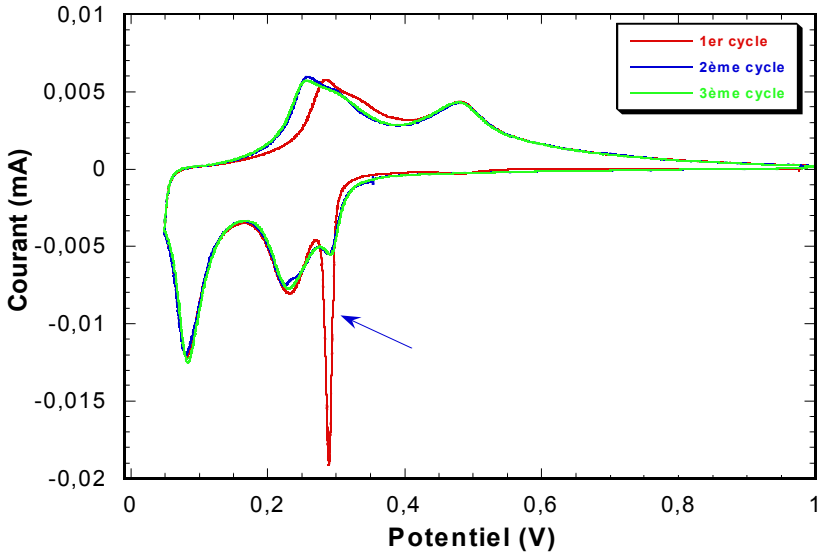

Figure IV-3: Voltampérogrammes d'un film de Si de 100 nm d'épaisseur, élaboré à 60 W sous 0,5 Pa (DC) cyclé en électrolyte solide (Si/LiPONB/Li) sous une vitesse de balayage de 5 µV/s et dans la fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V]).

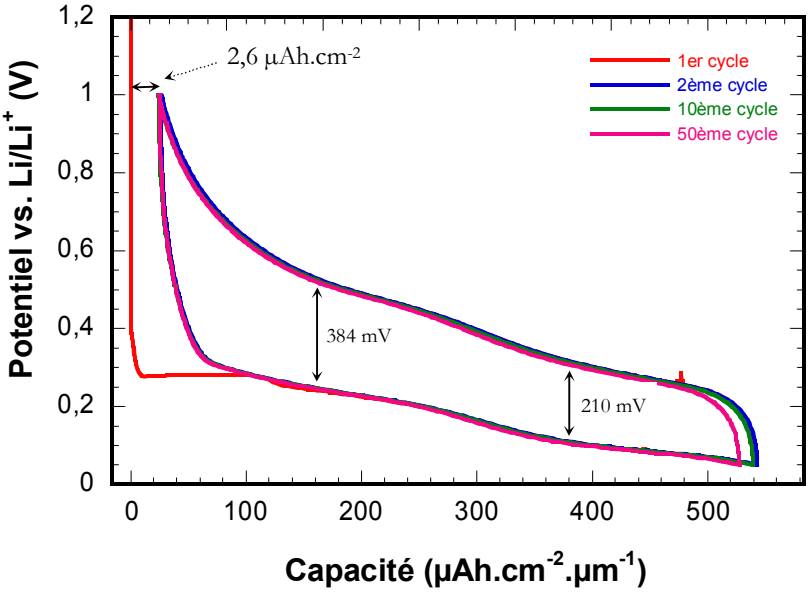

Figure IV-4: Courbes galvnostatiques d'un film mince de Si, de 60 nm d'épaisseur, élaboré à 60 W sous 0,5 Pa (DC) cyclé en électrolyte solide (Si/LiPONB/Li) sous une densité de courant de 13 µA.cm^{-2} dans la fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V]) au cours du 1er cyle, 2ème cyle, 10ème cycle et 50ème cycle.

La Figure IV-4 représente les courbes de cyclage galvanostatique obtenues en électrolyte solide pour un film mince de Si de 60 nm au cours des 50 cycles à une densité de courant constante de 13 $\mu A.cm^{-2}$ dans une fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V]. Le comportement du film de Si en électrolyte solide est identique à celui observé en électrolyte liquide. On retrouve les deux pseudo-plateaux en décharge et en charge. Il est à noter que malgré l'existence d'un pic intense en réduction à 280 mV, la perte de capacité irréversible initiale en électrolyte solide (2,6 $\mu A.cm^{-2}$) est beaucoup plus faible qu'en électrolyte liquide (18 $\mu A.cm^{-2}$). L'irréversibilité attribuable à la réduction partielle ou totale de la couche d'interphase entre le Si et le LiPONB est uniquement observée au 1er cycle. Nous observons un comportement réversible et stable aux cycles suivants (Figures IV-3 et IV-4).

2.2. Comportement en cyclage longue durée

Un cyclage longue durée en configuration tout solide sous une densité de courant de 100 $\mu A.cm^{-2}$ a été effectué sur une microbatterie de 0,94 cm^2 de surface de type W/Si/LiPONB/Li où l'électrode de Si présente une épaisseur de l'ordre de 75 nm. Des études préliminaires ont montré que le cyclage en électrolyte solide n'est pas possible sous un courant élevé dès le début à cause d'une couche d'interphase formée entre l'électrode et le LiPONB (cf. chapitre III). Cependant, après un cyclage à un courant faible, un cyclage normal à un courant plus élevé peut être effectué, ce qui prouve qu'il faut un processus d'activation électrochimique. Afin de favoriser ce processus, la microbatterie a d'abord été cyclée sous une faible densité de courant de 1 $\mu A.cm^{-2}$ pendant 2 cycles (soit 10 jours) avant de passer à une densité de courant plus élevée de 100 $\mu A.cm^{-2}$. La fenêtre de potentiel a été fixée entre 0,05 V et 1 V afin d'éviter la formation de la phase $Li_{15}Si_4$.

Comme le montre la Figure IV-5, sous une faible densité de courant (1 $\mu Ah.cm^{-2}$) la capacité maximale obtenue est de 60 $\mu Ah.cm^{-2}$ soit 805 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ ce qui est proche de la valeur théorique de capacité de la phase $Li_{15}Si_4$ de 835 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$). La perte de capacité irréversible est estimée à 1,5 $\mu Ah.cm^{-2}$ lors du 1er cycle. Un comportement réversible et stable est observé au cours des cycles suivants.

L'évolution de la capacité et du rendement coulombien en fonction du nombre de cycles réalisés à 100 $\mu A.cm^{-2}$ sont regroupés sur la Figure IV-6. Une excellente cyclabilité est obtenue avec une très bonne réversiblité entre la décharge et la charge se traduisant par un rendement coulombien quasiment égal à 100 % pendant plus de 1500 cycles (soit deux mois). Dans ces conditions, la capacité reste stable autour de 39 $\mu Ah.cm^{-2}$. Une très légère augmentation, dont la cause n'est pas identifiée, est observée à partir du 500ème cycle.

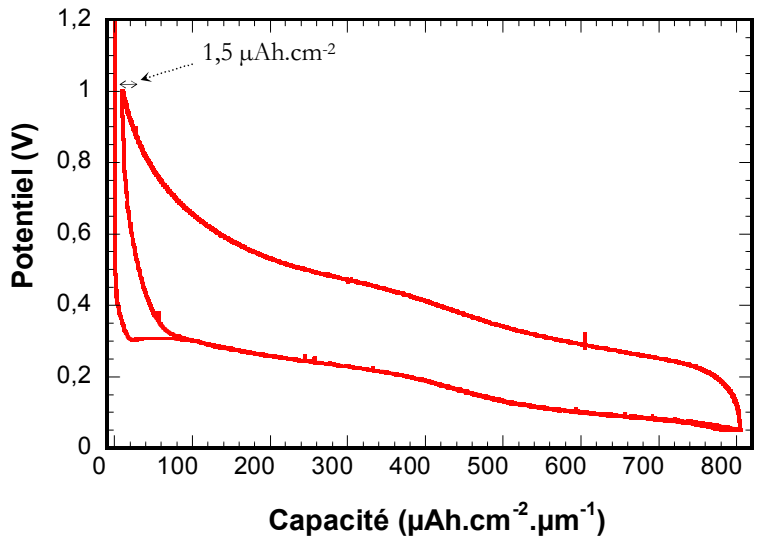

Figure IV-5: Courbes galvanostatiques d'une microbatterie de 0,94 cm² de surface de type W/Si/LiPONB/Li (Si ~ 75 nm) cyclée à 1 µA.cm⁻² dans une fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V].

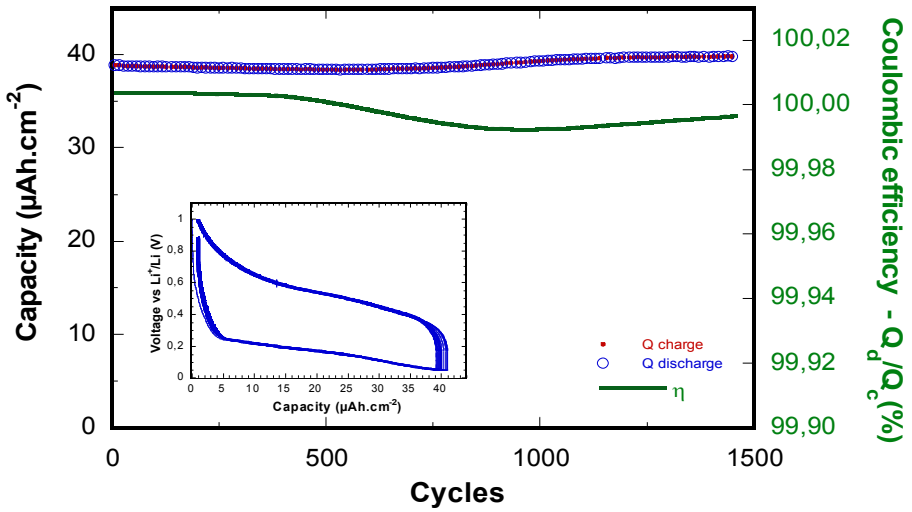

Figure IV-6: Evolution de la capacité et du rendement coulombien en fonction du nombre de cycles d'un film mince Si ~75 nm cyclé en électrolyte solide (W/Si/LiPONB/Li) sous une densité de courant de 100 µA.cm⁻² dans la fenêtre de potentiel [0,05 V -1 V]).

L'évolution de la morphologie de la microbatterie après un cyclage longue durée a été étudiée par microscopie électronique à balayage. La microbatterie a été arrêtée à l'état chargé (délithié) et a été ensuite clivée en boîte à gants avant d'être analysée par MEB. Notons que l'échantillon a été exposé à l'air pendant 3 secondes juste avant le transfert dans le sas de la machine MEB. La Figure IV-7 représente les images MEB de la tranche de la microbatterie précédemment testée en cyclage longue durée, arrêtée à l'état chargé (délithié) après avoir effectué 1500 cycles. Contrairement à ce qui aurait pu être attendu,

l'épaisseur de la couche de Si est bien supérieure à celle de la couche initiale : 440 nm soit environ 6 fois plus épaisse qu'à l'état initial (75 nm) et ne peut pas s'expliquer uniquement par l'expansion volumique engendrée par l'insertion de lithium. Il est donc raisonnable de considérer que les évolutions morphologiques subies par l'électrode au cours du cyclage l'ont rendue poreuse même si cela n'est pas clairement visible sur la photographie MEB. Par ailleurs, on peut noter que malgré cette forte variation volumique aucun endommagement notable n'a été observé au sein de la microbatterie.

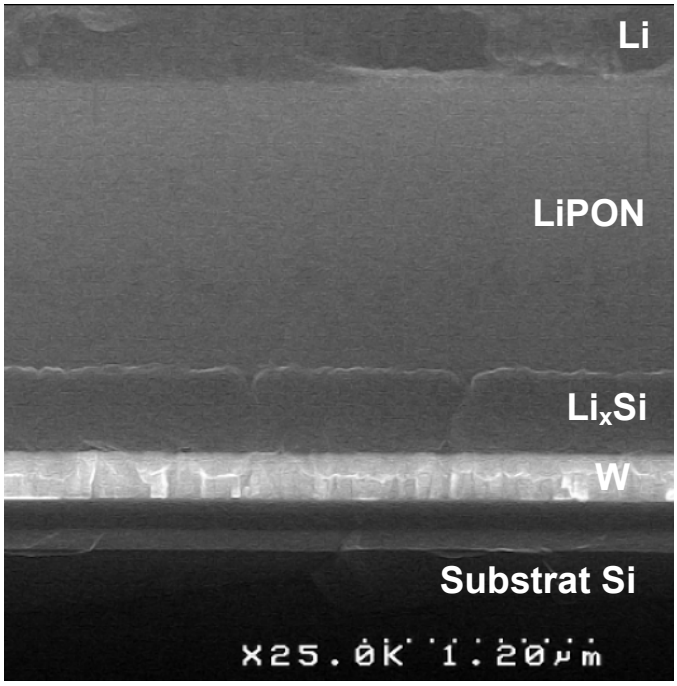

Figure IV-7: Images MEB de la tranche d'une microbatterie de type W/Si(~75 nm)/LiPONB/Li arrêtée à l'état chargé après avoir cyclé 1500 cycles (100 µA.cm^{-2}, [0,05 V - 1 V]).

2.3. Comportement en cyclage à différentes densités de courant

Le cyclage à différentes densités de courant a été réalisé sur les films minces de Si de 50 nm en configuration tout solide dans une fenêtre de potentiel 0,05 V – 1 V. Une densité de courant (j) constante a été imposée pendant 50 cycles avant de passer à un courant supérieur. La densité de courant est initialement de 13 µA.cm^{-2} et puis elle a été augmentée progressivement à 25, 50, 75 et 100 µA.cm^{-2}. Avant chaque augmentation de la densité de courant, 5 cycles ont été effectués à la densité initiale de 13 µA.cm^{-2}. Les profils des courbes de cyclage galvanostatique lors de la charge et de la décharge, ainsi que l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, sont regroupés sur la Figure IV-8.

Il est à noter que "l'hystérésis de potentiel" entre la charge et la décharge (la polarisation) est quasiment stable autour de 300 mV quelque soit la densité de courant imposée (Figure IV-8.a) entre 13 et 100 $\mu A.cm^{-2}$, pour la gamme de potentiel considérée, ce qui montre qu'elle n'est pas attribuable à une contribution résistive. Cette polarisation n'évolue pas au cours des cycles charge-décharge (Figure IV-8.b). Par contre à densité de courant croissante, celle-ci augmente légèrement lors de l'insertion de lithium, mais reste inchangée lors de la phase de désinsertion, ce qui tend à montrer que l'insertion du Li est une étape plus lente.

Une perte de capacité irréversible de 6% est observée au cours du premier cycle (passant de 33 $\mu Ah.cm^{-2}$ à 31 $\mu Ah.cm^{-2}$, soit une perte d'environ 2 $\mu Ah.cm^{-2}$) pouvant toujours être attribuée à la réduction de l'oxyde ou de l'oxynitrure formé sur la surface du silicium. Une très bonne cyclabilité est observée pour les densités de courant plus élevées. Cependant, la capacité chute légèrement à faible densité de courant (13 $\mu A.cm^{-2}$) (Figure IV-8.c). L'origine de cette différence de comportement n'est pas évidente. Nous pouvons écarter plusieurs possibilités, et proposer quelques hypothèses. Comme le montre la Figure IV-9, cette perte de capacité plus importante à faible densité de courant n'est pas attribuable à un effet calendaire. En effet, pour une durée de cyclage rapportée identique, la perte de capacité enregistrée à 13$\mu A.cm^{-2}$ est deux fois supérieure à celle obtenue à 100 $\mu Ah.cm^{-2}$. Il semble que la variation volumique globale de l'électrode ne soit pas non plus à l'origine de ce phénomène. En effet, celle-ci est globalement proportionnelle à la capacité échangée, et cette dernière est voisine pour les deux conditions de cyclage. La différence attendue entre les deux conditions de cyclage étant la présence d'un gradient de concentration en lithium plus marqué pour les densités de courant les plus importantes, nous pouvons envisager que ce phénomène induise une plus forte concentration en lithium au niveau de l'interface Si/W avec possibilité d'un endommagement mécanique localisé à l'interface Si/W et/ou une diffusion de Li à travers des couches 'barrière' à potentiel bas dans le cas des faibles densités de courant.

De manière générale, la capacité échangée diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Comme cela est visible sur la Figure IV-8.a, ceci est dû à la légère augmentation de la polarisation enregistrée lors de la phase d'insertion qui limite la capacité d'insertion du lithium.

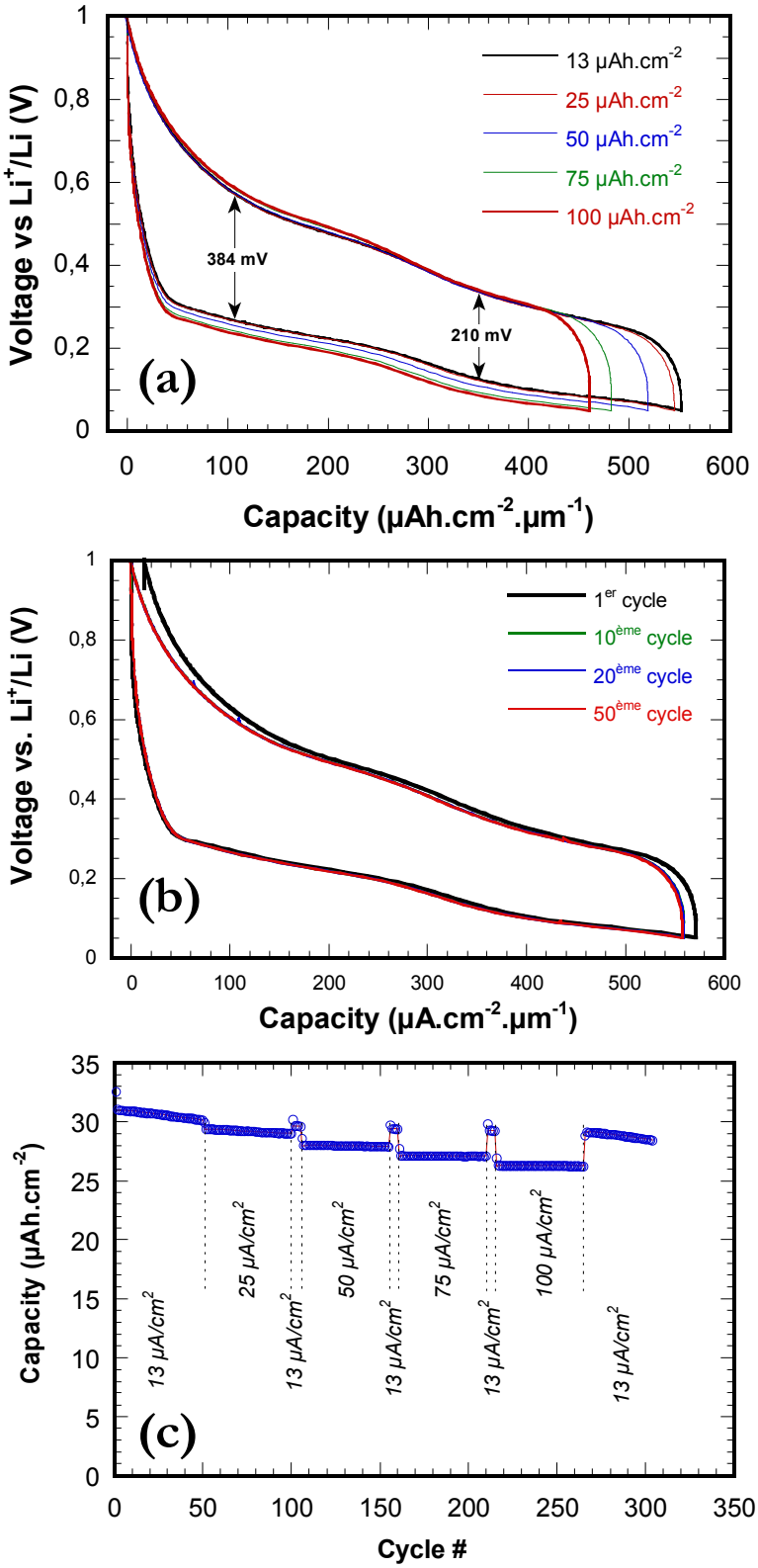

Figure IV-8: (a) Evolution de la courbe charge-décharge en fonction de la densité de courant, (b) en fonction du nombre de cycles pour une densité de courant de 50 µA.cm^{-2}, (c) évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour un cyclage effectué en multirégime d'une microbatterie de type Si/LiPONB/Li (surface active : 0,187 cm^2, épaisseur de Si: ~ 50 nm).

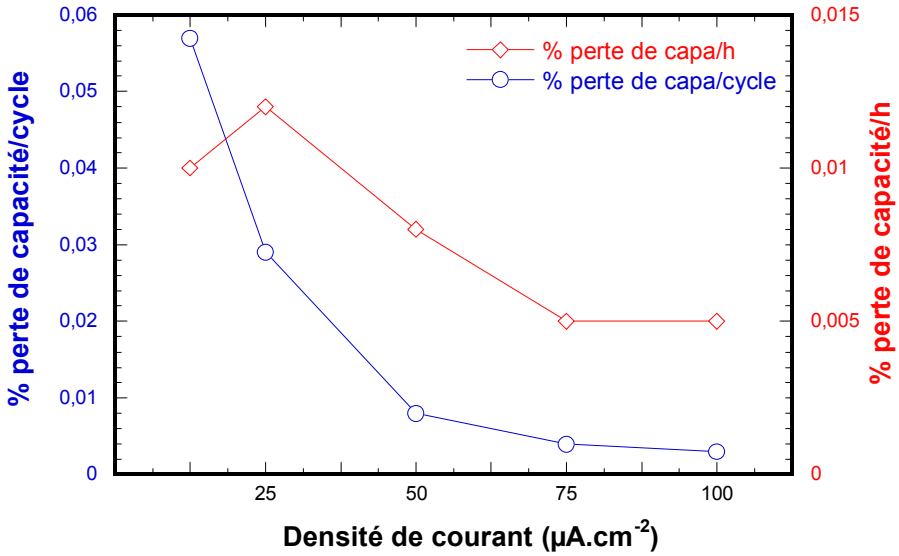

Figure IV-9: Pourcentage de perte de capacité par cycle et par unité de temps en fonction de la densité de courant imposée pour une microbatterie Si(~50nm)/LiPONB/Li.

Etant donné que la microbatterie présente un bon comportement en cyclage sous une densité de courant élevée et que les densités de courant faibles appliquées jouent un rôle néfaste sur la cyclabilité de la microbatterie, nous avons choisi de tester une autre microbatterie préparée sur le même wafer en cyclage 'multi-régimes' mais en débutant en sens inverse par les courants les plus élevés. La microbatterie a initialement été cyclée à une densité de courant de 10 $\mu A.cm^{-2}$ pendant 3 cycles afin de déterminer une valeur de référence pour la capacité initiale. Ensuite la densité de courant a été fixée à 800 $\mu A.cm^{-2}$, puis a été abaissée graduellement à 600, 400, 200, 100, 50, 25 et 10 $\mu A.cm^{-2}$. Chaque régime de densité de courant a été imposé pendant 50 cycles avant de passer à un courant plus faible. Avant chaque abaissement de la densité de courant, cette dernière a été ramenée à nouveau à 10 $\mu A.cm^{-2}$ pendant 3 cycles. La fenêtre de potentiel a été fixée entre 0,05 V et 1 V pour la 1ère séquence afin d'éviter la formation de la phase cristallisée $Li_{15}Si_4$. Pour la 2ème séquence, les régimes de courant ont été répétés mais dans une fenêtre de potentiel plus large [0 V – 1 V]. La capacité réversible initiale à 10 $\mu A.cm^{-2}$ vaut respectivement 45 et 42 $\mu Ah.cm^{-2}$ pour la 1ère et 2ème séquence.

La Figure IV-10 représente l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour le cyclage d'une microbatterie de type W/Si/LiPONB/Li (où l'épaisseur de Si est de 70 nm) effectué en multirégime. Il est à noter que la microbatterie peut supporter une densité de courant jusqu'à 800 $\mu A.cm^{-2}$ (correspondant à un régime voisin de 20C) avec une excellente cyclabilité et une capacité stable à environ 20 $\mu Ah.cm^{-2}$. Ce comportement confirme les résultats précédents : une perte de capacité plus marquée associée à une perte de rendement coulombien a également été observée pour les densités de courant faibles (<100 $\mu A.cm^{-2}$).

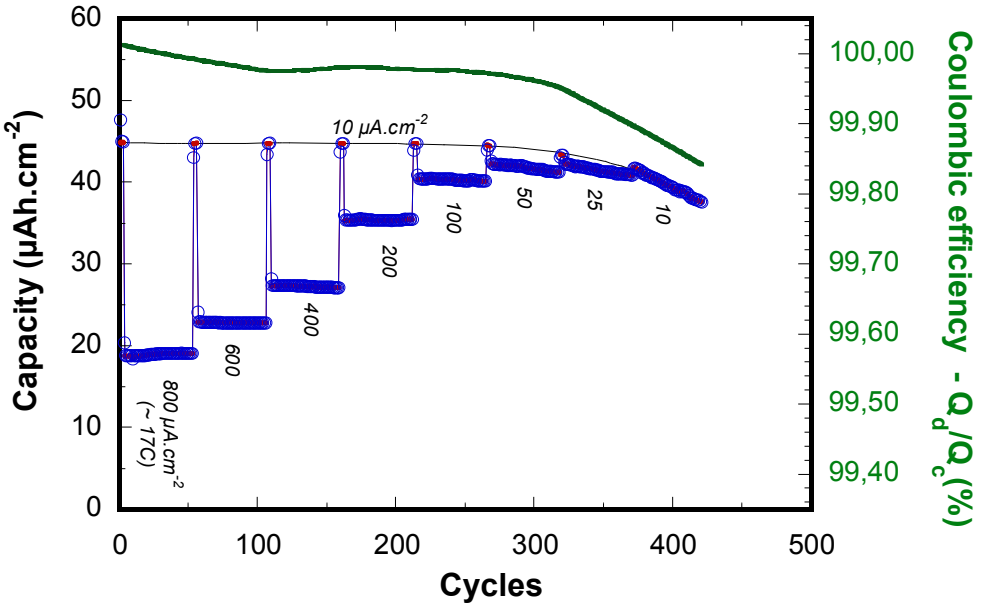

Figure IV-10: Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour un cyclage effectué en multirégime d'une microbatterie de type W/Si/LiPONB/Li dans la gamme de potentiel [0,05 V - 1 V] (surface active : 0,187 cm², épaisseur Si ~ 70 nm).

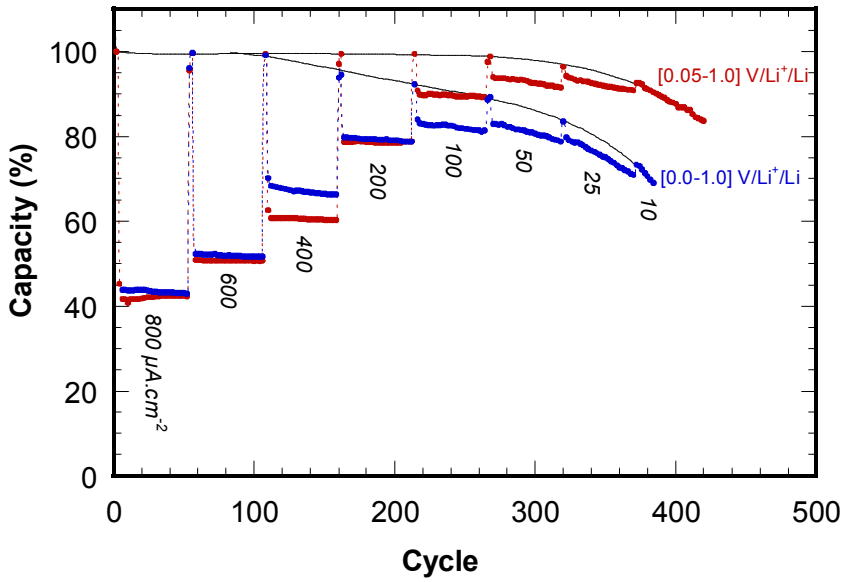

Figure IV-11: Influence de la fenêtre de potentiel sur la cyclabilité sous différentes densités de courant d'une microbatterie de type W/Si/LiPONB/Li (surface active : 0,187 cm², épaisseur Si ~ 70 nm).

Comme le montre Figure IV-11, ce comportement à faible densité de courant semble même être accentué lorsque la borne basse en tension est abaissée à 0 V. Dans ce cas, plusieurs contributions à ce comportement pourraient être envisagées: une éventuelle formation de la phase cristallisée $Li_{15}Si_4$ (qui n'a pas été observée dans le cas présent), évolution morphologique de l'électrode induisant une perte de contact entre l'électrode et le collecteur de courant et/ou l'électrolyte LiPONB pendant le cyclage...

L'évolution de la polarisation en fonction de la densité de courant d'une microbatterie de type W/Si/LiPONB/Li cyclée dans les fenêtres de potentiel [0,05 V – 1 V] et [0 V – 1 V] est présentée sur les Figures IV-11 et IV-12. Les capacités sont exprimées en pourcentage de la capacité initiale au 1er cycle réalisé à 10 $\mu A.cm^{-2}$. Dans la fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V], on constate que la polarisation est relativement stable pour les densités de courant faibles (< 100 $\mu A.cm^{-2}$). Quand la densité de courant est augmentée entre 200 et 800 $\mu A.cm^{-2}$, une augmentation importante de la polarisation est observée, induisant une nette diminution de la capacité. Cette dernière atteint 40 % de la capacité initiale quand le cyclage est effectué à 800 $\mu A.cm^{-2}$.

Le Tableau IV-3 récapitule les valeurs de polarisation mesurées à la moitié de la capacité totale pour chaque densité de courant dans des fenêtres de potentiel [0,05 V – 1 V] et [0 V – 1 V]. La Figure IV-14 montre que cette évolution est linéaire notamment pour les densités de courant supérieures à 100 $\mu A.cm^{-2}$. La pente correspond à une résistance interne d'environ 200 $\Omega.cm^2$, valeur compatible avec la résistance ionique du LiPONB (égale à 233 $\Omega.cm^2$ si on considère une couche de 1,4 μm de LiPONB dont la conductivité ionique à température ambiante est de 6.10^{-7} S/cm). La valeur non nulle à l'origine, de 230 mV correspondrait donc à une surtension d'activation reliée à l'énergie nécessaire à la rupture/formation des liaisons (Li,Si)-(Li,Si).

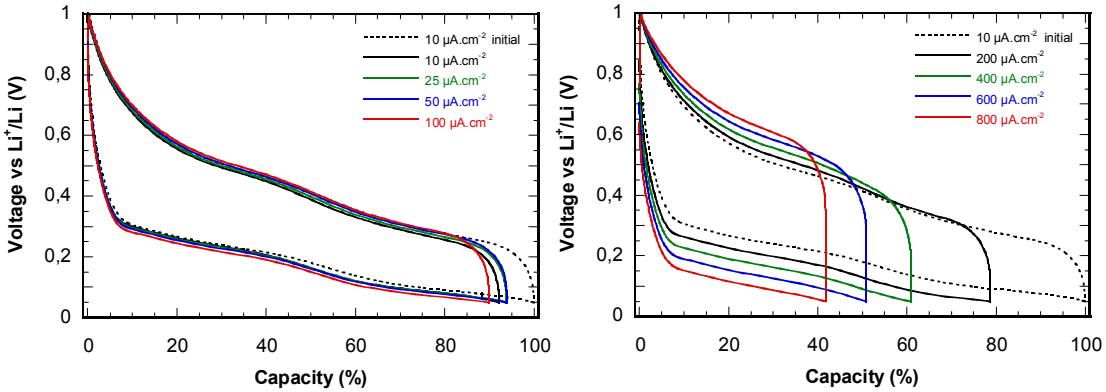

Figure IV-12: Evolution de la polarisation en fonction de la densité de courant d'une microbatterie de type W/Si/LiPONB/Li dans une fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V] (surface active : 0,187 cm², épaisseur Si ~ 70 nm).

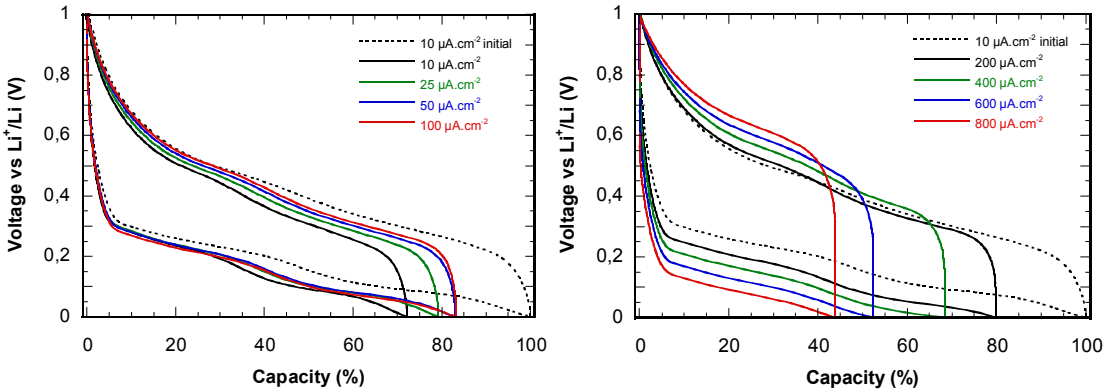

Figure IV-13: Evolution de la polarisation en fonction de la densité de courant d'une microbatterie de type W/Si/LiPONB/Li dans une fenêtre de potentiel [0 V – 1 V] (surface active : 0,187 cm², épaisseur Si ~ 70 nm).

Tableau IV-3: Récapitulatif des valeurs de polarisation en fonction de la densité de courant dans des fenêtres de potentiel [0,05 V – 1 V] et [0 V – 1 V]

Densité de courant	Polarisation [0,05 V – 1 V]* (mV)	Polarisation [0 V – 1 V]* (mV)
1 µA.cm⁻² *(*Figure IV-5*)*	***228***	**-**
10 µA.cm⁻² (initial)	***231***	***236***
800 µA.cm⁻²	542	570
600 µA.cm⁻²	470	491
400 µA.cm⁻²	391	396
200 µA.cm⁻²	317	309
100 µA.cm⁻²	276	272
50 µA.cm⁻²	250	257
25 µA.cm⁻²	239	246
10 µA.cm⁻²	227	242

** La polarisation a été déterminée à la moitié de la capacité totale pour chaque densité de courant.*

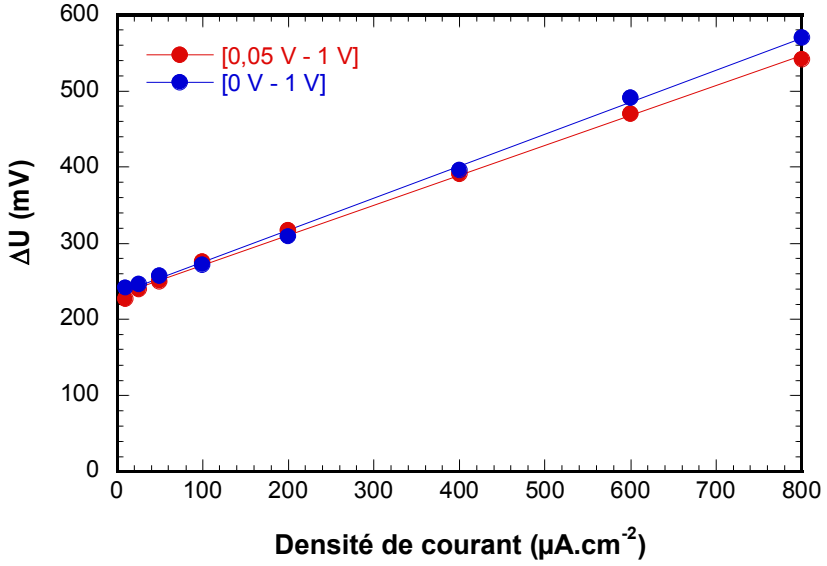

Figure IV-14: Evolution de la polarisation à mi-décharge en fonction de la densité de courant.

2.4. Etude des mécanismes mis en jeu lors de l'insertion/désinsertion de lithium à bas potentiel.

Une analyse chronopotentiométrique a été réalisée sur une microbatterie de type W/Si/LiPONB/Li (surface active: 0,187 cm^2, épaisseur Si ~ 70 nm) sous une densité de courant de 10 $\mu A.cm^{-2}$ dans une fenêtre de potentiel [0 V – 1 V]. Un maintien à 0 V pendant différents temps a été appliqué afin d'étudier des mécanismes mis en jeu lors de l'insertion/désinsertion du lithium à bas potentiel. Comme le montre la Figure IV-15.a, en condition de cyclage normal sous une densité de courante constante, la cristallisation n'a pas lieu même si la borne basse est fixée à 0 V. Cependant, un maintien à 0 V pendant 4 h permet la cristallisation de la phase $Li_{15}Si_4$, ce qui se traduit par l'apparition d'un plateau sur la courbe de charge ou par un pic intense sur la courbe de capacité incrémentale (Figure IV-15.b).

Une chute de capacité plus rapide est alors observée lorsque le potentiel est maintenu à 0 V pendant un temps plus long. Cette chute est concomitante à la cristallisation de la phase $Li_{15}Si_4$. Toute la question est de savoir s'il existe un lien de causalité entre les deux ou bien s'il s'agit de deux phénomènes se déroulant parallèlement.

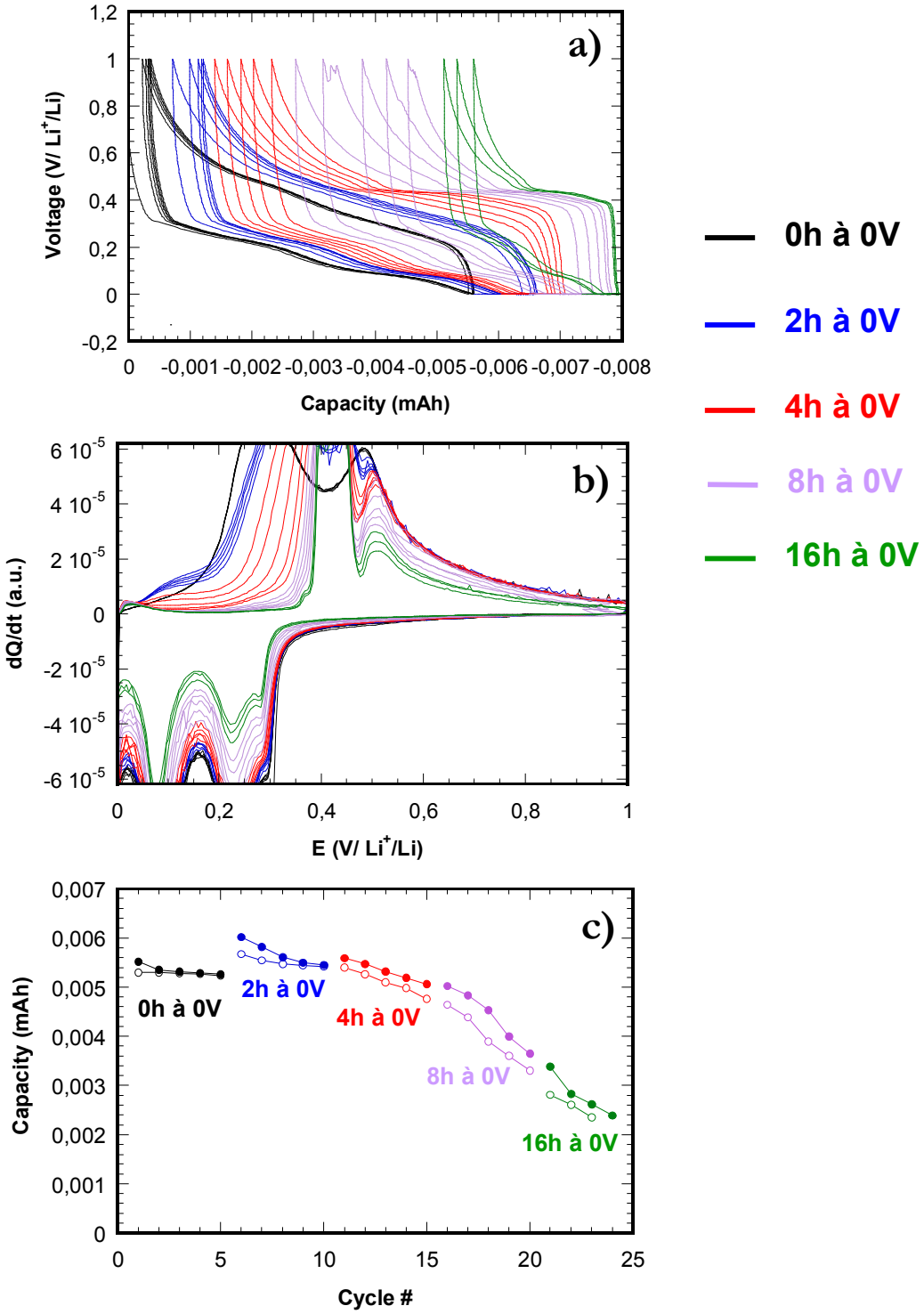

Figure IV-15: (a) Evolution du comportement en cyclage galvanostatique, (b) courbes de capacité incrémentale et (c) évolution de la cyclabilité en fonction du temps de maintien à 0 V pour une microbaterie de type W/Si/LiPONB/Li (surface active: 0,187 cm², épaisseur Si ~ 70 nm) cyclée dans une fenêtre de potentiel [0 V – 1 V] avec une densité de courant de 10 µA.cm⁻².

2.5. Détermination du coefficient de diffusion du Li dans les films minces de Si

Des mesures du coefficient de diffusion apparent du lithium ont été effectuées par GITT avec un courant faible de 2 $\mu A.cm^{-2}$ appliqué pendant 15 minutes, suivi d'un temps de relaxation de 2 h dans la fenêtre de potentiel entre 0,1 V et 1 V puis entre 0 V et 1 V vs. Li/Li^+. Les valeurs calculées sont particulièrement faibles - comprises entre 2.10^{-16} cm^2/s et 8.10^{-14} cm^2/s - comparées à celles des matériaux d'intercalation qui ont plutôt des coefficients de l'ordre de 10^{-11} cm^2/s [3]. Une évolution non monotone est observée avec deux minima correspondant aux compositions LiSi et Li_3Si. Un maximum local entre les pics d'insertion II et III est observé, ce qui correspond à la composition $Li_{1,9}Si$. Par ailleurs, les valeurs de coefficient de diffusion sont plus faibles en décharge pour les teneurs en lithium les plus faibles (typiquement $x < 1,9$) (Figure IV-16).

Si en retour nous considérons une électrode de Si de 100 nm d'épaisseur, et un coefficient de diffusion moyen obtenu de $2,8.10^{-15}$ cm^2/s, le temps moyen suffisant pour que le lithium diffuse à travers la couche vaut $(10^{-5})^2/(2,8.10^{-15}) = 3,6.10^4$ s, soit 10 h. Cela signifie que la valeur fixée du temps de relaxation est sans doute encore insuffisante pour que la concentration en Li dans l'électrode soit complètement homogène, et par conséquent, que la concentration du lithium à l'interface électrode/électrolyte ne reflète pas la teneur globale en lithium de l'électrode.

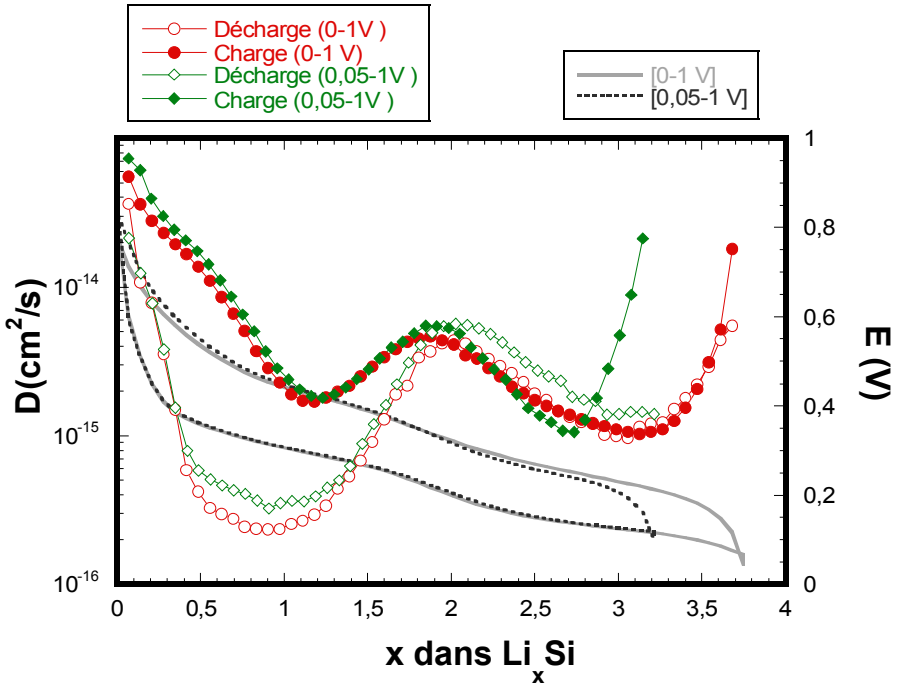

Figure IV-16: Evolution du coefficient de diffusion du lithium dans un film mince de silicium 100 nm en électrolyte solide au cours de la charge et de la décharge en fonction de la composition.

3. Etude du système Ge/LiPONB/Li

3.1. Etude électrochimique au cours des premiers cycles

Les tests en voltampérométrie cyclique ont été effectués dans une fenêtre de potentiel [0 V – 1 V] avec une vitesse de balayage de 5 μV/s sur des empilements Ge/LiPONB/Li avec des électrodes de Ge de 100 nm. La Figure IV-17 présente la comparaison des voltampérogrammes obtenus en électrolyte liquide et en électrolyte solide. Globalement, le Ge présente un comportement identique avec trois étapes d'insertion/désinsertion du lithium caractéristiques pour les deux types d'électrolyte. Cependant, nous pouvons noter l'existence d'une contribution supplémentaire vers 800 mV pour la première décharge en électrolyte solide. Ce pic n'est plus visible aux cycles suivants (Figure IV-18). Comme pour les électrodes de Si, ce pic pourrait correspondre à la réduction de l'oxyde ou de l'oxynitrure de type LiGePON formé à l'interface entre Ge et le LiPONB. Nous retrouvons également une contribution peu marquée à la même position du pic de formation de la SEI en électrolyte liquide vers 630 mV mais ce n'est pas la même nature. Cette dernière qui participe à un phénomène irréversible peut être attribuable à la réduction d'un oxyde natif de type GeO_2.

Comme le montre la Figure IV-18, l'allure des courbes est stable au cours des 3 cycles suivants. La cristallisation de la phase $Li_{15}Ge_4$ n'a pas lieu après trois cycles malgré un cyclage à une vitesse de balayage très lente (5 μV/s) et avec une borne basse de potentiel à 0 V.

Les photos MEB de la tranche d'un film de Ge à l'état initial, en fin de 1ère décharge et en fin de 1ère charge sont regroupées sur la Figure IV-19. Le film de Ge initial présente une épaisseur de 110 nm. Après la première lithiation jusqu'à 0 V, une forte variation de volume est observée, se traduisant par une épaisseur de 360 nm pour la couche de Li_xGe soit une variation de 227 % par rapport à l'état initial. En fin de 1ère charge, une épaisseur supérieure à celle de la couche initiale, de l'ordre de 200 nm, est observée. Bien que la morphologie semble inchangée sur les images de MEB, nous pouvons en déduire que la morphologie de l'électrode de Ge a été modifiée au cours du 1er cycle conduisant à une électrode légèrement plus poreuse. Ces résultats sont similaires avec ceux obtenus pour l'électrode de Si qui a subi 1500 cycles.

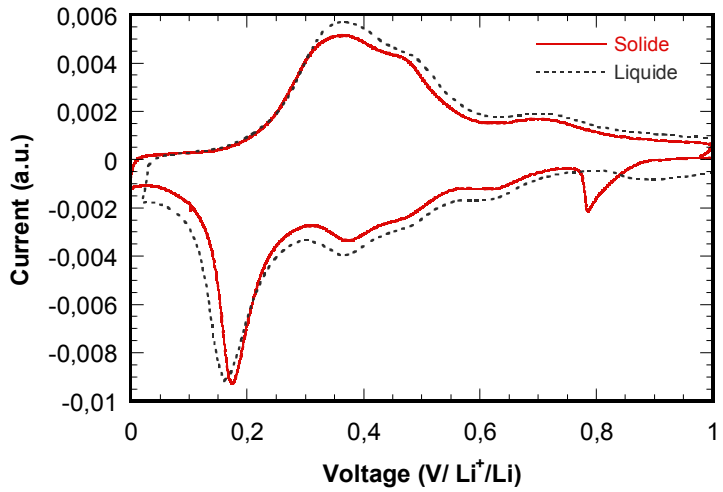

Figure IV-17: Voltampérogrammes d'un film de Ge de 100 nm d'épaisseur cyclé en électrolyte liquide [0,02 V – 1 V] (pointillé) et en électrolyte solide [0 V – 1 V] (trait continu).

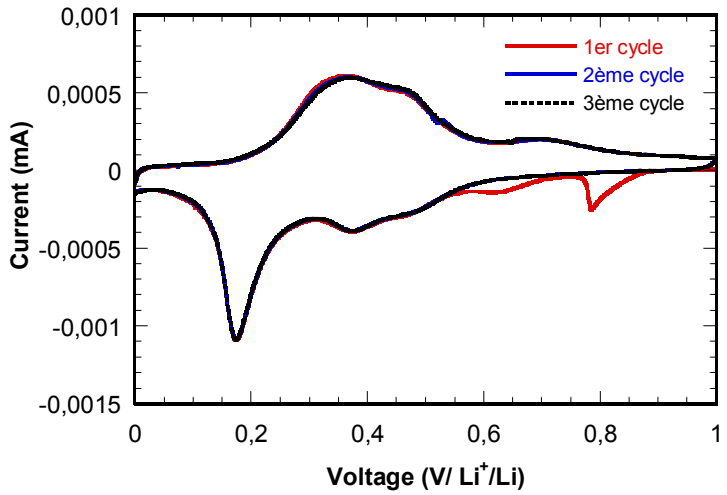

Figure IV-18: Voltampérogrammes d'un film de Ge de 100 nm cyclé en électrolyte solide au cours de 3 premiers cycles (Ge/LiPONB/Li) sous une vitesse de balayage de 5 µV/s dans une gamme de potentiel [0 V – 1 V].

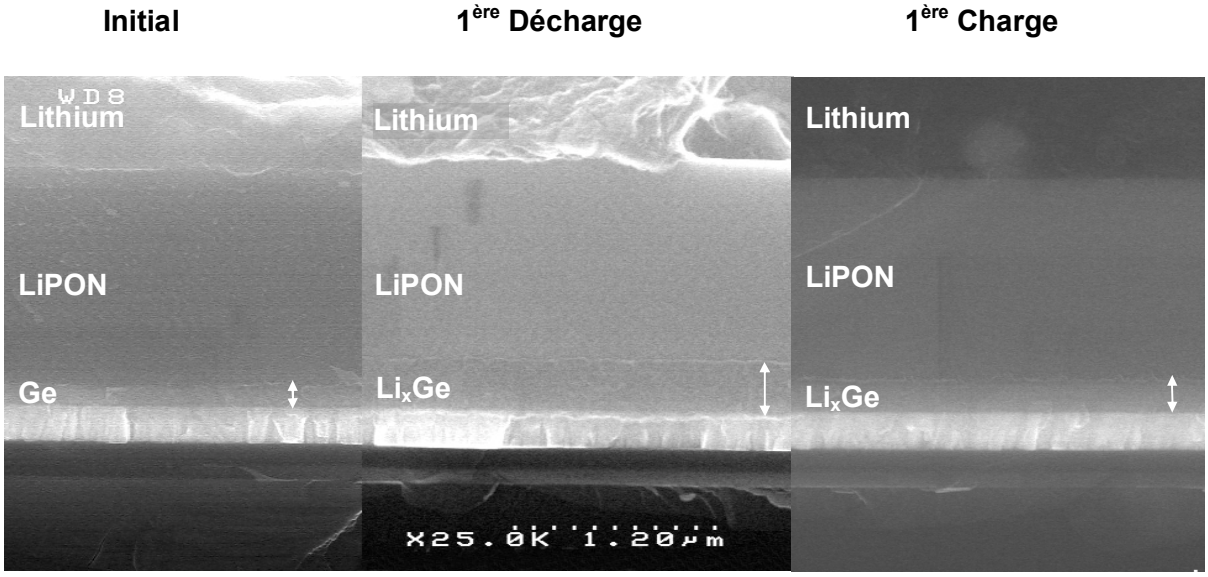

Figure IV-19: Images MEB de la tranche d'une microbatterie de type W/Ge/LiPONB/Li à l'état initial, en fin de 1ère décharge et en fin de 1ère charge.

3.2. Comportement en cyclage à différentes densités de courant

Des cyclages à différentes densités de courant ont été réalisés sur les films minces de Ge en configuration tout solide Ge/LiPONB/Li avec une fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V]. Pour assurer une réduction complète de la couche d'interphase entre le Ge et le LiPONB, la microbatterie a été cyclée en voltampérométrie cyclique à 5 µV/s pendant 3 cycles avant de commencer le test en multirégime. Après 5 cycles à 10 µA.cm^{-2}, la densité de courant est passée successivement de 800, 400, 200, 100, 50, 25 et à 10 µA.cm^{-2} pendant 50 cycles. Avant chaque changement de la densité de courant, 3 cycles ont été effectués à 10 µA.cm^{-2}. L'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles sous différentes densités de courant est représentée sur la Figure IV-20. Une excellente stabilité en cyclage a été observée même à très fort courant 800 µA.cm^{-2} avec une capacité de l'ordre 22 µAh.cm^{-2}. On remarque également une cristallisation brutale et inattendue après 80 cycles, qui se traduit par l'apparition d'un pseudo-plateau vers 80 mV en fin de décharge et induisant la présence d'un plateau en charge sur la courbe galvanostatique effectuée à 10 µA.cm^{-2} au 83ème cycle (Figures IV 21 et IV-22.a). Il est à noter que lorsque le cyclage est effectué dans les mêmes conditions (10 µA.cm^{-2} – [0,05 V – 1 V]) les capacités obtenues avec ou sans la cristallisation sont identiques Figure IV-22.a. Ainsi il apparait que la cristallisation ne dépend pas seulement de la quantité de Li insérée mais probablement ici aussi d'un processus de type nucléation-croissance.

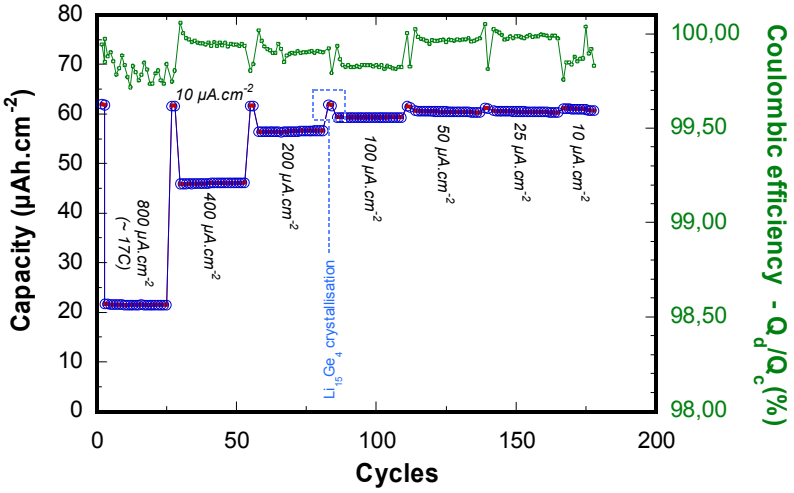

Figure IV-20: Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles sous différents régimes de courant d'une microbatterie de type Ge/LiPONB/Li (surface active : 0,187 cm², épaisseur de Ge: ~ 90 nm).

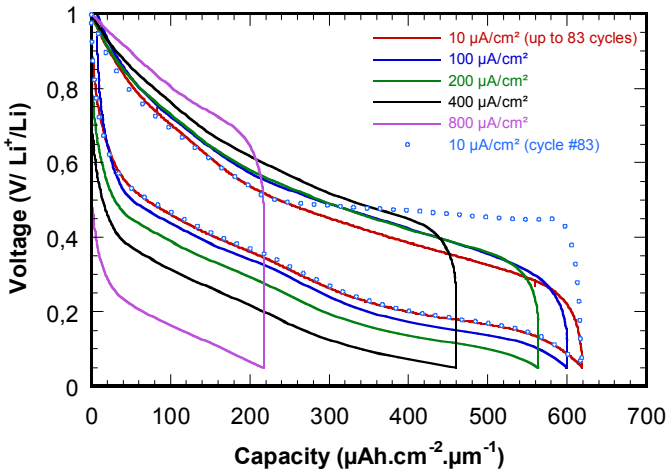

Figure IV-21: Courbes galvanostatiques d'une microbatterie de type Ge/LiPONB/Li cyclée sous différentes densités de courant dans une fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V] (surface active : 0,187 cm², épaisseur de Ge: ~ 90 nm).

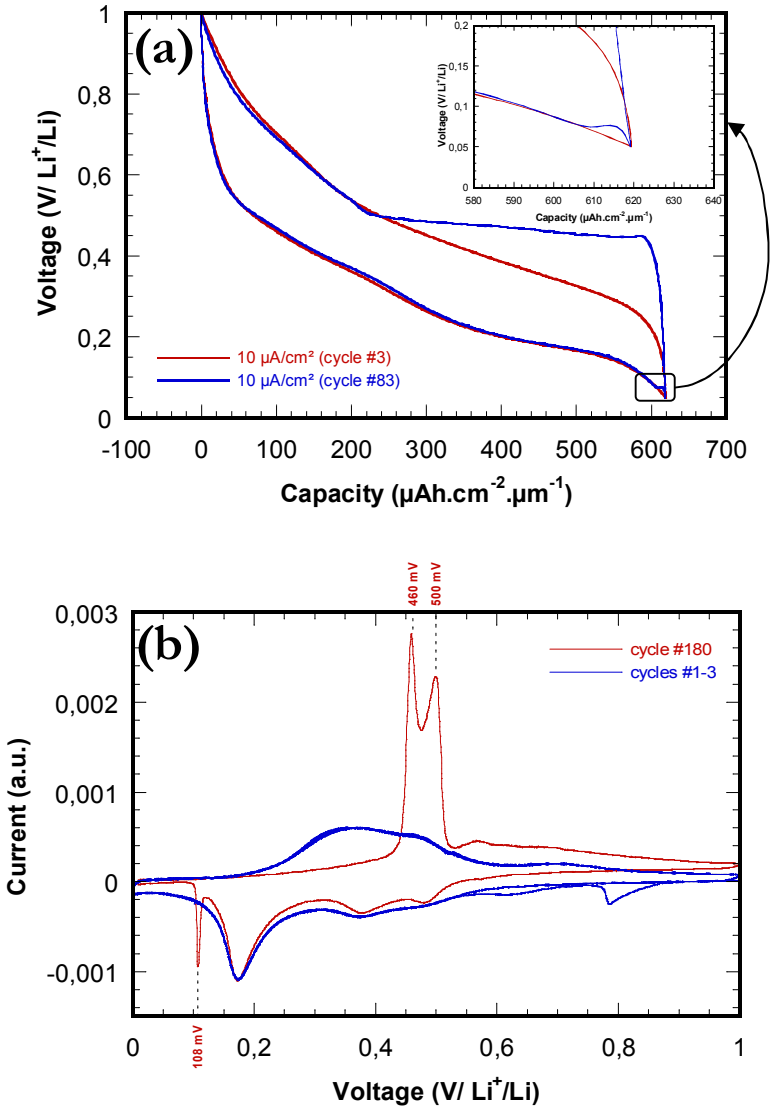

Figure IV-22: (a) Courbes galvanostatiques à 10 µA.cm^{-2} au cours du 3ème et du 83ème cycle dans une fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V] ;(b) voltampérogrammes obtenus au cours des 3 premiers cycles et du 180ème cycle d'une microbatterie de type Ge/LiPONB/Li sous une densité de courant de 10 µA.cm^{-2} (surface active : 0,187 cm^2, épaisseur de Ge: ~ 90 nm).

La Figure IV-22 montre les voltampérogrammes de la même microbatterie avant et après le cyclage en multirégime. On constate qu'après avoir effectué 180 cycles sous différentes densités de courants entre 0,05 V - 1 V, une cristallisation a lieu, caractérisée par un pic vers 100 mV en réduction. En oxydation, on remarque deux pics intenses à la place d'un pic unique observé en électrolyte liquide. Le même phénomène a précédemment été observé pour les films de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ en électrolyte liquide et par l'équipe de P.Notten pour les couches minces de germanium préparées par évaporation [4].

En comparaison avec le silicium, la perte de capacité observée à forte densité de courant est plus modérée que pour le silicium excepté pour 800 µA.cm^{-2}. Par ailleurs, la tenue en cyclage à bas courant est nettement améliorée (Figure IV-23).

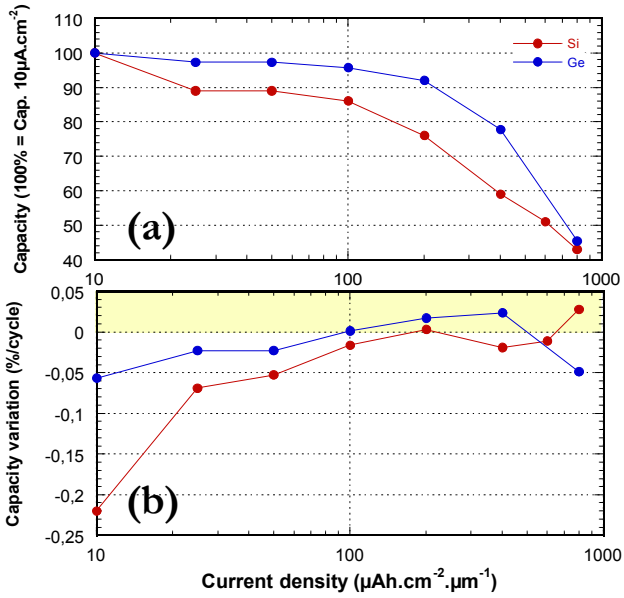

Figure IV-23: Evolution de la capacité en fonction de la denstié de courant (a) et pourcentage de perte de capacité par cycle (b) en fonction de la densité de courant imposée pour les films de Si de 100 nm et de Ge de 100 nm en électrolyte tout solide (Si(ou Ge)/LiPONB/Li).

3.3. Détermination du coefficient de diffusion du Li dans les films minces de Ge

Des mesures de coefficient de diffusion apparent du lithium ont été effectuées par GITT avec un courant faible de 10 µA.cm^{-2} appliqué pendant 12 minutes suivi d'un temps de relaxation de 2 h dans la fenêtre de potentiel entre 0,02 V et 1 V vs. Li/Li^{+}. Les valeurs obtenues sont faibles, comprises entre 2.10^{-15} cm^{2}/s et 7.10^{-13} cm^{2}/s. Il est à noter que les valeurs du coefficient de diffusion en charge sont environ 10 fois plus élevées que celles en décharge. L'évolution des coefficients de diffusion n'est pas monotone en décharge : présence de deux minimas correspondant aux compositions LiGe et Li_3Ge et un maximum vers Li_2Ge (Figure IV-24). En charge (délithiation), la valeur reste par contre globalement stable sur l'ensemble du domaine de composition autour de 4.10^{-14} cm^{2}/s

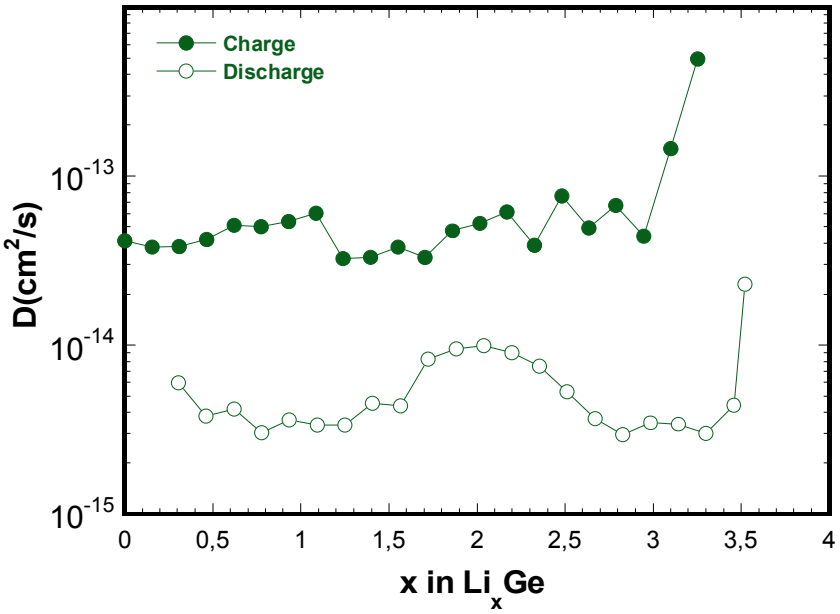

Figure IV-24: Evolution du coefficient de diffusion du lithium dans un film mince de Ge 100 nm en électrolyte solide au cours de la charge et de la décharge en fonction de la composition.

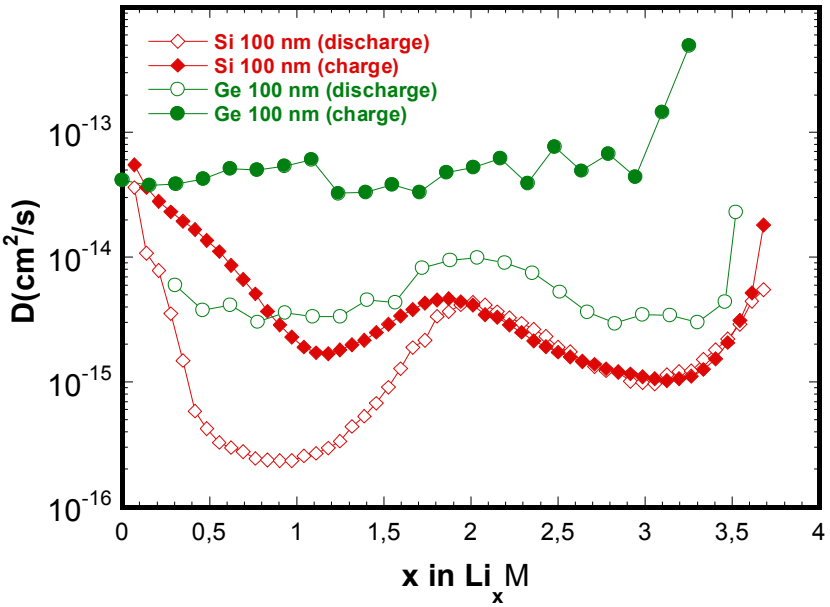

Figure IV-25: Comparaison de l'évolution du coefficient de diffusion du lithium dans des films de Ge 100 nm effectués dans une fenêtre de potentiel [0,02 V – 1 V] et de Si 100 nm effecutés dans une fenêtre de potentiel [0 V – 1 V] en électrolyte solide au cours de la charge et de la décharge en fonction de la composition.

Tout comme pour le silicium, le coefficient de diffusion en charge est plus élevé (environ un facteur 10) par rapport à celui obtenu en décharge, ce qui traduit que la désinsertion du lithium est plus aisée. L'évolution des coefficients de diffusion du lithium dans le germanium est plus modérée au cours de la décharge et de la charge avec deux minima beaucoup moins marqués que dans le silicium (Figure IV-25).

Les valeurs du coefficient de diffusion du lithium dans le Ge sont supérieures d'un facteur allant de 5 à 10 par rapport à celles mesurées dans le Si, ce qui confirme l'intérêt du Ge par rapport au silicium de ce point de vue. Cependant, l'ampleur de ce gain est sensiblement plus limitée que les prévisions reportées dans la littérature mentionnant un coefficient de diffusion du Li dans le Ge environ 500 fois plus élevé que dans le Si [5, 6] ; ce chiffre provenant de l'extrapolation à température ambiante de résultats de mesures effectuées en électrolyte liquide (sels fondus) à 400°C .

4. Etude des systèmes $Si_{1-x}Ge_x$/LiPONB/Li

L'influence de la composition sur les comportements électrochimiques des électrodes $Si_{1-x}Ge_x$ a été étudiée en électrolyte liquide (cf. chapitre III). Les mêmes compositions ($Si_{0,8}Ge_{0,2}$, $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ et $Si_{0,2}Ge_{0,8}$) ont été étudiées en électrolyte solide. Dans un premier temps, des cycles voltampérométriques à une vitesse de balayage de 5 µV/s ont été effectués sur les microbatteries de type W/$Si_{1-x}Ge_x$/LiPONB/Li ($Si_{1-x}Ge_x$ de 100 nm d'épaisseur) dans une fenêtre de potentiel [0,15 V – 1 V] pendant 3 cycles afin d'éviter la cristallisation. Dans un second temps, le cyclage a été réalisé dans une fenêtre de potentiel plus large [0 V – 1 V]. Les voltampérogrammes de ces différents films sont regroupés sur la Figure IV-26.

La Figure IV-26.a représente les voltampérogrammes des films $Si_{1-x}Ge_x$ de 100 nm d'épaisseur au cours du 1er cycle dans une fenêtre de potentiel [0,15 V – 1 V]. Les contributions caractéristiques des étapes d'insertion/désinsertion du lithium dans des films de $Si_{1-x}Ge_x$ ont été observées. Dans cette gamme de potentiel, on note l'absence de la cristallisation de la phase $Li_{15}(Si_{1-x}Ge_x)_4$. Par ailleurs, le pic caractéristique de la réduction de l'oxyde de surface est décalé vers les plus hauts potentiels lorsque la teneur en germanium augmente. En effet, ces pics se trouvent respectivement à 390 mV, à 450 mV et à 520 mV pour des films de $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ et $Si_{0,2}Ge_{0,8}$. Ce phénomène est tout à fait attendu, étant donné la position des pics de réduction de l'oxyde (ou oxynitrure à l'interface électrode/LiPONB pour le silicium et le germanium qui se trouvent respectivement à 280 mV et à 790 mV.

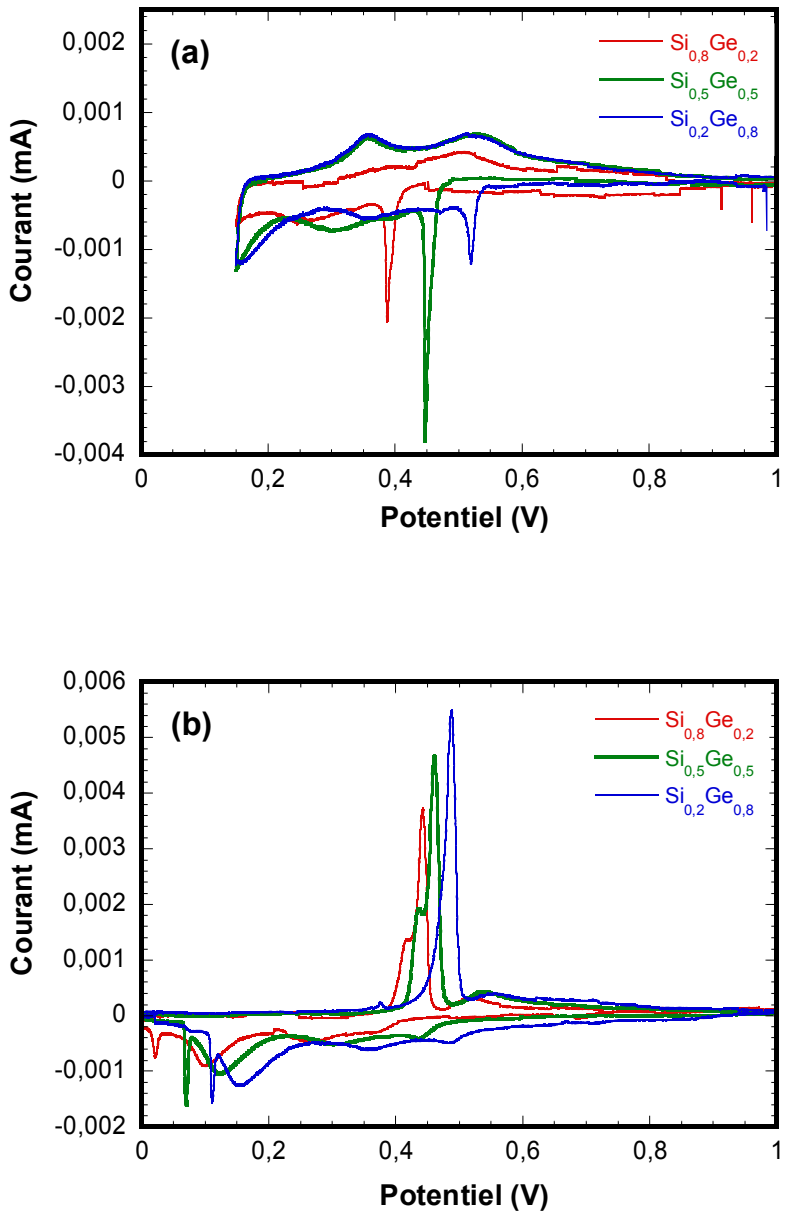

Figure IV-26: Voltampérogrammes des films $Si_{1-x}Ge_x$ de 100 nm en électrolyte solide (W/ $Si_{1-x}Ge_x$/LiPONB/Li) effectués à une vitesse de balayage de potentiel de 5 µV/s et dans des fenêtres de potententiel (a) [0,15 V – 1 V] et (b) [0 V – 1 V].

La Figure IV-26.b représente les voltampérogrammes de ces mêmes électrodes $Si_{1-x}Ge_x$ de 100 nm au cours du 1er cycle dans la fenêtre de potentiel [0 V – 1 V] après avoir effectué 3 cycles dans la fenêtre de potentiel [0,15 V – 1 V]. Dès le 1er cycle effectué dans cette gamme de potentiel, on peut remarquer l'apparition d'un pic fin en fin de décharge ainsi que les pics intenses en charge qui caractérisent la présence de la phase cristallisée $Li_{15}(Si_{1-x}Ge_x)_4$. Rappelons que la présence de ces pics de cristallisation n'a pas été vue en électrolyte liquide pour les films de $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ même après 10 cycles effectués entre 0 V et 1 V en voltampérométrie cyclique. Un décalage de ces pics est observé vers les potentiels plus élevés avec l'augmentation de la teneur en germanium dans les électrodes $Si_{1-x}Ge_x$ (Tableau IV-4). On peut noter que le potentiel des pics d'amorphisation évolue de manière relativement linéaire en fonction de la composition des films minces $Si_{1-x}Ge_x$. Pour les pics de réduction de l'oxyde de surface et les pics d'amorphisation (oxydation), une évolution linéaire n'est observée que pour les compositions x comprise entre 0,2 et 0,8 (Figure IV-27).

Pour les films de composition $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ et $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ deux pics intenses sont observés en oxydation à la place d'un pic unique pour le film de $Si_{0,2}Ge_{0,8}$. Ce phénomène a été précédemment observé pour les films $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ en électrolyte liquide et pour les films de Ge de 100 nm en électrolyte solide.

Tableau IV-4: Potentiel des différents pics en voltammétrie cyclique des films minces $Si_{1-x}Ge_x$ en fonction de la composition.

Composition	Pic de réduction de l 'oxyde de surface (mV)	Pic de cristallisation (mV)	'Pic d'amorphisation' (mV)
Si	192	14	413
$Si_{0,8}Ge_{0,2}$	387	20	442
$Si_{0,5}Ge_{0,5}$	447	68	459
$Si_{0,2}Ge_{0,8}$	521	111	487
Ge	785	110	500

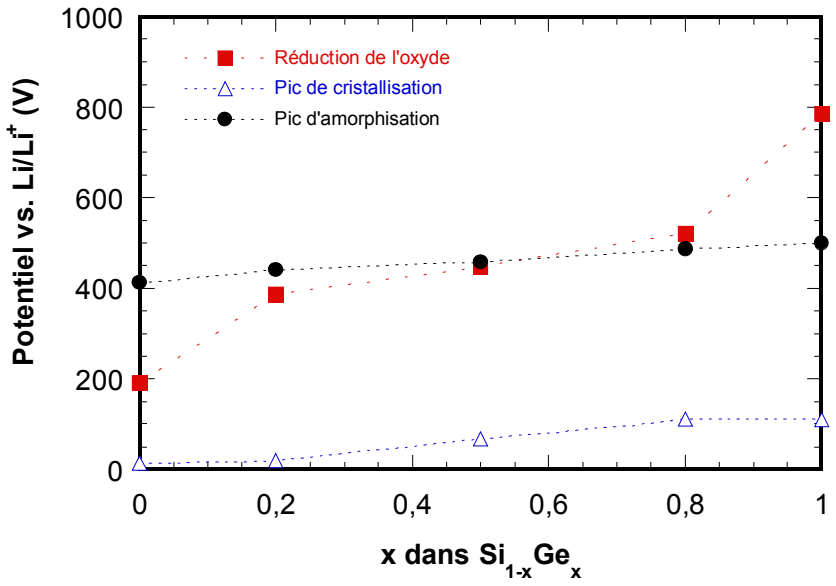

Figure IV-27: Position des pics en voltammétrie cyclique en fonction de la composition des couches minces $Si_{1-x}Ge_x$.

5. Etude des systèmes $Si_{1-x}Mo_x$/LiPONB/Li

Le comportement électrochimique de films de $Si_{1-x}Mo_x$ en électrolyte solide a été étudié en voltampérométrie cyclique et en cyclage multirégime. Pour permettre une comparaison avec les résultats obtenus en électrolyte liquide, les mêmes conditions de cyclages ont été imposées. Des cycles de voltammétrie cyclique à une vitesse de balayage de 5 µV/s ont été effectués sur les microbatteries de type W/$Si_{0,92}Mo_{0,08}$/LiPONB/Li (électrode $Si_{1-x}Mo_x$ de 100 nm d'épaisseur) dans une fenêtre de potentiel [0 V – 1 V]. Les voltampérogrammes de ce film sont représentés sur la Figure IV-28. Au cours de la 1ère décharge, on peut remarquer l'absence des deux contributions caractéristiques les étapes d'insertion II et III. Un courant presque nul a été observé jusqu'à l'apparition brutale d'un pic intense vers 160 mV ce qui prouve une insertion du lithium difficile dans le matériau. Ensuite le pic caractéristique de l'étape d'insertion du lithium III dans le silicium a été observé. Au-delà de la 1ère charge, deux contributions caractéristiques des deux étapes de désinsertion du lithium II et III dans le silicium ont été observées.

A partir du 2ème cycle, les trois contributions caractéristiques des trois étapes d'insertion I, II et III comme dans le silicium pur sont respectivement observées aux potentiels de 290 mV, 230 mV et 83 mV en décharge. L'allure des courbes reste stable aux cycles suivants. Tout comme avec un électrolyte liquide, aucun pic remarquable caractéristique de la formation de la phase cristallisée $Li_{15}Si_4$ (en décharge ou en charge) n'est observé au cours des 15 premiers cycles malgré un cyclage lent entre 0 V et 1 V (Figure IV-28).

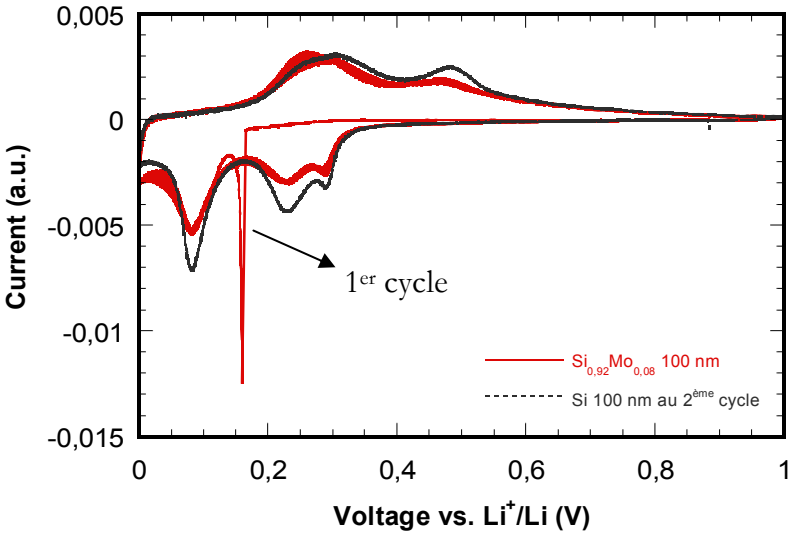

Figure IV-28: Voltampérogramme effectué à une vitesse de balayage de potentiel de 5 µV/s dans la gamme de potentiel [0 V – 1 V] d'une microbatterie de type $Si_{0,92}Mo_{0,08}$/LiPONB/Li au cours des 15 premiers cycles comparé avec celui d'un film de Si de 100 nm.

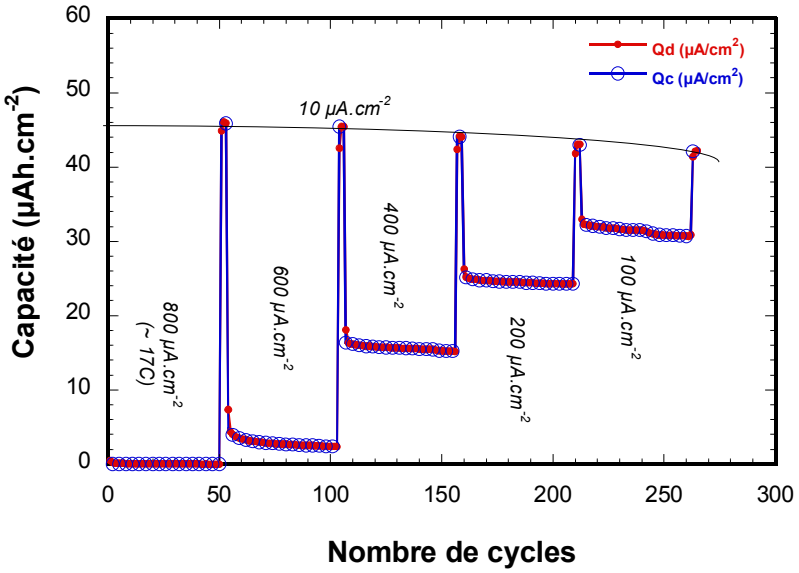

Figure IV-29: Evolution de la capacité d'une microbatterie de type W/$Si_{0,92}Mo_{0,08}$/LiPONB/Li cyclée sous différentes densités de courant dans une fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V] (surface active = 0,96 cm², épaisseur de $Si_{0,92}Mo_{0,08}$ = 85 nm).

Les cyclages en multirégime ont été effectués sur la même microbatterie de type W/$Si_{0,92}Mo_{0,08}$/LiPONB/Li après avoir préalablement effectué 15 cycles en voltammétrie cyclique. Les mêmes conditions de cyclage utilisées pour les films mince de Si ont été appliquées. L'évolution de la capacité en fonction de la densité de courant appliquée est représentée sur la Figure IV-29. La capacité réversible initiale à 10 µA.cm^{-2} est égale à 46 µAh.cm^{-2}. Sous une forte densité de courant, de 800 à 600 µA.cm^{-2}, l'insertion du lithium dans le matériau semble impossible, ce qui se traduit respectivement par une

valeur de capacité nulle ou de 3 µAh.cm^{-2}. A partir de 400 µA.cm^{-2}, l'insertion/désinsertion du lithium semble plus aisée, ce qui se traduit par une valeur de capacité de 16 µAh.cm^{-2} pour 400 µA.cm^{-2} et de 25 µAh.cm^{-2} pour 200 µA.cm^{-2} avec une bonne cyclabilité. A 100 µAh.cm^{-2} une valeur de capacité initiale de 33 µAh.cm^{-2} a été atteinte mais avec une perte légère de capacité au cours des cycles (de 7 % environ après 50 cycles). Comme cela est visible sur la Figure IV-30, ceci est dû à une polarisation plus élevée que celle du Si pur lors de la phase de désinsertion qui limite la capacité d'extraction du lithium de l'électrode.

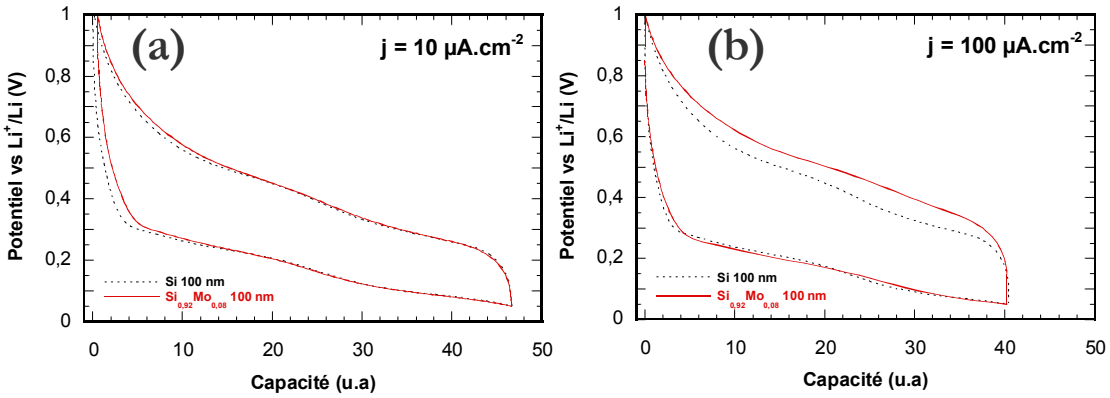

Figure IV-30: Courbes galvanostatiques effectuées sous une densité de courant (a) de 10 µA.cm^{-2} et (b) de 100 µA.cm^{-2} dans une fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V] pour des films minces de $Si_{0,92}Mo_{0,08}$ et de Si de 100 nm en électrolyte solide.

En conclusion, malgré la faible teneur en Mo dans l'électrode, un comportement très différent par rapport au Si pur a été observé, avec des performances nettement amoindries.

6. Etude des systèmes multicouches $(Si/Ge)_n$/LiPONB/Li

Afin d'étudier l'influence de la nanostructuration des électrodes sur le comportement électrochimique, des études par voltammétrie cyclique, en cyclage longue durée et en cyclage multirégime à différentes densités de courant ont été effectuées sur une électrode constituée de multicouches de (Si/Ge)n. Les épaisseurs des couches de Si et Ge ont été calculées afin d'obtenir une composition équivalente à $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ avec une épaisseur totale de 100 nm, ce qui correspond à un empilement de 5 couches de Si de 10 nm et de 5 couches de 10 nm.

La Figure IV-31 présente les voltampérogrammes d'une microbatterie de type W/$(Si/Ge)_n$/LiPONB/Li effectués à une vitesse de balayage de potentiel de 5 µV/s entre 0 et 1 V au cours des six premiers cycles. Au cours du premier cycle, l'insertion du

lithium dans les couches de (Si/Ge)n semble difficile, cela se traduit par la quasi-absence des pics en décharge, seul le pic à 280 mV est visible. Au cours de la 1ère charge, on note la présence de deux contributions à 355 mV et 500 mV correspondantes aux étapes de désinsertion du lithium (II et III) dans le silicium ou le germanium.

Au cours du deuxième cycle, le pic de réduction de l'oxyde de surface n'est plus visible. On voit apparaitre deux contributions à 360 et 170 mV en décharge correspondant à deux étapes d'insertion du lithium. Ces deux contributions se trouvent à des potentiels intermédiaires entre des étapes d'insertion du lithium dans le silicium et dans le germanium. De même qu'au 1er cycle, on note une augmentation brutale du courant en fin de décharge vers 50 mV. En charge on retrouve les deux contributions de désinsertion du lithium mais avec une intensité plus élevée.

A partir du 3ème cycle, on note l'absence de l'augmentation brutale du courant en fin de décharge. Le comportement des cycles commence à se stabiliser avec la présence de deux étapes d'insertion à 400 mV et à 180 mV en décharge et deux étapes de désinsertion à 355 mV et 500 mV en charge. Par ailleurs, on note l'apparition progressive au cours du cyclage d'une contribution peu marquée vers 800 mV en charge. Cette dernière a été observée précédemment pour les films de Si cyclés en électrolyte liquide.

L'insertion difficile du lithium dans les électrodes multicouches de type (Si/Ge)n pourrait être attribuée à l'existence de couches d'interphase entre Si et Ge formées lors du dépôt par alternance des couches Si et Ge, qui nécessitent une activation électrochimique préalable avant de permettre un cyclage normal. Ce phénomène pourrait être à l'origine de l'augmentation brutale du courant observée pour les deux premiers cycles.

Au final, le voltammogramme du multicouche n'est ni une superposition des étapes relatives au silicium et au germanium purs, ni une courbe moyenne correspondant à la composition globale $Si_{0,5}Ge_{0,5}$, mais est en fait très similaire à celui du germanium pur seul. A l'inverse de l'effet recherché visant à améliorer les performances des électrodes Si_xGe_{1-x} par création de zones de charge d'espace, il semble que la succession d'interfaces soit donc un frein à la diffusion du lithium.

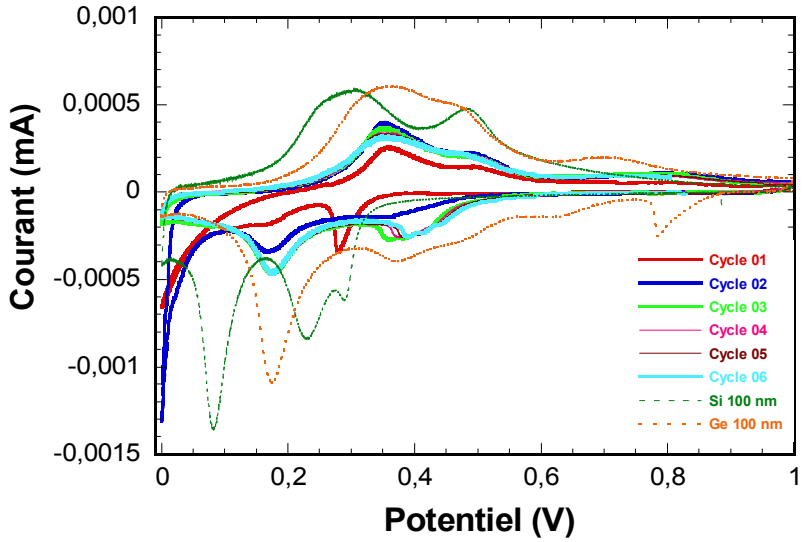

Figure IV-31: Voltampérogrammes d'une microbatterie de type W/(Si/Ge)$_n$/LiPONB/Li cyclée avec une vitesse de balayage de 5 µV/s entre 0 et 1 V (surface active = 0,187 cm², épaisseur des couches de Si,Ge = 6 nm).

Le cyclage longue durée a été effectué à 100 µA.cm^{-2} entre 0 V et 1 V sur la même microbatterie après avoir préalablement effectué 6 cycles de voltammétrie cyclique. La cyclablité de cette microbatterie est représentée sur la Figure IV-32. La capacité réversible initiale à cette densité de courant est de 26 µAh.cm^{-2}. On note une augmentation légère de la valeur de capacité au cours de 80 premiers cycles. Ensuite la capacité reste stable à 28 µAh.cm^{-2} pendant plus de 300 cycles. L'augmentation légère de la capacité au cours des 80 premiers cycles pourrait être attribuée au processus d'activation électrochimique.

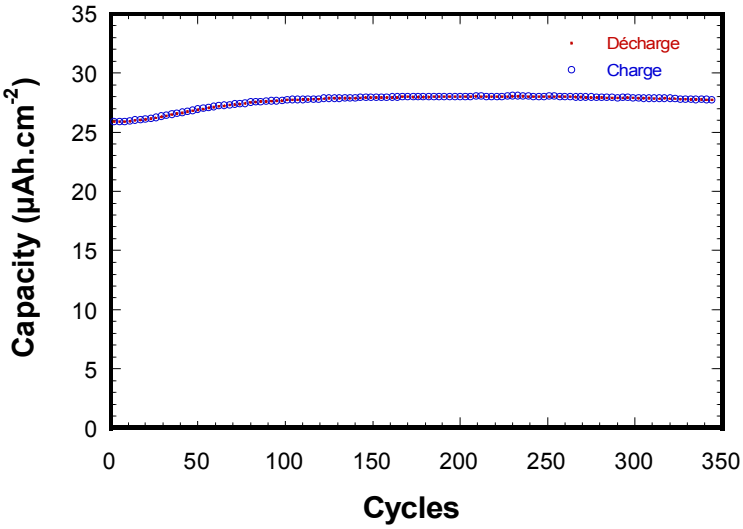

Figure IV-32: Evolution de capacité en fonction des cycles d'une microbatterie de type W/(Si/Ge)$_n$/LiPONB/Li cyclée à 100 µA.cm^{-2} entre 0 V et 1 V (surface active = 0,187 cm², épaisseur des couches de Si,Ge = 10 nm).

La Figure IV-33 représente l'évolution de la capacité en fonction de la densité de courant appliquée pour une microbatterie de type W/(Si/Ge)$_n$/LiPONB/Li cyclée dans une fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V]. Pour une épaisseur totale de 90 nm, la capacité réversible initiale à 10 µA.cm^{-2} est de 27 µAh.cm^{-2}, ce qui correspond à une capacité volumique de 300 µAh.cm^{-2}.µm^{-1}. Cette valeur correspond seulement à 36 % de la capacité théorique de la phase $Li_{15}Si_4$ (835 µAh.cm^{-2}.µm^{-1}) ou à 40 % de la capacité théorique de la phase $Li_{15}Ge_4$. Cela pourrait être dû une lithiation incomplète de l'électrode multicouche à cause de la difficulté à faire diffuser le lithium à travers l'interface Si/Ge. On note également une augmentation légère de la capacité à cette densité de courant au cours du cyclage.

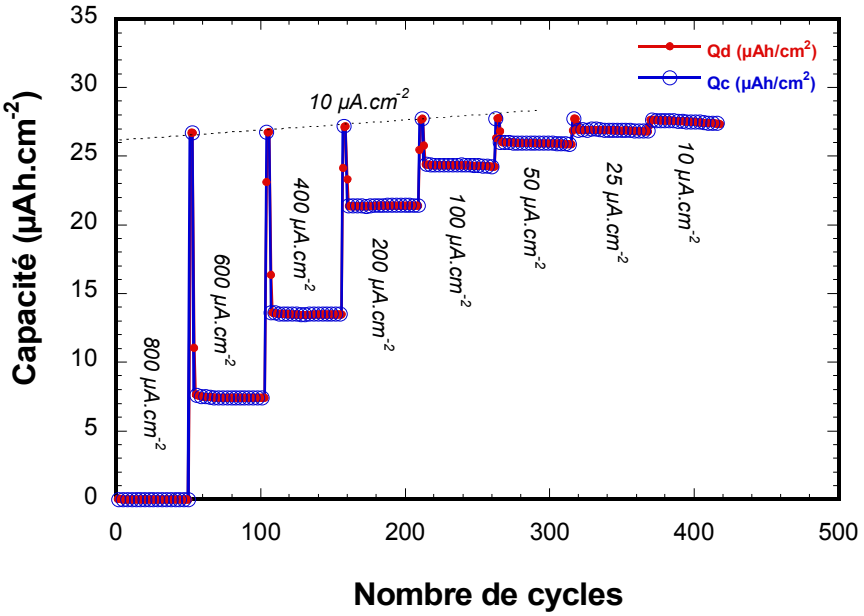

Figure IV-33: Evolution de la capacité d'une microbatterie de type W/(Si/Ge)$_5$/LiPONB/Li cyclée sous différentes densités de courant dans une fenêtre de potentiel [0,05 V – 1 V] (surface active = 0,94 cm², épaisseur des couches de Si,Ge = 8 nm).

Sous une forte densité de courante de 800 µA.cm^{-2}, l'insertion du lithium dans le matériau semble impossible, ce qui se traduit par une valeur de capacité nulle. A des densités de courant moins élevées, l'insertion/désinsertion du lithium dans l'électrode semble plus aisée avec une excellente cyclablité. Sous une faible densité de courant, la capacité reste très stable. A titre de comparaison, à 600 µA.cm^{-2}, une valeur de capacité de 7 µAh.cm^{-2} a été observée, ce qui montre que l'insertion du lithium est plus aisée pour les multicouches de (Si/Ge)n que pour les films $Si_{1-x}Mo_x$ pour lesquels la valeur de capacité n'atteint que 3 µAh.cm^{-2} (cf. Figure IV-29).

7. Intégration dans une microbatterie tout solide lithium-ion

Des cellules lithium-ion de 25 mm² incluant une électrode négative de Si (65 nm) ont été élaborées. L'électrode positive est elle constituée de TiO_xS_y préalablement lithiée. Dans cet empilement complet, il faut noter que le Si n'est plus désormais déposé en premier sur le collecteur de courant. La succession des films est donc la suivante : Collecteur/Li_xTiOS/LiPONB/Si/Collecteur/Encapsulation.

Dans cette configuration, l'accumulateur est déchargé et sa tension de circuit ouvert initiale est voisine de 1,8V. Ceci en facilite la manipulation du fait de la plus faible réactivité de l'électrode négative de silicium par rapport à du lithium métallique, et également l'intégration en boitier en autorisant une mise en court-circuit sans dommage. Le cyclage débute donc par une charge.

La Figure IV-34 illustre les résultats prometteurs des premiers essais effectués avec une électrode négative d'environ 65 nm d'épaisseur. La capacité échangée d'environ 30 - 40 $\mu Ah.cm^{-2}$ (correspondant à 460-615 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ pour le silicium) est relativement stable et la perte irréversible modérée. En l'absence d'électrode de référence permettant de visualiser le comportement individuel de chaque électrode, l'examen des courbes de capacité incrémentale permet de mieux discerner les étapes mises en jeu. Dans le cas présenté, nous pouvons déterminer la correspondance des pics de capacité incrémentale avec les étapes I, II, et III d'insertion et de désinsertion du lithium dans le silicium. Le silicium semble se comporter de manière attendue (pas de cristallisation). Par ailleurs, il est mis en évidence qu'un peu de lithium métallique se dépose en fin de charge (excès de Li côté positive par rapport à la capacité disponible dans le Si) et est consommé en premier lieu lors de la décharge de la microbatterie.

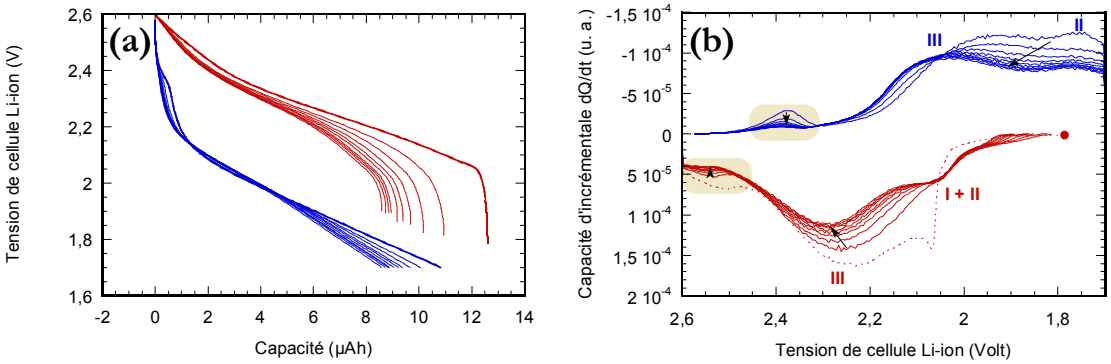

Figure IV-34: (a) Evolution de la capacité en décharge et en charge en fonction du potentiel au cours des cycles et (b) courbe de capacité d'incrémentale d'une microbatterie de type LiTiOS/LiPONB/Si. Le sens des axes a été inversé pour faciliter la comparaison avec le comportement du silicium seul.

Dans le cas de l'application visée, la possibilité de réaliser la charge à tension constante (2,6 V) est envisagée. De manière quelque peu attendue et comme le montre l'allure des courbes de décharge et de capacité incrémentale, ce mode de charge provoque rapidement un dépôt de Li métal (Figure IV-35), s'amplifiant au cours des cycles. La quantité de Li déposée est dans ce cas plus importante que celle due au simple déséquilibrage de capacité positive/négative. Ceci est dû principalement au fait que la densité de courant transitoire induite par ce mode de charge est élevée, alors que le lithium ne peut s'insérer rapidement dans le silicium. Il va donc commencer à se déposer sur ce dernier dès lors que le potentiel de réduction du lithium est atteint à l'interface électrode/électrolyte.

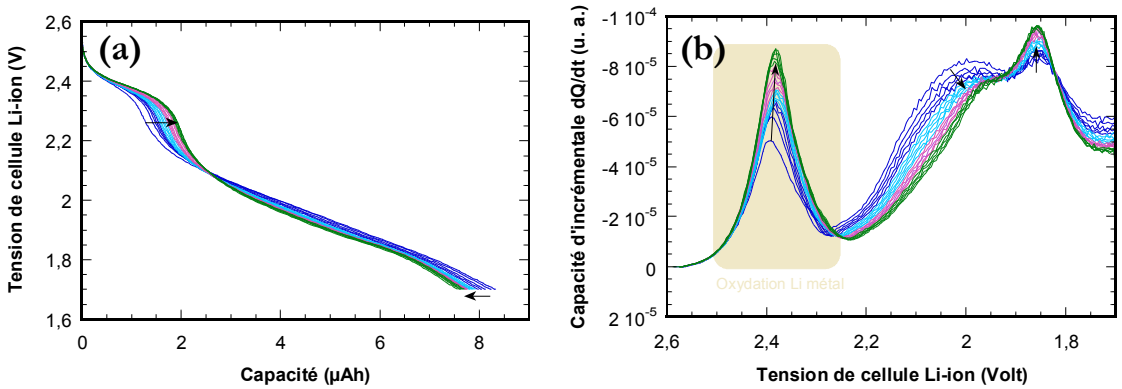

Figure IV-35 : (a) Courbes de décharge à courant constant de 100µA.cm^{-2} et (b) capacité incrémentale d'une microbatterie Li-ion de type $Li_xTiOS/LiPONB/Si$ dans le cas d'une charge à tension constante appliquée.

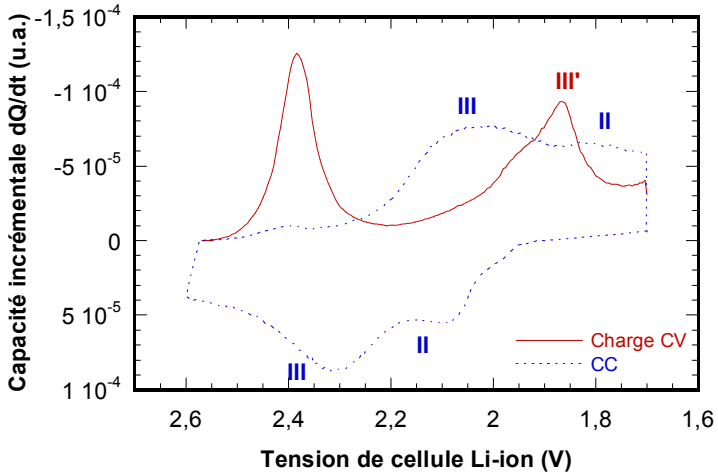

Figure IV-36 : Courbe de capacité incrémentale d'une microbatterie Li-ion de type LiTiOS/LiPONB/Si en charge à courant constant (trait continu) et en charge à tension constante (pointillé).

Par ailleurs, la courbe de capacité incrémentale (Figure IV-36) témoigne d'une fraction d'alliage cristallisé $Li_{15}Si_4$ (pic en décharge à 1,85 V) et parallèlement d'un impact

négatif sur la cyclabilité du système comparativement au mode de charge à courant constant.

Une microbatterie Li-ion $Li_xTiOS/LiPONB/Si$ a pu être cyclée entre 1,7 V- 2,6 V en mode galvanostatique avec une densité de courant de 100 µA.cm^{-2} pendant 150 cycles, avec une perte de capacité modérée (0,024 µAh/cycle) (Figure IV-37.a). Arrêtée en fin de décharge, elle a subi trois étapes de solder-reflow consécutives avant d'être remise en cyclage. Bien qu'une phase transitoire de rémission sur quelques cycles ait été enregistrée, témoignant vraisemblablement de modifications mineures aux interfaces, le comportement de cette batterie ne s'en trouve pas affecté. La cyclabilité obtenue reste d'ailleurs identique à celle enregistrée avant le solder-reflow, et l'allure de la courbe de décharge est peu modifiée (Figure IV-37.b).

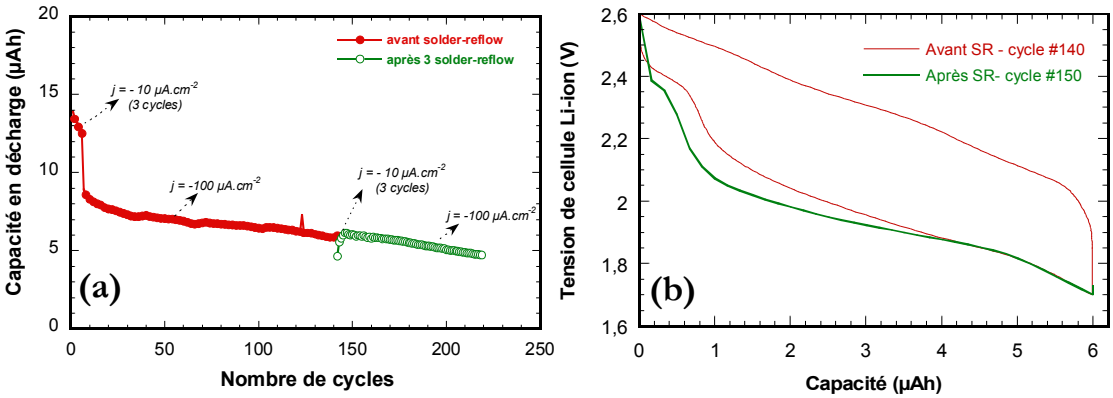

Figure IV-37 : Evolution de la capacité (a) en fonction du nombre de cycles et (b) en fonction de la tension avant et après 3 solder-reflow d'une microbatterie Li-ion de type LiTiOS/LiPONB/Si.

L'ensemble de ces éléments valide l'intérêt du choix du silicium (et vraisemblablement du Ge) pour répondre à la problématique posée du solder-reflow.

8. Conclusion

Pour finaliser nos études, nous avons intégré nos couches minces optimisées présentant différentes compositions $Si_{1-x}Ge_x$ (ou $Si_{1-x}Mo_x$) et une morphologie dense dans des microbatteries tout solide. Dans un premier temps, nous avons préparé les systèmes suivants électrode/LiPONB/Li afin de comparer les performances de nos électrodes associées à un électrolyte solide avec celles obtenues en électrolyte liquide.

Le comportement en électrolyte solide est globalement similaire à celui observé en électrolyte liquide avec la présence de deux étapes d'insertion/désinsertion entre 0,05 V et 1 V. Nous observons néanmoins au premier cycle un pic de réduction intense vers 290 mV pour Si (et 800 mV pour Ge) qui pourrait être attribué à la réduction d'un oxyde ou d'un oxynitrure formé à l'interface entre l'électrode et le LiPONB. Malgré l'existence de ce pic intense, la capacité irréversible au premier cycle reste très faible (2,6 $\mu A.cm^{-2}$ au lieu de 18 $\mu A.cm^{-2}$ pour Si en électrolyte liquide).

Un cyclage longue durée en configuration tout solide avec une électrode de Si a été effectué sous une densité de courant de 100 $\mu A.cm^{-2}$ dans la fenêtre de potentiel [0,05 V – 1V]. Après une phase d'activation électrochimique (cyclage à 1 $\mu A.cm^{-2}$ pendant 2 cycles), une excellente cyclabilité a été obtenue, avec une capacité stable d'environ 800 $\mu Ah.cm^{-2}\mu m^{-1}$ (proche de la densité théorique) sur 1500 cycles et un rendement coulombien proche de 100 %. Les clichés de microscopie électronique à balayage nous montrent que la variation volumique n'entraine pas d'endommagement notable au sein de l'empilement. Par ailleurs, il apparaît clairement que l'épaisseur de l'électrode en fin de charge est systématiquement supérieure à celle de la couche initiale, le phénomène étant amplifié au cours du cyclage. Il est raisonnable de penser que l'électrode devient de plus en plus poreuse, même si cela n'est pas vraiment visible sur les photographies MEB.

Le cyclage galvanostatique a également été mené à différentes densités de courant. Il faut noter que les microbatteries peuvent supporter une densité de courant jusqu'à 800 $\mu A.cm^{-2}$. Dans le cas du Si, une perte de capacité associée à une perte de rendement coulombien a été observée pour les faibles densités de courant. En revanche, pour le Ge, la perte de capacité observée à forte densité de courant est globalement plus modérée que pour le Si et la tenue en cyclage est nettement améliorée à bas courant. Par ailleurs, la cristallisation de la phase $Li_{15}Si_4$ ne se produit pas en conditions normales de cyclage, même sous une faible densité de courant et pour une borne basse fixée à 0 V. Il est néanmoins possible de provoquer sa formation en maintenant le potentiel à 0 V pendant plusieurs heures.

Pour mieux appréhender les différences de comportement entre les électrodes de Si et de Ge, des mesures de coefficient de diffusion du Li dans Si et Ge ont été effectuées

par GITT. Ce dernier est systématiquement plus élevé en charge qu'en décharge, mettant en évidence que la désinsertion du Li est plus aisée. Les valeurs du coefficient de diffusion du Li dans le Ge sont comprises entre 2.10^{-15} cm^2/s et 7.10^{-13} cm^2/s alors que pour Si elles varient de 2.10^{-16} cm^2/s à 8.10^{-14} cm^2/s. Par conséquent, elles sont supérieures dans Ge d'un facteur allant de 5 à 10 par rapport à celles mesurées dans Si.

Dans un second temps, des microbatteries Li-ion en été préparées avec une électrode positive de TiO_xS_y lithiée. Des premiers résultats très prometteurs ont été obtenus. Ainsi, ces microbatteries Li-ion ont pu être cyclées à 100 $\mu A/cm^2$ pendant 150 cycles avec une perte de capacité modérée. De plus, le comportement de la microbatterie ne s'est pas trouvé affecté par trois étapes successives de solder-reflow. La cyclabilité reste identique à celle enregistrée avant le solder-reflow et l'allure de la courbe de décharge est très similaire. Ces résultats permettent de valider le choix du silicium (et vraisemblablement du germanium) en tant qu'électrode négative dans les microbatteries Li-ion et montrent que les objectifs initiaux de la thèse ont été atteints.

Références

[1]. J. Bates et al. **Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films**. *Solid State Ionics*. (53), p.647-654 (1992)

[2]. B. Bang et al. **Electrochemical properties of silicon deposited on patterned wafer**. *J. Power Sources*. (156) (2), p.604--609 (2006)

[3]. T. Minami, **Solid state ionics for batteries**. 2005: Springer Verlag.

[4]. L. Baggetto and P. Notten. **Lithium-Ion (De) Insertion Reaction of Germanium Thin-Film Electrodes: An Electrochemical and In Situ XRD Study**. *J. Electrochem. Soc.* (156), p.A169 (2009)

[5]. C. Fuller and J. Severiens. **Mobility of Impurity Ions in Germanium and Silicon**. *Physical Review*. (96) (1), p.21--24 (1954)

[6]. B. Laforge, **Etude et développement de couches minces de germanium pour une utilisation comme électrode négative dans des microaccumulateurs Li-ion**, Thèse, Ecole des mines de Nancy, (2006)

Conclusion générale

Il existe un intérêt croissant des industriels depuis quelques années pour les microsources d'énergies et en particulier pour les microbatteries au lithium. L'intégration des microbatteries dans des dispositifs de microélectronique nécessite qu'elles soient compatibles avec le solder-reflow qui implique un passage à 260°C pendant quelques minutes. Dans ce contexte, cette thèse a fait l'objet d'une étude approfondie de couches minces de type $Si_{1-x}Ge_x$ (ou $Si_{1-x}Mo_x$) en vue de remplacer le Li métallique dont la température de fusion trop basse ne semble pas compatible avec ce traitement thermique.

Ces matériaux ont été choisis car ils possèdent une capacité volumique importante respectivement égale à 834 $\mu Ah.cm^{-2}\mu m^{-1}$ pour Si et 740 $\mu Ah.cm^{-2}\mu m^{-1}$ pour Ge. Par ailleurs, ils présentent une bonne stabilité thermique, sont facilement préparés par pulvérisation cathodique sous forme de films minces et insèrent le Li à bas potentiel (~ 0,4 V vs Li/Li^+). Leur principal inconvénient est leur forte expansion volumique (de l'ordre de 300 %) qui se produit lors de l'insertion de Li, et qui associée à la formation de la couche de SEI (Solid Electrolyte Interphase) dans cette zone de potentiel, a un effet dramatique sur la tenue en cyclage d'électrodes massives composites cyclées en électrolyte liquide. Par ces effets conjugués, le matériau actif se trouve alors rapidement pulvérisé et la matrice environnante assurant la percolation électronique endommagée. Au final, la perte du contact électronique entre le matériau actif et le collecteur de courant se traduit par une perte rapide de capacité. Les effets sont néanmoins minimisés lorsque l'électrode se présente sous la forme d'une couche mince amorphe ayant une épaisseur ne dépassant pas quelques centaines de nanomètres.

Dans le cadre de cette étude, toutes les électrodes de $Si_{1-x}Ge_x$ (ou $Si_{1-x}Mo_x$) ont été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence en mode RF ou DC à partir d'une cible unique ou de deux cibles (co-pulvérisation ou électrodes multicouches nanostructurées). Dans un premier temps, nous avons optimisé les conditions de dépôt en modulant la puissance appliquée à la cible, la pression totale d'argon, l'épaisseur de la couche mince, la nature de l'électrolyte liquide (avec ou sans carbonate de vinylène) et la nature des cibles. Toutes les couches préparées dans cette thèse sont mal cristallisées, seules deux bosses situées vers 27° et 52° sont présentes sur le diagramme de diffraction de rayons X. Les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues avec des couches minces denses préparées à faible pression totale (0,5 Pa) et sous une puissance égale ou supérieure à 60 W (même si cette dernière influence peu le comportement en cyclage). Par ailleurs, une épaisseur de 100 nm semble être adaptée pour conserver une bonne capacité sur plusieurs centaines de cycles en minimisant la fissuration progressive de l'électrode induite par les variations volumiques. De plus, le rôle bénéfique du carbonate de vinylène comme additif à l'électrolyte (ici $LiPF_6$ 1M dans EC :PC :DMC

1 :1 :3) a été confirmé. Ainsi, la formation contrôlée d'une couche de passivation à la surface de l'électrode semble empêcher la pénétration de l'électrolyte et la création de fissures au sein de l'électrode et améliore ainsi la tenue en cyclage. Un effet protecteur équivalent a par ailleurs été observé avec le dépôt d'une fine couche de LIPONB de 200 nm à la surface de l'électrode (dans ce cas, une étape d'activation est nécessaire pour permettre un cyclage normal). Nous avons également constaté que la composition de l'électrode influence considérablement la tenue en cyclage en électrolyte liquide. Ainsi, Ge conserve 96 % de sa capacité initiale réversible après 300 cycles, alors que Si présente une perte de 54 % et les films de $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ présentent une tenue en cyclage intermédiaire avec une perte de capacité de 36 %.

Dans un second temps, une étude électrochimique approfondie a été menée en électrolyte liquide sur des couches de Si et Ge optimisées ainsi que sur des couches mixtes $Si_{1-x}M_x$ (M = Ge, Mo) préparées par co-pulvérisation cathodique. Des mesures par voltammétrie cyclique ont été menées pour identifier les différentes étapes de réduction et d'oxydation. Deux processus irréversibles correspondant à la formation de la couche interfaciale (SEI) et à la réduction de l'oxyde de surface ont été identifiés conduisant à une perte de capacité d'environ 20-30 $\mu Ah.cm^{-2}$ pour les électrodes de Si. Un pic de réduction supplémentaire est observé lorsque la borne basse est abaissée à 0 V (17 mV pour Si) qui correspond à la formation de la phase cristallisée $Li_{15}Si_4$. Un pic correspondant à la destruction de cette phase cristallisée est observé en oxydation vers 440 mV (ce qui se traduit par l'existence d'un plateau sur la courbe de cyclage galvanostatique). Cette phase cristallisée $Li_{15}Si_4$ qui n'est pas présente sur le diagramme de phase semble être formée par un processus lent de germination-croissance. Cependant, elle est métastable et il est difficile de définir précisément les conditions de cyclage qui conduisent à sa formation. En électrolyte liquide, elle n'est jamais formée au premier cycle quelles que soient les conditions de cyclage dans la fenêtre [0 V - 1 V/Li^+/Li]. Elle semble plus facile à former sous une densité de courant très faible (en voltammétrie cyclique) et à une température de 55°C. Par ailleurs, comme elle est formée à très bas potentiel, l'existence d'une polarisation (ou d'une surtension) même faible est suffisante pour empêcher sa formation. Il faut réduire l'électrode jusqu'au dépôt de lithium métallique pour être certain de la former. Néanmoins, il est important de noter que la formation de cette phase cristallisée n'a pas d'effet néfaste sur la tenue en cyclage de l'électrode, contrairement à ce qui est mentionné dans la littérature.

Des étapes similaires de réduction et d'oxydation ont été observées pour le Ge avec des décalages en potentiel de l'ordre de 100 à 200 mV. La capacité irréversible est néanmoins plus faible au premier cycle pour Ge (10 $\mu Ah.cm^{-2}$ au lieu de 18 $\mu Ah.cm^{-2}$ pour Si). La formation de la phase $Li_{15}M_4$ semble être plus facile que pour Si. Elle se

caractérise par la présence d'un pic en réduction vers 100 mV, ce pic induisant un ou plusieurs pics en oxydation vers 500 mV. Trois compositions d'électrodes $Si_{1-x}Ge_x$ ont également été étudiées en électrolyte liquide. Selon la composition, les pics d'oxydation et de réduction sont attribuables à Si, Ge ou bien sont intermédiaires.

Des études préliminaires ont été menées *ex-situ* par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie XPS sur les électrodes lithiées de Si afin de préciser la structure locale des composés formés au cours du cyclage et étudier la couche d'interphase. Ces analyses montrent clairement que toutes les couches lithiées sont recouvertes par une couche épaisse d'interphase constituée majoritairement de carbonate de lithium et d'un peu de sel présent dans l'électrolyte (malgré un rinçage soigneux). Parmi les différentes électrodes étudiées, deux types de signatures ont pu être observées pour le Si, ce dernier étant entouré soit de Si ou bien de Li. Dans ce dernier cas, il n'a pas été possible de différencier les différentes phases d'alliages susceptibles de se former. L'analyse par microscopie électronique à transmission confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec la présence de deux anneaux sur le cliché de diffraction correspondant aux deux distances caractéristiques de la structure du Si. Lorsque l'insertion du lithium débute, une amorphisation se produit. Cependant, le matériau en fin de charge (après une décharge à 0 V) est nanocristallisé.

Finalement, nous avons intégré nos couches minces de $Si_{1-x}Ge_x$ (ou $Si_{1-x}Mo_x$) optimisées dans des microbatteries tout solide afin de vérifier si le remplacement du Li par Si permet de satisfaire aux conditions de solder-reflow. Tout d'abord, nous avons étudié les systèmes suivants : électrode/LiPONB/Li afin de comparer les performances de nos films en système tout solide avec celles obtenues en électrolyte liquide. Dans un second temps, nous avons préparé des microbatteries Li-ion. Les études en voltammétrie cyclique ont montré que les processus d'oxydation et de réduction sont similaires à ceux observés en électrolyte liquide, à l'exception d'un pic de réduction intense vers 290 mV pour Si (et 800 mV pour Ge) uniquement visible au premier cycle qui pourrait correspondre à la réduction d'un oxyde ou d'un oxynitrure formé à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Malgré l'existence de pic intense, la capacité irréversible au premier cycle reste très faible (2,6 $\mu A.cm^{-2}$ au lieu de 18 $\mu A.cm^{-2}$ pour Si en électrolyte liquide)

Une excellente cyclabilité a été obtenue avec une électrode de Si, avec une capacité stable sur 1500 cycles et un rendement coulombien proche de 100 %. Une étude par microscopie électronique à balayage nous a montré que la variation volumique n'entraine pas d'endommagement notable au sein de l'empilement mais que l'épaisseur de l'électrode en fin de charge est systématiquement supérieure à celle de la couche initiale. Le phénomène semble d'ailleurs s'amplifier au cours des cycles. Même si cela est

difficilement visible, il est raisonnable de penser que l'électrode devient de plus en plus poreuse. Ainsi, dans le cas des microbatteries tout solide, il semble que tant que l'épaisseur de l'électrode de Si reste relativement faible (typiquement 100 nm), le système monolithique supporte les variations dimensionnelles. Ceci n'est d'ailleurs pas totalement surprenant si nous comparons les variations d'épaisseur attendues avec Si ou Ge avec celles mises en jeu dans le cas de l'utilisation d'une électrode de Li métallique. Ainsi pour une capacité équivalente de 206 $\mu Ah/cm^2$, la variation d'épaisseur de l'électrode de Li atteint 1000 nm alors qu'elle ne vaut que 670 nm pour Ge et 693 nm pour Si.

Des études en cyclage galvanostatique menées à différentes densités de courant ont confirmé le bon comportement des microbatteries tout solide. Pour le Si, nous observons cependant une moins bonne tenue en cyclage quand ce dernier est effectué à faible densité de courant. Pour le Ge, la perte de capacité observée à forte densité de courant est globalement plus modérée que pour le Si et la tenue en cyclage est nettement améliorée à bas courant. Par ailleurs, la cristallisation de la phase $Li_{15}Si_4$ ne se produit pas en conditions de cyclage normales, même sous une faible densité de courant et pour une borne basse fixée à 0 V. Il est néanmoins possible de provoquer sa formation en maintenant le potentiel à 0 V pendant plusieurs heures.

Pour mieux comprendre les différences de comportement entre les électrodes de Si et de Ge, des mesures de coefficient de diffusion du Li dans le matériau ont été effectuées par GITT. Il apparaît clairement que ce dernier est systématiquement plus élevé en charge qu'en décharge, mettant en évidence que la désinsertion du Li est plus aisée. Les valeurs du coefficient de diffusion du Li dans le Ge sont supérieures d'un facteur allant de 5 à 10 par rapport à celles mesurées dans Si.

Au final, une électrode de Si en couche mince a été intégrée dans une microbatterie Li-ion avec une électrode positive de TiOS lithiée comme électrode positive. Une telle microbatterie a pu être cyclée à 100 $\mu A/cm^2$ pendant 150 cycles avec une perte de capacité modérée. Par ailleurs, le comportement de la microbatterie n'a pas été affecté par trois étapes successives de solder-reflow. Ces premiers résultats semblent par conséquent très prometteurs et valident le choix du Si (et vraisemblablement du Ge) en tant qu'électrode négative dans les microbatteries Li-ion.

Les études sur les processus d'insertion/désinsertion du Li dans les électrodes de $Si_{1-x}Ge_x$ devront être poursuivies notamment par des études par spectroscopie XPS, par microscopie électronique à transmission mais aussi par RMN. Par ailleurs, l'électrode de Si en couche mince constitue une configuration modèle (exempt de liant, de conducteur électronique) qui devrait faciliter l'étude de l'interaction électrode/électrode liquide et permettre de mieux comprendre l'effet de certains additifs et de la densité de courant locale sur la tenue en cyclage de ce matériau.