



Étude de couches minces de CuO pour électrode positive à forte capacité surfacique : Application aux microbatteries au lithium

Delphine Poinot

► To cite this version:

Delphine Poinot. Étude de couches minces de CuO pour électrode positive à forte capacité surfacique : Application aux microbatteries au lithium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT : 2011BOR14363 . tel-00834384

HAL Id: tel-00834384

<https://theses.hal.science/tel-00834384>

Submitted on 14 Jun 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



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Delphine POINOT

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

**Etude de couches minces de CuO pour électrode positive à forte capacité surfacique.
Application aux microbatteries au lithium.**

Soutenue le 28 novembre 2011

Après avis de :

Mme GRANIER, Agnès
Mme MONCONDUIT, Laure

Directeur de recherche - CNRS/IMN
Directeur de recherche - CNRS/ICG

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. DELMAS, Claude
Mme GRANIER, Agnès
Mme MONCONDUIT, Laure
M. MARTINEZ Hervé
Mme PECQUENARD, Brigitte
M. LE CRAS, Frédéric
M. MANAUD, Jean-Pierre

Directeur de recherche - CNRS/ICMCB
Directeur de recherche - CNRS/IMN
Directeur de recherche - CNRS/ICG
Professeur - CNRS/IPREM
Maître de conférences (HDR) - ENSCBP/ICMCB
Ingénieur – Chercheur - CEA LITEN
Ingénieur de recherche - CNRS/ICMCB

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-encadrant
Invité

A ma tendre grand-mère,

A mes parents,

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du groupe 2 « Energie – Matériaux et Batteries » de l'ICMCB et en partie dans les locaux de l'ENSCBP, dirigés respectivement par Claude Delmas et Jean Marc Heintz. Cette thèse est également le fruit d'une collaboration avec le CEA-LITEN ; j'aimerais exprimer mes remerciements à Raphaël Salot et à son équipe du LCMS (Laboratoire des Composants pour le Microstockage de l'Energie) pour leur implication et l'accueil qu'ils m'ont réservé à chacune de mes visites.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Claude Delmas, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et pour avoir accepté de présider mon jury, à Laure Monconduit, directeur de recherche à l'Institut Charles Gerhardt (Montpellier) et Agnès Granier, directeur de recherche à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (Nantes) qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail comme rapporteurs et m'ont fait part de leurs suggestions et remarques pertinentes.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à l'ensemble des personnes qui ont apporté avec enthousiasme leur contribution à ce travail, en particulier Lucile martin et Hervé Martinez (IPREM, Pau) pour l'analyse XPS de ces couches minces et les discussions passionnantes qui ont suivi, Olivier Sicardy (CEA-LITEN) pour l'étude de texture par goniométrie, Adrien Boulineau (CEA-LITEN) pour l'étude par microscopie électronique en transmission et Sonia Gomez pour l'étude par microscopie électronique à balayage (que de séances à s'extasier devant les diverses morphologies observées !). Je remercie aussi très chaleureusement Jean-Pierre Manaud et Lionel Teulé-Gay qui m'ont épaulé durant ces trois années et m'ont fait partager leur expérience de la PVD et des couches minces. Un autre merci à Jean-Pierre pour sa relecture attentive du manuscrit, ses remarques très pertinentes et ses encouragements.

Je n'oublie pas Michel Lahaye, Rodolpe Decourt, Lydie Bourgeois, Eric Lebraud, Stanislas Péchev et Alain Wattiaux. Je les remercie pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté, mais aussi pour toutes les choses que j'ai apprises à leur contact. Merci aussi à Ramesh Shunmugasundaram qui s'est intéressé durant son stage de Master aux couches minces de FeS₂. En plus d'un travail d'équipe agréable et particulièrement efficace, j'ai pu profiter de sa sympathie et de son humour.

Je voudrais aussi souligner que j'ai bénéficié d'un environnement scientifique et humain exceptionnels. Je commencerais donc par remercier les deux autres « V.I.P » de ce projet, à savoir mes deux encadrants de thèse. Je leur exprime toute ma gratitude et mes remerciements pour leur investissement conséquent et les nombreux échanges scientifiques que nous avons eu. On a beau dire, mais trois ans, ça passe très très vite !!! Et à vrai dire, en ce qui me concerne, cela a été presque difficile de devoir en rester là. En effet, j'ai particulièrement adoré la seconde moitié de ma thèse (période de rédaction comprise, si ! si !). Et pour ça un grand merci à Brigitte et Frédéric pour leur soutien et leur confiance, notamment durant cette période réputée délicate. Ensuite, je me dois aussi

de remercier très vivement l'ensemble du groupe 2 qui m'a si bien accueillie et choyée pendant ces trois années. J'aimerais donc remercier Laurence, Liliane, Sabine, Cathy, François, Michel, Marie, Dany, Mr Levasseur, Philippe D., Philippe V. et Lydie. Un grand merci pour votre bienveillance, votre aide précieuse au quotidien et votre soutien moral indéniable (nos discussions et débats de la pause café me manquent déjà...). Mille mercis également à la joyeuse bande de membres non permanents du groupe 2. Merci aux anciens (Benoit F., Nicolas, Khiem, Alexandra, Jessica, Adrien) pour leur chaleureux accueil et la transmission du savoir. Une pensée émue à Christophe D. et Laurent (mes camarades cyclistes !), à Rafik (avec pour devise : Sport is a pleasure), Gêrôme (et ses décalages est-ouest), Mathieu (mon coach événementiel), Christophe C., Jérémy (dénicheur des belles vidéos de glisse), Romain, Hideyuki, Philippe (mon assureur), Jean-Marcel, Mélissa (on se tient au courant d'une certaine avant-première ?), Benoit M. (j'ai hâte de lire la Tour Sombre...), Antoine, Kaïs (et ses anecdotes inénarrables), Benjamin (allez Bordeaux !), Hanane et Aurore (mes supers cop's et bien plus encore : de véritables amies) et mes deux supers camarades de bureau : Michel et Vincent (merci pour votre humour et votre soutien !).

Enfin je voudrais remercier mon entourage familial et Nicolas, pour leur soutien constant et leurs encouragements.

Merci beaucoup à vous tous pour ces trois années !!!

Sommaire

Introduction Générale	1
Références	4
Chapitre 1 : Généralités et étude bibliographique	
1) Généralités sur les piles et accumulateurs au lithium	7
1.1) Principe de fonctionnement	7
1.2) Les grandeurs caractéristiques	8
1.3) Intérêt du lithium	10
1.4) Piles au lithium	11
1.4.1) Les piles à cathode liquide	11
1.4.2) Pile à cathode solide	13
1.4.3) Piles à électrolyte solide	16
2) Les microbatteries au lithium	17
2.1) Description et spécificités des microbatteries au lithium	17
2.2) Critères de performance des microbatteries au lithium	18
2.3) Matériaux d'électrode	19
2.3.1) Électrode positive	19
2.3.2) Électrode négative	21
2.4) Matériaux d'électrolyte	22
2.5) Etat de l'art académique	24
2.6) Etat de l'art industriel et applications des microbatteries au lithium	25
3) Matériaux de conversion	30
3.1) Mécanisme de la réaction de conversion	30
3.2) Influence de la nature du cation et de l'anion	34
3.3) CuO	38
3.3.1) Mise en évidence du mécanisme de conversion	38
3.3.2) Amélioration de la réversibilité de la réaction de conversion dans CuO massif	45
3.3.3) Etude électrochimique de CuO en couche mince	46
4) Conclusion	50
Références	51

Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de CuO

1) Préparation des couches minces de CuO	59
1.1) Description de l'enceinte	60
1.2) Cible et porte-substrat	61
1.3) Préparation et choix des substrats	61
1.4) Paramètres de dépôts étudiés	63
2) Optimisation de la concentration d'oxygène pour l'obtention de couches minces stœchiométriques de CuO	65
2.1) Evolution de la vitesse de dépôt	65
2.1.1) Détermination de la vitesse de dépôt	65
2.1.2) Influence de la concentration d'oxygène sur la vitesse de dépôt	65
2.2) Identification des phases obtenues par diffraction de rayons X	67
2.3) Détermination de la composition chimique des couches minces	68
2.3.1) Conditions expérimentales	69
2.3.2) Composition chimique des couches minces	70
2.4) Evolution de la conductivité électronique	71
3) Etude de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces préparées sous une concentration d'oxygène de 12 %	74
3.1) Evolution de la vitesse de dépôt	74
3.1.1) Influence de la distance cible-substrat et de la configuration	74
3.1.2) Influence de la pression totale	76
3.2) Caractérisation chimique des couches minces de CuO	77
3.2.1) Composition chimique des couches minces	77
3.2.2) Homogénéité chimique des couches minces en fonction de l'épaisseur	78
3.3) Caractérisation morphologique et structurale des couches minces de CuO	82
3.3.1) Modes de croissance des couches minces	82
3.3.2) Morphologie et structure des couches minces préparées en configuration parallèle	84
3.3.2.1) Influence de la température	84
3.3.2.2) Influence de la pression totale	86
3.3.2.3) Influence de la distance cible-substrat	89
3.3.3) Morphologie et structure des couches minces préparées en configuration inclinée	91
3.3.3.1) Influence de la pression totale	91
3.3.3.2) Influence de la température	97
3.3.4) Affinement du profil des diffractogrammes des rayons X	101
3.3.5) Etude par goniométrie de texture	103
4) Conclusion	108

Chapitre 3 : Etude du comportement électrochimique de CuO en couche mince

1) Conditions des tests électrochimiques	113
1.1) Montage des piles bouton	113
1.2) Cyclage électrochimique	114
1.3) Cyclage galvanostatique d'une pile bouton témoin	115
2) Influence des paramètres de dépôt sur le comportement électrochimique des couches minces	116
2.1) Couches minces préparées en configuration horizontale	116
2.1.1) Influence de la température	116
2.1.2) Influence de la pression totale	120
2.1.3) Influence de la distance cible-substrat	122
2.2) Couches minces préparées en configuration inclinée	124
2.2.1) Influence de la pression totale	124
2.2.1.1) Couches minces déposées sur un substrat chauffé à 350 °C	124
2.2.1.2) Couches minces déposées sur un substrat non chauffé	126
2.2.2) Influence de la température	129
2.3) Conclusion	133
3) Etude du comportement en cyclage	135
3.1) Influence des bornes de potentiel	135
3.2) Influence du régime de courant	136
3.3) Influence de l'épaisseur des couches minces	139
3.3.1) Couches minces préparées à 350 °C (configuration inclinée, 1 Pa)	139
3.3.2) Couches minces préparées à TA (configuration inclinée, 1 Pa)	140
4) Etude approfondie du comportement électrochimique des couches minces préparées en configuration inclinée	143
4.1) Evolution de la morphologie au cours du cyclage	143
4.1.1) Couches minces préparées à 350°C sous une pression totale de 1 Pa	145
4.1.2) Couches minces préparées à TA sous une pression totale de 1 Pa	147
4.2) Etude des mécanismes liés à l'insertion/désinsertion du lithium au cours du cyclage	152
4.2.1) Rappel de l'état de l'art	152
4.2.2) Analyse par voltamétrie cyclique des processus redox mis en jeu et comparaison avec la littérature	153
4.2.3) Etude par Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)	157
4.2.3.1) Conditions expérimentales	157
4.2.3.2) Etude des couches minces préparées à température ambiante	160
4.2.3.3) Etude des couches minces préparées à 350 °C	165

4.2.3.4) Conclusion	168
4.2.4) Etude par microscopie électronique en transmission	169
5) Protection de l'électrode par un dépôt de LiPON	173
6) Evaluation des performances d'une micropile Li/CuO	175
7) Intégration des couches minces de CuO dans une microbatterie au lithium	176
7.1) Elaboration du système tout solide	176
7.2) Etude du système CuO/LiPON/Li	177
7.2.1) Comportement lors d'un cyclage voltamétrique	177
7.2.2) Comportement lors d'un cyclage galvanostatique	178
8) Conclusion	180
Références	183
 Conclusion Générale	 187
 Perspectives : Elaboration par pulvérisation cathodique et caractérisation de couches minces de FeS₂	
1) Résultats concernant l'élaboration de couches minces de FeS ₂ par pulvérisation cathodique	193
2) Etude du comportement électrochimique de FeS ₂ en électrolyte liquide	194
Références	199
 Annexes	
A1) La pulvérisation cathodique : principes de base	203
A2) Principe de la Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	207
A3) Détermination de la résistivité des couches minces par la méthode quatre pointes	210
A4) Principe de la spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS)	211
Références	214

Introduction générale

Le développement important d'appareils électroniques, la multiplication de leurs fonctionnalités et leur miniaturisation explique l'intérêt croissant porté aux microsources d'énergie parmi lesquelles figurent les microbatteries au lithium. Rigoureusement, une batterie est une juxtaposition d'éléments quels qu'ils soient ; par extension une batterie d'accumulateurs est une juxtaposition d'accumulateurs. Bien qu'impropre, nous utiliserons le terme microbatterie qui est maintenant d'usage courant et qui dérive de l'anglicisme «microbattery ». Dans ce cas, ce terme ne désigne qu'un seul élément d'accumulateur.

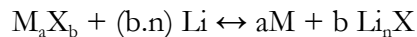
Les microbatteries au lithium sont constituées d'un empilement de couches minces et ont une épaisseur n'excédant pas la dizaine de micromètres pour une surface allant du mm^2 au cm^2 . Leur principe de fonctionnement est analogue à celui d'un accumulateur au lithium mais elles sont caractérisées par une capacité surfacique nettement plus faible. Une autre spécificité des microbatteries est le recours à des procédés de dépôt identiques à ceux utilisés en microélectronique lors de la préparation des différentes couches minces les constituant.

Les microbatteries au lithium font l'objet de recherches académiques depuis 1983 [1] mais on assiste ces dernières années à un regain de l'activité de recherche. En France, la société STMicroelectronics et le CEA-LITEN (Grenoble) sont des acteurs majeurs de leur développement industriel. STMicroelectronics, associé au CEA, s'apprête à commercialiser des microbatteries au lithium intégrant une électrode positive de TiO_xS_y et un électrolyte de type LiPON avec comme applications visées le remplacement des piles bouton pour l'alimentation des horloges à temps réel et l'alimentation de dispositifs médicaux. Les autres applications envisagées pour les microbatteries sont nombreuses, telles que l'alimentation de systèmes permettant le stockage de données, l'alimentation des étiquettes dites intelligentes, la sécurisation des cartes à puce, l'alimentation de micro-capteurs autonomes,... De plus, les microbatteries sont principalement conçues pour une utilisation rechargeable, mais des systèmes non rechargeables (micropiles) à plus forte capacité spécifique peuvent être envisagés pour certaines applications (suivi de colis, alimentation d'horloge à temps réel,...).

Actuellement, la principale limitation des microbatteries au lithium est leur capacité surfacique, qui n'excède pas $200 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$. Les recherches se poursuivent donc afin d'améliorer leurs performances. En ce qui concerne l'électrolyte solide, celles-ci visent à augmenter leur conductivité ionique et à diminuer leur énergie d'activation, pour améliorer les performances des microbatteries à basse température. Le LiPON, un phosphate de lithium oxynitruré, est actuellement l'électrolyte solide majoritairement employé dans les microbatteries. Comme matériau d'électrode négative, le lithium est particulièrement attractif. Néanmoins son bas point de fusion (181°C) interdit son intégration dans les microbatteries devant ultérieurement être

soumises à une étape de solder-reflow, un procédé usuellement utilisé en microélectronique pour le report des composants sur un microcircuit, et qui nécessite un traitement thermique jusqu'à 260°C, pendant quelques secondes. Les recherches s'orientent donc vers d'autres matériaux d'électrode négative tels que le silicium. Enfin, l'étude des matériaux d'électrode positive est essentielle, en particulier dans le but d'augmenter la capacité surfacique des microbatteries au lithium. En effet, si nous comparons sa capacité volumique à celle de l'électrode négative de lithium ($203 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$), elle est bien plus faible. A titre d'exemple, LiCoO_2 , le matériau d'électrode positive le plus couramment utilisé dans les microbatteries, présente une capacité volumique de $64 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ [2].

Cette thèse, co-financée par le CNRS et le CEA, vise à augmenter la capacité volumique de l'électrode positive, avec comme objectif initial la réalisation de systèmes permettant l'obtention de capacités surfaciques excédant $200 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2}$, pour une application non rechargeable (micropile au lithium), mais sans toutefois exclure la possibilité d'une utilisation rechargeable. Parmi les différents axes de recherches possibles, nous avons choisi d'étudier des matériaux d'électrode positive qui n'ont jusqu'à présent jamais été envisagés pour cette application, et qui possèdent théoriquement une capacité volumique ou surfacique élevée. Il s'agit des matériaux dits de « conversion », et qui réagissent avec le lithium suivant un mécanisme particulier. Les principaux matériaux d'électrode positive étudiés jusqu'à présent dérivent des matériaux qui ont été étudiés à l'état massif tels TiS_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ou V_2O_5 , qui sont des matériaux d'insertion et qui présentent une capacité volumique limitée [2]. Les matériaux de conversion ont l'avantage de pouvoir insérer un nombre d'ions lithium plus important que les matériaux d'insertion, d'où une capacité accrue. Le mécanisme de conversion concerne des matériaux binaires M_aX_b où M est un métal de transition (Ni, Cu, Mn, ...) et X un halogène (F, H), un chalcogène (S, O) ou un pnicture (N, P). Il peut être généralisé par l'équation suivante :



où M est le métal de transition, X l'anion et n le degré d'oxydation formel de l'anion.

Il conduit à la réduction complète de l'élément de transition en fin de décharge et à la formation d'une matrice peu cristallisée de Li_nX . Néanmoins la plus ou moins bonne réversibilité de la réaction peut être limitante si l'on envisage une application rechargeable. De plus, la valeur élevée de l'hystérésis (polarisation) entre le potentiel d'insertion et de désinsertion du lithium est également un inconvénient.

Nous avons choisi d'étudier CuO car il présente un potentiel adéquat avec les applications visées, une valeur d'hystérésis modérée et une capacité volumique théorique très attractive ($425 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$). De plus, des études ont montré qu'il est possible d'améliorer la réversibilité du mécanisme de conversion avec des matériaux de taille nanométrique [3], ce qui renforce notre intérêt d'étudier CuO sous forme de couche mince.

Ce manuscrit se divise en trois chapitres :

- le premier chapitre présente le principe de fonctionnement des accumulateurs au lithium et dresse une liste des principaux types de pile au lithium. Les spécificités des microbatteries au lithium, les applications envisagées et un état de l'art industriel et académique de ces systèmes sont également détaillés. Ceci permet de présenter le contexte de l'étude et de justifier notre intérêt pour les matériaux de conversion. Après avoir détaillé ce mécanisme de réaction particulier, nous rappelons les principales caractéristiques de ces matériaux. Les principaux résultats mentionnés dans la littérature quant au comportement électrochimique de CuO à l'état massif ou sous forme de couche mince sont également présentés.

- le second chapitre est consacré à l'élaboration des couches minces de CuO par pulvérisation cathodique. Cette technique est bien adaptée pour faciliter l'industrialisation ultérieure de ces systèmes puisqu'elle est majoritairement utilisée dans l'industrie pour la réalisation de microbatteries. Dans un premier temps, la concentration d'oxygène est optimisée afin d'obtenir des couches minces de CuO stœchiométrique. L'influence des autres paramètres de dépôt, tels que la température, la pression totale, la distance cible-substrat et la configuration de la cible, sur les propriétés chimiques, structurales et morphologiques des dépôts de CuO sont ensuite présentés.

- le troisième chapitre est dédié à l'étude des performances électrochimiques des différentes couches minces de CuO, avec un électrolyte liquide. Leurs performances électrochimiques sont corrélées à leurs propriétés structurales et morphologiques. Une étude *ex-situ* au cours du cyclage électrochimique est menée, par spectroscopie XPS, par microscopie électronique en transmission et à balayage, afin d'appréhender les mécanismes se produisant au cours de l'insertion et de la désinsertion du lithium. Enfin, les résultats électrochimiques obtenus en électrolyte liquide sont comparés aux premiers résultats obtenus en système tout solide CuO/LiPON/Li.

Nous présentons également, en perspective, les premiers résultats électrochimiques prometteurs obtenus avec des couches minces de FeS₂ élaborées par pulvérisation cathodique.

Références

- [1] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, 9-10, pp. 1445–p1448, 1983
- [2] J.B. Bates *et al.*, *Proceedings of the 8th Electronic Materials and Processing Congress*, San Jose, California, 1993
- [3] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, J-M. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (4) A285–A292, 2001

Chapitre 1 : Généralités et étude bibliographique

Sommaire

1) Généralités sur les piles et accumulateurs au lithium	7
1.1) Principe de fonctionnement	7
1.2) Les grandeurs caractéristiques	8
1.3) Intérêt du lithium.....	10
1.4) Piles au lithium	11
2) Les microbatteries au lithium.....	17
2.1) Description et spécificités des microbatteries au lithium.....	17
2.2) Critères de performance des microbatteries au lithium	18
2.3) Matériaux d'électrode.....	19
2.4) Matériaux d'électrolyte.....	22
2.5) Etat de l'art académique	24
2.6) Etat de l'art industriel et applications des microbatteries au lithium	25
3) Matériaux de conversion	30
3.1) Mécanisme de la réaction de conversion	30
3.2) Influence de la nature du cation et de l'anion.....	34
3.3) CuO	38
4) Conclusion	50
Références.....	51

La miniaturisation des appareils électroniques nomades et la multiplication de leurs fonctionnalités nécessitent le développement de microsources d'énergie embarquées parmi lesquelles figurent les microbatteries au lithium. Bien que ces dispositifs de microstockage électrochimique soient majoritairement rechargeables, des systèmes non rechargeables (micropiles) à plus forte capacité spécifique sont susceptibles d'être utilisés pour certaines applications (suivi de colis, alimentation d'horloge à temps réel,...).

Ce chapitre présente quelques généralités sur les microbatteries et piles au lithium et introduit le contexte bibliographique de cette étude. Le principe de fonctionnement des générateurs au lithium est tout d'abord rappelé, puis les principaux types de piles au lithium sont décrits. Dans une seconde partie, les spécificités des microbatteries au lithium sont mentionnées. Les matériaux d'électrode et d'électrolyte utilisés dans ces dernières sont également présentés, ainsi que les principales applications envisagées. Enfin, la troisième partie s'intéresse aux matériaux de conversion et plus particulièrement à CuO qui fait l'objet de cette étude. Après un rappel bibliographique sur le mécanisme de la réaction de conversion et sur l'influence de la nature du cation et de l'anion sur les performances de ces matériaux, ainsi que sur les limitations actuelles de ces matériaux, les principaux résultats concernant les caractérisations électrochimiques menées sur CuO à l'état massif ou sous forme de couche mince sont présentés.

1) Généralités sur les piles et accumulateurs au lithium

1.1) Principe de fonctionnement

Un générateur électrochimique est un système permettant de convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Il permet ainsi de contrôler en son sein une réaction chimique entre un matériau réducteur et un matériau oxydant, et de canaliser dans le circuit extérieur les électrons mis en jeu, générant ainsi un courant électrique. Ce dispositif est au moins constitué de deux électrodes (positive et négative), chacune étant le siège de demi-réactions d'oxydo-réduction, et d'un électrolyte assurant le transport d'ions entre ces électrodes. Celles-ci sont de bons conducteurs électroniques, et éventuellement de bons conducteurs ioniques (conducteurs mixtes), tandis que l'électrolyte, conducteur ionique, doit lui être un isolant électronique pour éviter tout risque de court-circuit. Dans le cas d'un accumulateur les réactions d'oxydo-réduction sont réversibles, le système peut ainsi être rechargé par l'apport d'énergie électrique. Lorsqu'une des réactions aux électrodes est irréversible, on parle alors de système primaire ou de pile. Dans un accumulateur au lithium (figure I-1), l'électrode négative est constituée de lithium métallique et l'électrode positive est un matériau d'insertion du lithium.

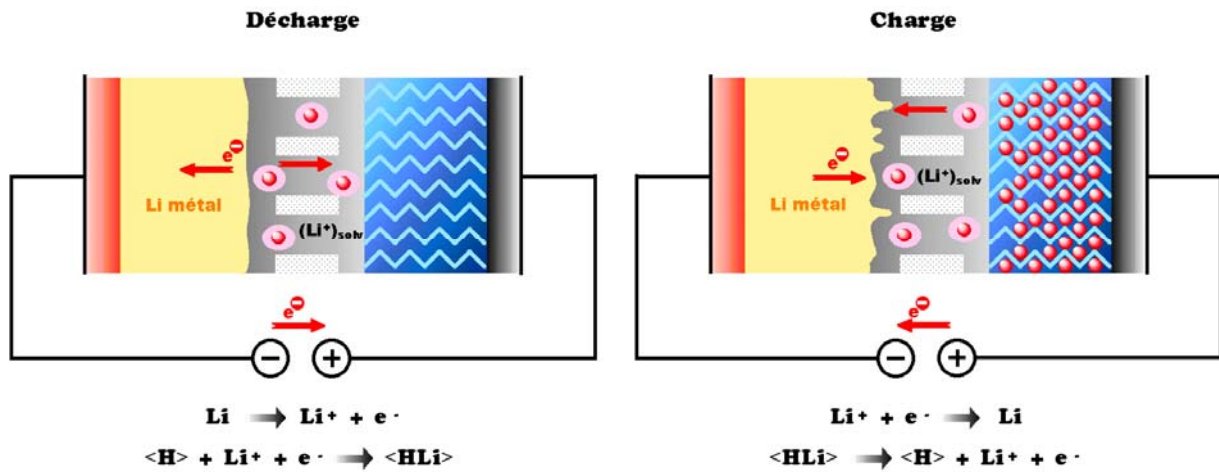
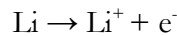


Figure I-1 : Illustration du principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium. Le matériau d'électrode positive est noté <H>.

Lors de la décharge, le lithium est le siège de la réaction d'oxydation suivante :



Les électrons transitent via le circuit électrique extérieur jusqu'à l'électrode positive, créant ainsi le courant électrique, tandis que les ions lithium migrent à travers l'électrolyte et s'insèrent dans le matériau d'électrode positive. L'insertion simultanée d'ions lithium et d'électrons permet la réduction du matériau d'électrode positive.

1.2) Les grandeurs caractéristiques

Les grandeurs caractéristiques d'un générateur sont principalement son potentiel de fonctionnement et sa capacité. La durée de vie calendaire du générateur, qui correspond au nombre de cycles décharge/charge pour lequel la capacité reste supérieure à 80 % de la capacité initiale, ainsi que l'autodécharge du générateur sont aussi des critères à prendre en compte.

Le potentiel à l'équilibre d'une batterie E_{oc} (exprimée en Volts) dépend des propriétés thermodynamiques des matériaux d'électrode et peut être défini par l'équation :

$$E_{oc} = \Phi_c - \Phi_a$$

où Φ_c est le potentiel de l'électrode positive et Φ_a le potentiel de l'électrode négative. Néanmoins le potentiel de fonctionnement d'une cellule électrochimique branchée sur un circuit extérieur est toujours inférieur à cette valeur théorique à cause d'une chute ohmique et de la polarisation induite aux électrodes :

$$E_d = E_{oc} - (\eta_{act}^{(c)} + \eta_{conc}^{(c)}) - (\eta_{act}^{(a)} + \eta_{conc}^{(a)}) - iR_t$$

- où :
- E_d est le potentiel de fonctionnement
 - $\eta_{act}^{(c)}$ et $\eta_{act}^{(a)}$ sont les polarisations d'activation (liées au transfert électronique) respectivement à l'électrode positive et à l'électrode négative
 - $\eta_{conc}^{(c)}$ et $\eta_{conc}^{(a)}$ sont les polarisations de concentration (liées à la diffusion des espèces électroactives dans l'électrolyte, et éventuellement dans le matériau d'électrode) respectivement à l'électrode positive et à l'électrode négative
 - i est le courant appliqué (A)
 - R_t est la résistance interne de la batterie (Ohm)

La capacité en Ah permet d'exprimer la quantité d'énergie électrique fournie par le système et est donnée par la relation de Faraday :

$$Q = \int_0^t I \cdot dt$$

où I , donné en ampère, est le courant traversant le système et t la durée en heure du passage du courant. A partir du nombre de moles d'électrons insérés par unité formulaire dans le matériau hôte (souvent assimilé au nombre d'ions Li^+ insérés par mole de matériau actif, il est possible de calculer la valeur théorique de la capacité massique à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{F \cdot \Delta x}{3600 \cdot M}$$

où F est la constante de Faraday (96485 C), M la masse molaire du matériau actif ($g \cdot mol^{-1}$) et Δx le nombre d'électrons insérés par mole de matériau.

Enfin **l'énergie d'un générateur électrochimique**, exprimée en Wh, est donnée par la relation suivante :

$$W = \int_0^t U \cdot I \cdot dt$$

avec U la tension aux bornes du système, exprimée en volt, I le courant le traversant donné en ampère et t la durée en heure du passage de courant (correspondant à la durée durant laquelle le système est déchargé).

Les valeurs de capacités et d'énergie peuvent également être exprimées par unité de masse ou de volume, ce qui permet de comparer, à masse ou à volume équivalent, les performances de différents systèmes électrochimiques.

1.3) Intérêt du lithium

Le lithium est le plus réducteur des métaux ($E^\circ = -3,05 \text{ V}_{\text{ENH}}$). Employé comme électrode négative, il permet de ce fait la réalisation de cellules électrochimiques à tension élevée (généralement supérieure à 3 V, soit plus du double de la plupart des cellules aqueuses) et par voie de conséquence à des densités d'énergie élevées (figure I-2). Sa faible masse volumique ($M=6,94 \text{ g.mol}^{-1}$) lui confère par ailleurs une capacité massique (3862 mAh.g^{-1}) remarquable.

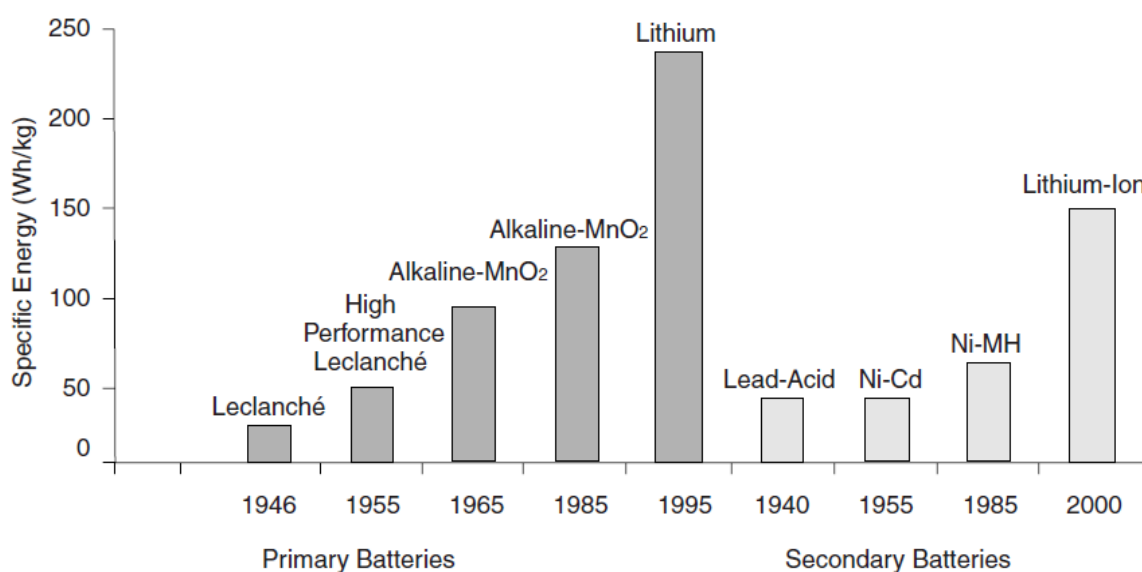


Figure I-2 : Historique des piles et accumulateurs et évolution des énergies spécifiques [1].

Cependant, le lithium présente quelques inconvénients pour une utilisation rechargeable avec un électrolyte liquide. Dans cette configuration, le re-dépôt de lithium métallique lors de la charge est peu compact, sa densité dépendant fortement de la densité de courant appliquée. De plus cette morphologie particulière de l'électrode l'a rend très réactive vis-à-vis de l'électrolyte liquide [2, 3] et favorise au bout de plusieurs cycles la formation de dendrites. Ces dernières, en traversant l'électrolyte, peuvent générer des court-circuits et provoquer un échauffement local et un emballement thermique à l'origine de nombreux incidents. L'utilisation d'un électrolyte solide,

mécaniquement robuste et chimiquement plus inerte, permet de s'affranchir de ces phénomènes et rend possible la réalisation de microbatteries tout solide ayant une électrode négative de lithium métallique.

1.4) Piles au lithium

Pour la réalisation de piles, l'emploi du lithium à l'électrode négative, associé à une cathode judicieusement choisie (potentiel élevé) permet d'obtenir les plus fortes valeurs d'énergie massique et une tension nettement plus élevée (~ 4 V) que celle des piles alcalines (1,5 V). Ceci permet de diviser par deux environ le nombre d'éléments à placer en série dans un module. De plus, le phénomène d'autodécharge est faible, ce qui permet un stockage sur une longue durée et la plage de température de fonctionnement est large, allant de -40°C à $+170^{\circ}\text{C}$ (en fonction du type de pile utilisé). Comme pour les autres systèmes primaires (piles au zinc, à l'argent,...) les piles au lithium existent sous différents formats : bouton, cylindrique (géométrie bobine ou à électrodes spiralées) ou prismatique et les capacités stockées vont du mAh à 1000 Ah.

L'emploi du lithium comme électrode négative impose cependant des dispositifs de sécurité et le suivi de consignes spécifiques lors de leur transport, de leur utilisation et de leur recyclage. La mise en œuvre d'une pile inclut la mise en place d'un opercule de dépressurisation (pour éviter l'explosion suite à une montée en pression), de dispositifs électriques pour éviter les régimes de décharge trop élevés (il s'agit d'un élément appelé PTC pour « positive thermal coefficient » qui est mis en série et dont la résistance électrique augmente avec la température), une recharge accidentelle (diode), ou une montée en température (arrêt de la décharge par rupteur).

Parmi les nombreux systèmes existants, on peut distinguer trois familles de piles au lithium suivant la nature de la cathode et/ou de l'électrolyte utilisés : les piles à cathode liquide, les piles à cathode solide et les piles à électrolyte solide.

1.4.1) Les piles à cathode liquide

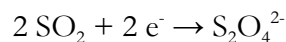
Leur particularité est que le matériau d'électrode positive est liquide et joue à la fois le rôle de matériau d'électrode actif électrochimiquement (se réduisant lors de la décharge) et de solvant de l'électrolyte. Lors de l'introduction de la solution cathodique au sein de la pile, il y a un court-circuit puisque l'anode et la cathode sont en contact. Ce court-circuit est cependant provisoire. En effet, la réaction directe d'oxydo-réduction à la surface du lithium conduit à la formation d'une couche de passivation ou SEI (Solid Electrolyte Interphase) qui est un bon conducteur ionique et un isolant électronique. Dès que la SEI est formée, la pile n'est plus en

court-circuit et peut fonctionner normalement. Le principal inconvénient de ce système est que la formation de la SEI induit une baisse de tension du système. Si celle-ci est trop épaisse, la résistance interne de la pile peut devenir très importante, rendant la pile inopérante.

Dans ce type de pile, l'anode de lithium est employée telle quelle ou plaquée sur un collecteur de courant. Du côté de la cathode, une structure poreuse de composition carbonée sert à la fois de collecteur de courant et de réceptacle aux produits de réaction insolubles dans l'électrolyte. La solution électrolytique est formée du matériau cathodique qui joue le rôle de solvant et d'un sel de lithium (LiAlCl_4 par exemple). Des additifs sont souvent ajoutés afin d'améliorer la solubilité du sel de lithium dans l'électrolyte, d'améliorer sa conductivité ionique et/ou de contrôler la formation de la couche de passivation.

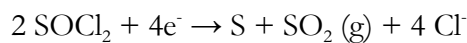
Les deux principaux matériaux cathodiques employés sont le dioxyde de soufre (SO_2), qui dans ce cas est confiné dans une cellule sous pression (3-15 bars) pour rester à l'état liquide et le chlorure de thionyle (SOCl_2). Lors de la décharge, l'électrode négative de lithium s'oxyde ce qui conduit à la formation d'ions Li^+ . Les réactions de réduction se produisant à l'électrode positive sont :

- pour une pile lithium/dioxyde de soufre :



qui s'accompagne d'une réaction avec les ions Li^+ conduisant à la formation d'un précipité de $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$

- pour une pile lithium/chlorure de thionyle :



qui s'accompagne d'une réaction avec les ions Li^+ conduisant à la formation d'un précipité de LiCl .

La courbe de décharge de ces matériaux représentée sur la figure I-3 comporte un plateau situé à 2,9 V (Li/SO_2) ou 3,5 V *vs* Li/Li^+ (Li/SOCl_2). Suivant la géométrie de pile utilisée, les piles Li/SO_2 offrent des densités d'énergie pratique allant de 180 à 310 Wh/kg et les piles Li/SOCl_2 , des densités d'énergie pratique allant de 200 à 650 Wh/kg. Le domaine de stabilité thermique à l'état liquide de ces matériaux autorisent une plage de fonctionnement large, allant de - 40°C à + 70°C pour les piles Li/SO_2 voire jusqu'à 150 °C pour les piles Li/SOCl_2 .

Ces deux types de pile ont en particulier été utilisés dans des piles amorçables pour des applications militaires.

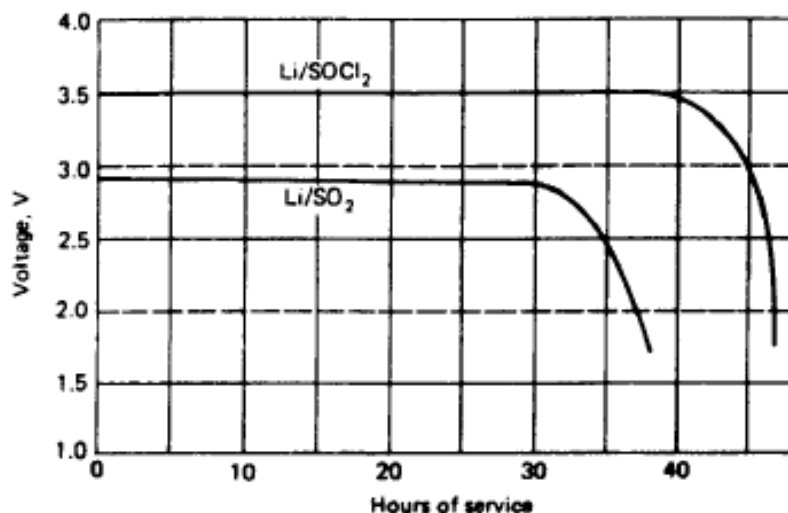


Figure I-3 : Courbe de décharge des piles Li/SOCl₂ et Li/SO₂ à un courant de 100 mA et à 20°C [1].

1.4.2) Pile à cathode solide

Elles sont constituées d'une anode de lithium et d'une cathode composite comprenant la matière active, un additif conducteur électronique (noir d'acétylène ou graphite) et un liant polymère tel que du polytétrafluoroéthylène (PTFE), excepté dans la pile Li/(CF)_x. L'électrolyte organique est un mélange de sel de lithium (LiClO₄, LiBF₄,...) et de solvants dont la nature (carbonate de propylène, dioxolane, tétrahydrofurane, diméthoxyéthane,...) et les proportions sont optimisées pour chaque couple électrochimique et pour chaque plage de température de fonctionnement. Le séparateur est un film non tissé constitué de fibres de polypropylène ou un film microporeux qui permet la séparation mécanique et l'isolation électronique des deux électrodes, tout en assurant le transfert des ions. Le tableau I-1 récapitule les caractéristiques principales et les domaines d'application visés des piles au lithium à cathode solide les plus courantes.

Chapitre 1 : Généralités et étude bibliographique

Couple électrochimique	Li/MnO ₂	Li/CuO	Li/(CF) _x	Li/FeS ₂	Li/Ag ₂ V ₄ O ₁₁
Réaction électrochimique globale	$x \text{ Li} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{MnO}_2$	$2 \text{ Li} + \text{CuO} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Cu}$	$n\text{Li} + (\text{CF})_x \rightarrow x\text{C} + x\text{Li}_{n/x}\text{F}$	$4 \text{ Li} + \text{FeS}_2 \rightarrow 2 \text{ Li}_2\text{S} + \text{Fe}$	$7 \text{ Li} + \text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11} \rightarrow \text{Li}_7\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$
Capacité massique théorique du matériau cathodique (mAh/g)	310	670	860	890	315
Tension pratique de fonctionnement (V)	2,7 à 2,9	1,5	2,7 à 2,8	1,4 à 1,6	3,2 à 2 (décharge en plusieurs étapes électrochimiques)
Energie massique pratique (Wh/kg)	135 à 330 ¹	130 à 370 ¹	195	145 à 260 ¹ (piles Eveready)	270
Plage de température de fonctionnement	[- 20°C ; 55°C]	[- 20°C ; 150°C]	[- 40°C ; 70°C]	[- 40°C ; 60°C]	Température du corps humain mais doivent supporter des chocs thermiques (- 40° à 70°C)
Domaines d'application	Applications nombreuses : montres, appareils photos, calculatrices, maintien de la mémoire,... mais aussi des applications nécessitant un peu plus de puissance : jouets et électronique grand public,...	Applications pour lesquelles les températures de fonctionnement peuvent être élevées et/ou lorsque les courants demandés sont faibles : maintien de la mémoire, instruments industriels et militaires,...	Système plus coûteux confiné aux applications nécessitant une décharge lente à bas régime : instruments aéronautiques, maintien de la mémoire, systèmes de sécurité, stimulateurs cardiaques,...	Applications peu nombreuses dans l'électronique grand public principalement : caméras, calculatrices,...	Applications biomédicales : stimulateurs cardiaques, implants médicaux,...

¹ Suivant la conception et les régimes de décharge utilisés

Tableau I-1 : Récapitulatif des principales caractéristiques des piles au lithium à cathode solide les plus courantes [1, 4].

La pile Li/MnO_2 a été l'une des premières piles commercialisée en 1976, remplaçant avantageusement les piles salines et alcalines grâce à des densités d'énergie au moins deux fois plus importantes. La pile $\text{Li}/(\text{CF})_x$ développée au début des années 70 par Matsuhita (Japon) fait aussi partie des premières piles au lithium commercialisées. Elle présente l'avantage d'avoir de bonnes performances électrochimiques même à basse température (-20°C) et une très faible autodécharge.

La pile Li/CuO a été commercialisée par SAFT dans les années 70 [5]. Les avantages de ce système sont une capacité volumique importante (4260 Ah/l pour CuO seul), de très bonnes performances notamment à un faible régime de décharge, une très bonne capacité de stockage (5 % de perte de capacité seulement, après 10 ans de stockage à température ambiante) et une utilisation possible à des températures élevées (jusqu'à 150°C).

Enfin FeS_2 est actuellement employé dans les piles commerciales Energizer 'Ultimate Lithium' [6]. Ces piles dont la tension est de 1,5 V peuvent remplacer avantageusement les piles alcalines classiques dans les applications courantes. Leur densité d'énergie est d'environ 560 Wh/l et 310 Wh/kg en format AA contre 370 Wh/l et 130 Wh/kg pour une pile alcaline. FeS_2 est aussi employé dans des piles au lithium thermiquement activées. Dans ce type de pile, l'électrolyte est un mélange de sels fondus tel l'eutectique 0,6 LiCl -0,4 KCl dont la température de fusion est de 352°C . L'électrode négative est un alliage de lithium (par exemple Li-Al), ayant un point de fusion plus élevée ($T_{\text{fusion}} > 700^\circ\text{C}$) que celui du lithium de manière à rester solide à la température de fonctionnement de la pile. L'électrolyte étant solide et inerte à température ambiante, ce type de pile peut être stocké pendant de longues périodes (jusqu'à 20 ans). La décharge de la pile se déclenche lorsque sa température atteint le point de fusion de l'électrolyte (l'élévation de température est assurée par une cartouche chauffante). Ainsi les piles Li/FeS_2 thermiquement activées sont conçues pour un fonctionnement entre 400°C et 500°C [1, 7] et sont adaptées à des applications particulières dans le domaine militaire ou spatial (alimentation électrique de certains armements, alimentation de secours pour les sièges éjectables d'avions de chasse, alimentation de lanceurs ou de satellites...).

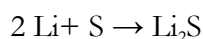
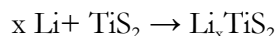
La pile $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ a été développée à partir des années 80. Ce système présente une faible autodécharge et des densités d'énergie massique élevées. De plus, l'état de décharge d'une cellule peut être déterminé aisément à partir des caractéristiques de la courbe de décharge. Grâce à son excellente fiabilité, ce type de pile est utilisé dans de nombreuses applications relatives au secteur médical (alimentation des stimulateurs cardiaques ou d'implants médicaux).

1.4.3) Piles à électrolyte solide

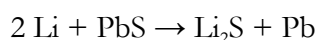
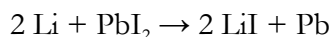
L'emploi d'un électrolyte solide dans ces systèmes permet leur utilisation sur une plage de température plutôt plus élevée que celle des piles à électrolyte liquide et à cathode solide (jusqu'à 170°C) et leur confère une autodécharge très faible, permettant de très longues durées de stockage avant utilisation. Par ailleurs, ces piles ne présentent aucun risque de fuite ou de dégagement gazeux. En contrepartie, ces systèmes sont souvent destinés à un fonctionnement à faible régime de courant et sont inappropriés à des applications de puissance. Les deux systèmes au lithium qui ont été développés sont les suivants : Li/LiI(Al₂O₃)/cathode et Li/I₂ [8].

Le système Li/LiI(Al₂O₃)/cathode a été commercialisé au début des années 80 par Duracell. La cathode utilisée est :

-soit un mélange de TiS₂ et de soufre conduisant aux réactions suivantes lors de la décharge :

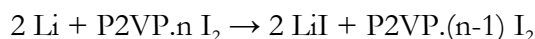


-soit un mélange de PbI₂, PbS et Pb, les réactions suivantes se produisant lors de la décharge sont :



Ces piles sont constituées d'un empilement de pastilles correspondant à l'anode, l'électrolyte solide (LiI dispersé dans de l'alumine) et le matériau cathodique.

En ce qui concerne la pile Li/I₂, elle est constituée d'une anode métallique de lithium et d'une cathode composée d'un complexe conducteur électronique formé par l'iode I₂ et le poly-2-vinylpyridine (P2VP). Ce type de pile a un principe de fonctionnement particulier et la réaction ayant lieu lors de la décharge est la suivante :



Elle conduit à la formation d'une couche solide d'iodure de lithium LiI, conducteur ionique mais isolant électronique. Cette couche de LiI joue le rôle d'électrolyte solide et son épaisseur

augmente au cours de la décharge de la pile. Ce type de pile a été utilisé dès le début des années 1970 (commercialisation par Catalyst Research Corporation, U.S.A) dans les stimulateurs cardiaques et dans d'autres applications nécessitant des systèmes fiables sur de très longues durées de décharge telles que l'alimentation de systèmes de sécurité, le maintien de la mémoire ou dans le domaine aérospatial et militaire [8]. Cependant les piles Li/I_2 ont été peu à peu remplacées au début des années 90 par les piles $\text{Li}/(\text{CF})_x$ et $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ dans les stimulateurs cardiaques.

2) Les microbatteries au lithium

2.1) Description et spécificités des microbatteries au lithium

Une microbatterie au lithium est préparée par dépôts successifs du collecteur de courant, de l'électrode positive, de l'électrolyte et de l'électrode négative, très souvent le lithium métallique (figure I-4). Son épaisseur totale, incluant les couches barrières et les couches d'encapsulation, n'excède pas la dizaine de microns pour une surface allant du cm^2 au mm^2 . Leur fonctionnement est identique à celui d'un accumulateur au lithium.

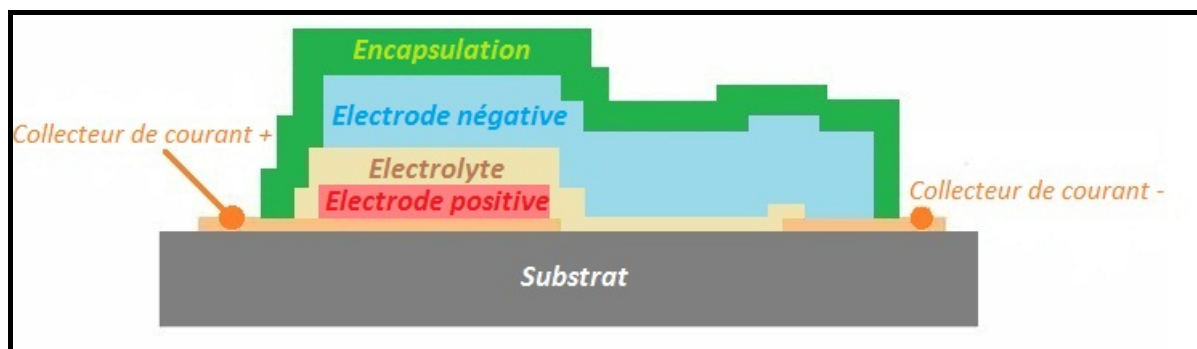


Figure I-4 : Schéma d'une microbatterie au lithium.

Cependant les microbatteries au lithium présentent quelques spécificités :

- la première est le recours à des techniques de dépôts sous vide lors de la préparation des différentes couches minces qui la constituent. Ces différentes couches minces peuvent être déposées sur un substrat flexible (support polymère) ou rigide (wafer de Si) par des techniques de dépôt sous vide telles que l'évaporation pour l'électrode négative de lithium et la pulvérisation cathodique pour le dépôt de l'électrolyte solide et de l'électrode positive. D'autres techniques telle la CVD (Chemical Vapor Deposition) peuvent également être employées [9]. Les matériaux employés étant hygroscopiques, il est nécessaire de les protéger de l'atmosphère ambiante par une encapsulation efficace. Cette dernière est en général constituée

d'un polymère et de couches métalliques recouvrant les éléments actifs de la microbatterie. Il est également important de mentionner que la conception et l'optimisation de systèmes complets inclut l'étude de matériaux barrières empêchant la diffusion du lithium dans le substrat de silicium, de matériaux isolants électroniques pour éviter les courts-circuits lors de l'utilisation d'un wafer de silicium et de matériaux servant à l'encapsulation. Le dépôt des couches minces successives (couches minces électrochimiquement actives et couches barrières) nécessitent la mise au point de masques mécaniques spécifiques et des techniques de photolithographie qui sont principalement optimisées par les acteurs industriels [10].

- La seconde spécificité des microbatteries est l'utilisation d'un électrolyte solide.

Ce dernier limite les performances de la microbatterie à basse température du fait d'une conductivité ionique 1000 fois plus faible ($\sim 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) que celle d'un électrolyte liquide et d'une énergie d'activation élevée ($\sim 0,6-0,5 \text{ eV}$). Cette faible conductivité ionique est en partie compensée par sa faible épaisseur ($\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$), ce qui conduit à une résistance de l'ordre de $100 \text{ }\Omega.\text{cm}^{-2}$. Ainsi, la densité de courant en régime permanent est généralement comprise entre 10 et $100 \text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$, avec des pics possibles de quelques mA.cm^{-2} .

2.2) Critères de performance des microbatteries au lithium

Les performances des microbatteries au lithium peuvent être évaluées suivant ces différents critères :

- la capacité spécifique,
- la cyclabilité,
- la durée de vie calendaire,
- l'autodécharge,
- le potentiel de fonctionnement.

Le critère le plus important est la capacité de la microbatterie. La masse des matériaux actifs n'étant pas un critère significatif dans ce type d'objet, la capacité spécifique des microbatteries est usuellement exprimée par unité de volume (en $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$) ou de surface (en $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$). Les systèmes actuels sont développés pour un fonctionnement rechargeable et ont une capacité ne dépassant pas $200 \text{ }\mu\text{Ah.cm}^{-2}$.

D'excellentes performances ont été rapportées en termes de cyclabilité avec plus de 10000 cycles réalisés. De plus, l'emploi d'un électrolyte solide permet une grande durée de vie calendaire car sa réactivité vis-à-vis des matériaux électrodes et les phénomènes d'autodécharge sont en

principe extrêmement limités. L'utilisation d'un électrolyte solide représente aussi un gain environnemental et un gain en termes de sécurité par rapport à l'utilisation d'un électrolyte liquide.

En ce qui concerne leur potentiel de fonctionnement, celui-ci dépend du choix des matériaux d'électrode positive et négative.

2.3) Matériaux d'électrode

Les critères à prendre en compte pour le choix d'un matériau d'électrode positive ou négative de microbatterie au lithium sont les suivants :

- une bonne réversibilité des mécanismes d'insertion et de désinsertion du lithium et une bonne cyclabilité,
- une capacité volumique élevée, c'est-à-dire qu'un nombre important d'ions lithium peut être réversiblement inséré/désinséré par unité de volume,
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte,
- une bonne conductivité ionique et électronique,
- une méthode de synthèse compatible avec les autres procédés utilisés pour la réalisation finale de la microbatterie,
- une bonne compatibilité avec le procédé de solder-reflow¹ (si l'application visée le nécessite),
- un potentiel de fonctionnement pour l'électrode négative et positive adapté à la tension souhaitée pour le système complet (la plupart des applications visées nécessitent un potentiel de fonctionnement voisin ou inférieur à 3 V *vs* Li/Li⁺).

2.3.1) Électrode positive

Les principaux matériaux d'électrode positive étudiés dérivent de matériaux qui ont été étudiés à l'état massif tels TiS₂ (ou plutôt TiO_yS_z comme nous le verrons par la suite), LiCoO₂, LiMn₂O₄ ou V₂O₅. Les capacités volumiques et la gamme de potentiel de fonctionnement de ces matériaux cyclés en système tout solide sont regroupées dans le tableau I-2.

¹ Le solder-reflow est un procédé de soudure couramment employé en microélectronique pour le report des composants sur un microcircuit. Il nécessite un traitement thermique jusqu'à 260°C pendant quelques secondes.

	LiCoO₂ (cristallisé)	LiMn₂O₄ (cristallisé)	V₂O₅	TiO_yS_x
Capacité ($\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$)	62 [4.2 – 3.5 V]	40 [4.2 - 4.0 V]	123 [3.7 – 1.5 V]	100 [2.45 - 1.8 V]
Densité d'énergie (Wh/l)	400	433	611	64
Energie spécifique (Wh/kg)	200	211	444	225
Traitements thermiques	700°C sous O ₂	400°C sous O ₂	-----	-----

Tableau I-2 : Performances des principaux matériaux d'électrode positive utilisés dans une microbatterie tout solide au lithium comportant un électrolyte solide de type LiPON [13, 14].

Pour être performantes électrochimiquement, les couches minces de LiCoO₂ et LiMn₂O₄ doivent subir un traitement thermique à au moins 400°C après dépôt, afin d'être bien cristallisées. Ceci restreint le choix quant à la nature du substrat et exclut par exemple tout substrat polymère flexible.

V₂O₅ ne nécessite pas de traitement thermique et possède une capacité spécifique élevée, de 420 mAh/g, correspondant à l'insertion de 3 ions Li⁺. Les couches minces amorphes de V₂O₅, préparées par pulvérisation cathodique sous plasma d'argon et d'oxygène, présentent une meilleure tenue en cyclage que des couches minces cristallisées, grâce à une meilleure réversibilité des processus d'oxydo-réduction [11]. De plus, l'incorporation dans ces couches minces d'un élément conducteur tel que l'argent ou le fer permet d'augmenter considérablement la capacité spécifique de ces dernières [12].

Les couches minces de TiO_yS_z peuvent être préparées par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de TiS₂ sous argon [15, 16] ou bien à partir d'une cible de titane sous H₂S [17]. Les travaux menés au laboratoire sur des couches minces préparées par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de TiS₂ ont montré que l'incorporation dans ces couches minces d'atomes d'oxygène est inévitable du fait de la présence de traces d'eau résiduelles dans l'enceinte de dépôt (même avec un bon vide limite de 2.10⁻⁷ mbar) mais aussi à la présence d'oxygène dans la poudre commerciale de TiS₂ utilisée pour la préparation de la cible. La présence d'oxygène dans ces couches minces est à l'origine de leur faible cristallinité [15, 16]. Suivant les conditions de dépôt, des couches minces de type TiX₂ ou TiX₃ (X= S+O) peuvent être obtenues, ces dernières étant plus riches en paires disulfures S₂²⁻. Ces études ont également mis en évidence que les paires

disulfures participent aux processus électrochimiques, et que par conséquent ce sont les couches minces de type TiX_3 qui présentent les meilleures performances électrochimiques [18]. Intégrées dans une microbatterie tout solide, avec une électrode négative de lithium et du LiPON comme électrolyte, des couches minces de TiO_yS_z de 1,2 μm ont permis l'obtention d'une capacité de 100 $\mu Ah.cm^{-2}$ sur une centaine de cycles, lorsque le cyclage est effectué entre 1,8 V et 2,45 V [14].

2.3.2) Électrode négative

Le lithium est actuellement le matériau d'électrode négative le plus utilisé dans les microbatteries. Néanmoins, sa grande réactivité vis-à-vis de l'air impose sa manipulation sous atmosphère inerte et l'emploi d'une encapsulation de bonne qualité. Par ailleurs, son bas point de fusion (181 °C) interdit l'intégration directe d'une microbatterie comportant du lithium sur un circuit électronique par les techniques de soudure usuellement employées en microélectronique (procédé de solder-reflow). C'est pourquoi en 2000 Neudecker et *al.* ont proposé une microbatterie dite « sans lithium », de type $LiCoO_2/LiPON/Cu$, compatible avec le procédé de solder-reflow [19]. Le cyclage d'une telle microbatterie débute par une charge au cours de laquelle les ions Li^+ désinsérés à l'électrode positive ($LiCoO_2$) se déposent sur le collecteur de courant en cuivre. Lors de la décharge et des cycles suivants, son fonctionnement est analogue à celui d'une microbatterie au lithium. Néanmoins, la tenue en cyclage d'une telle microbatterie est mauvaise (50 % de perte de capacité après 20 cycles) car la couche formée à l'électrode négative n'est pas continue et le lithium n'y est pas présent en excès.

Les recherches actuelles s'orientent vers l'étude de matériaux formant des alliages avec le lithium tels que le silicium, l'étain ou le germanium [20, 21] et qui possèdent un point de fusion plus élevé. Ces derniers ont des capacités théoriques très attractives, 3579 mAh/g pour $Li_{15}Si_4$, 994 mAh/g pour $Li_{4,4}Sn$ et 1385 mAh/g pour $Li_{15}Ge_4$ ainsi qu'un potentiel de fonctionnement bas (environ 0,4-0,5 V *vs* Li/Li^+). Avec de tels matériaux, l'électrode positive doit nécessairement être un matériau lithié. Mais, leur principal inconvénient est la forte expansion volumique qui a lieu lors de l'insertion du lithium. De l'ordre de 300 % pour le Si, elle entraîne des dégradations au niveau de l'électrode lors d'un cyclage avec un électrolyte liquide (formation de craquelures, perte d'adhésion au substrat, formation d'agglomérats de nanoparticules de métal...) et ainsi une diminution des performances électrochimiques en cours de cyclage [22]. Un meilleur comportement en cyclage a été observé avec des couches minces de silicium amorphes, conduisant à une capacité de 3500 mAh/g stable sur une trentaine de cycles, pour des couches minces de 250 nm, lorsque le cyclage est effectué entre 0,02 V et 1,2 V [23]. De plus, l'utilisation

d'un électrolyte solide permet d'éviter les dégradations. Ainsi, d'excellents résultats ont été obtenus au laboratoire avec l'empilement tout solide Si/LiPON/Li, conduisant à l'obtention d'une capacité stable sur plus de 1500 cycles.

Afin de limiter l'expansion volumique de l'électrode lors de l'insertion/désinsertion du lithium, des couches minces composites ou multi-couches ont également été réalisées avec des métaux tels que le titane, le zinc ou le cuivre, ...qui ont pour rôle d'assurer une meilleure tenue mécanique de la couche mince et ainsi de limiter la perte de capacité en cyclage [24, 22].

Enfin des matériaux d'insertion du lithium tels $\text{Li}_{1,1}\text{NiVO}_4$ [25] ou $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [26, 27] ont également été envisagés bien qu'ils présentent l'inconvénient d'un potentiel d'insertion/désinsertion des ions Li^+ élevé (environ 1,5 V).

2.4) Matériaux d'électrolyte

L'électrolyte a pour rôle d'assurer le transport des ions lithium entre les deux électrodes. Un bon matériau d'électrolyte satisfait aux critères suivants :

- il possède une bonne conductivité ionique avec un nombre de transport du lithium proche de 1 et une conductivité électronique la plus faible possible,
- il est inerte chimiquement vis-à-vis des matériaux d'électrode et est stable électrochimiquement dans la fenêtre de potentiel de fonctionnement de l'accumulateur,
- il présente une bonne stabilité thermique et une faible énergie d'activation à température ambiante afin de permettre une large gamme de température de fonctionnement de l'accumulateur,
- il présente, sous forme de couche mince, une bonne compatibilité mécanique avec les couches minces d'électrode ; cela permet de limiter les contraintes et d'assurer une bonne cyclabilité de la microbatterie.

On distingue deux types d'électrolyte solide : les conducteurs ioniques cristallins et les verres conducteurs ioniques du lithium [28]. Les conductivités ioniques des électrolytes solides cristallins sont intéressantes avec des valeurs de $5.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{Li}_{1,2}\text{Ti}_{1,8}\text{Al}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ [29] ou encore de $6,4.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{Li}_{3,4}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{0,6}\text{S}_4$ [30]. Néanmoins, ils sont tous préparés par synthèse à l'état solide ou bien par mécanosynthèse et n'ont pas été étudiés sous forme de couches minces déposées par pulvérisation cathodique.

En revanche, les verres conducteurs de lithium ont fait l'objet de nombreuses études en tant qu'électrolyte pour microbatterie au lithium. Ils présentent l'avantage d'avoir une conductivité ionique isotrope et l'absence de contraintes structurales permet de diminuer les contraintes

mécaniques lors de l'empilement des différentes couches minces constituant la microbatterie au lithium. Ils sont composés d'un formateur de réseau (oxydes ou sulfures tels SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , SiS_2 ,...), d'un modificateur de réseau (Li_2S ou Li_2O) et éventuellement d'un sel dopant tel que LiI ou Li_2SO_4 , qui permet d'améliorer la conductivité ionique [31]. La trempe est obtenue lors du dépôt par pulvérisation cathodique et permet l'obtention de films minces amorphes conducteurs ioniques. Les meilleures conductivités sont obtenues avec les verres contenant du soufre. A titre d'exemple, une conductivité ionique de $1.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ est obtenue à 25°C pour le système $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S-LiI}$ [32]. Cependant ils présentent une grande sensibilité à l'atmosphère, ce qui rend leur manipulation délicate. Le tableau I-3 regroupe quelques exemples d'électrolytes préparés en couches minces utilisables dans des microbatteries au lithium.

Electrolyte	$\sigma \text{ (S.cm}^{-1}\text{)}, \text{ à } 25^\circ\text{C}$	$E_a \text{ (eV)}$	Procédé d'élaboration	Réf.
$\text{Li}_{0,29}\text{S}_{0,28}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,09}$	2.10^{-5}	0,47	Pulvérisation cathodique d'une cible de Li_2SO_4 sous plasma d'azote	[33]
$\text{Li}_{2,9}\text{Si}_{0,45}\text{PO}_{1,6}\text{N}_{1,3}$	$1,2.10^{-5}$	0,48	Pulvérisation cathodique d'une cible $(1-x)\text{Li}_3\text{PO}_4-x \text{ Li}_2\text{SO}_4$ ($x=0,4$) sous plasma d'azote	[34]
LiPON de composition $\text{Li}_{3,2}\text{PO}_{3,0}\text{N}_{1,0}$	3.10^{-6}	0,57	Pulvérisation cathodique d'une cible de Li_3PO_4 sous plasma d'azote	[35]
$\text{LiBO}_2 - 0,7 \text{ Li}_2\text{SO}_4$	$2,5.10^{-6}$	0,51	Pulvérisation cathodique d'une cible $0,3 \text{ LiBO}_2-0,7 \text{ Li}_2\text{SO}_4$ sous plasma d'argon	[36]

Tableau I-3 : Propriétés des principaux verres conducteurs ioniques du lithium étudiés comme électrolyte solide pour les microbatteries au lithium.

Le LiPON, qui est actuellement l'électrolyte solide le plus couramment utilisé dans les microbatteries, est un phosphate de lithium oxynitruré, préparé par pulvérisation cathodique radiofréquence à partir d'une cible de Li_3PO_4 sous atmosphère d'azote. Sa conductivité ionique dépend de la teneur en azote [35] et atteint au maximum $3.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. Il présente également une bonne stabilité chimique vis-à-vis du lithium et des oxydes de métaux de transition employés à l'électrode positive.

2.5) Etat de l'art académique

C'est en 1983 qu'a été réalisée la première microbatterie au lithium [37]. Le matériau d'électrode positive employé était TiS_2 , préparé par CVD à partir des précurseurs TiCl_4 et H_2S , et l'électrolyte un verre amorphe de composition $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$ déposé par pulvérisation cathodique radiofréquence. La capacité volumique de cette microbatterie cyclée à C/8 entre 2,5 V et 1,5 V était de $45 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$, avec une baisse de la capacité d'environ 10 % au bout de 200 cycles.

Depuis cette date, de nombreux autres systèmes ont été réalisés. Par souci de clarté, ne sont mentionnées dans ce qui suit que les réalisations académiques les plus marquantes :

- 1989 : microbatterie $\text{Li}/0,3 \text{ Li}_2\text{SO}_4\text{-}0,31 \text{ Li}_2\text{O}\text{-}0,38\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_y\text{S}_z$ préparée dans notre laboratoire. La capacité obtenue est de $62 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ sur 50 cycles, lorsque le cyclage est effectué entre 0,5 V et 2,5 V [16]. L'électrode positive est préparée par pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron à partir d'une cible de TiS_2 .

- 1992 : Préparation du LiPON, un phosphate de lithium oxynitruré, par pulvérisation cathodique radiofréquence d'une cible de Li_3PO_4 sous atmosphère d'azote. Comme nous l'avons rappelé précédemment, cet électrolyte présente une bonne conductivité ionique ($3.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) et une bonne stabilité chimique vis-à-vis des matériaux d'électrode [38]. Des microbatteries tout solide intégrant le LiPON ont été préparées par J.B. Bates et *al.* Ces derniers ont obtenu des capacités volumiques allant de 40 à $120 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$, suivant le matériau d'électrode positive utilisé (LiMn_2O_4 , V_2O_5 ou TiS_2) [13].

- 1996 : première microbatterie avec LiCoO_2 à l'électrode positive [39]. Les couches minces préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence sont amorphes et un traitement thermique sous atmosphère contrôlée d'oxygène est nécessaire pour obtenir des couches minces cristallisées présentant de bonnes performances électrochimiques. Avec le LiPON comme électrolyte et le lithium à l'électrode négative, les capacités volumiques obtenues sont de $65 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ lorsque le cyclage est effectué dans la gamme de potentiel comprise entre 4,2 V et 3 V *vs* Li/Li^+ [40].

- 2000 : développement d'une microbatterie « sans lithium » [19]. Le matériau d'électrode positive est un oxyde lithié (LiCoO_2) et lors de la charge initiale les ions lithium qui s'en désinsèrent vont s'électrodeposer sur le collecteur de courant anodique en cuivre [40, 19]. Un tel système est compatible avec le procédé de solder-reflow utilisé en microélectronique et présente lors des premiers cycles, pour un cyclage effectué entre 3,2 V et 4,0 V, des capacités volumiques de $50 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$. Cependant, la capacité diminue rapidement au cours des cycles pour atteindre 50 % de la valeur initiale après 20 cycles.

2.6) Etat de l'art industriel et applications des microbatteries au lithium

Les microbatteries au lithium commencent à être commercialisées et sont actuellement dans une phase d'industrialisation. Les applications visées sont :

- les sources d'énergie de secours pour l'alimentation de composants électroniques, tels que les horloges à temps réel, ou l'alimentation de systèmes permettant le stockage de données comme la mémoire SRAM (Static Random Access Memory),
- l'alimentation des étiquettes dites intelligentes ou RFID (suivi de colis, vérification du respect de la chaîne du froid dans l'industrie agro-alimentaire, gestion de l'approvisionnement, collecte des péages autoroutiers à distance,...),
- les applications médicales avec l'intégration des microbatteries dans des dispositifs médicaux [47] permettant de sonder le corps humain, de délivrer des médicaments ou d'assurer le monitoring lors d'une intervention chirurgicale,
- la sécurisation des cartes à puce,
- l'alimentation de microcapteurs autonomes, éventuellement équipés de systèmes de récupération d'énergie (photovoltaïque, thermoélectrique).

Les principaux acteurs industriels du développement des microbatteries sont des start-ups, éventuellement associées à des laboratoires de recherche académique (principalement aux Etats-Unis) ou bien des entreprises multinationales (Europe et Asie). **Aux Etats-Unis, cinq start-ups sont particulièrement actives dans le développement des microbatteries au lithium. Elles s'appuient sur les travaux de J. B. Bates menées au « Oak Ridge National Laboratory ». Il s'agit notamment de :**

-Front Edge Technology (<http://www.frontedgetechnology.com>)

Cette entreprise existe depuis 1994 et développe des microbatteries Li/LiPON/LiCoO₂ sur des substrats en mica, supposés flexibles. Elle vise le marché des cartes à puces, des dispositifs médicaux implantables et des étiquettes intelligentes et produit 200000 microbatteries par an. Les systèmes actuellement proposés sont les suivants :

- des microbatteries de dimensions 20 × 25 mm, de 0,3 mm d'épaisseur et ayant une capacité de 1 mAh (soit une capacité surfacique de 200 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$)
- des microbatteries de dimensions 42 × 25 mm, de 0,4 mm d'épaisseur et ayant une capacité de 5 mAh (soit une capacité surfacique de 476 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$)

Les capacités surfaciques de ces microbatteries sont élevées et sont obtenues en augmentant l'épaisseur de l'électrode positive de LiCoO₂ (jusqu'à 17 μm). Dans le cas d'un cyclage effectué

entre 4,2 V et 3 V et à un régime de courant de C, ces microbatteries ont une cyclabilité de plus de 1000 cycles et une autodécharge de 5 % par an. Le régime de décharge peut atteindre 10 C voire 20 C dans le cas d'une décharge par pulses.

-Cymbet (<http://www.cymbet.com>)

Cette start-up commercialise des microbatteries conçues pour pouvoir supporter une étape de solder-reflow (température maximale de 260°C) et être intégrables à tout type de microcircuit électronique. Pour ce faire, la solution retenue est un empilement « Li-free » tel celui proposé par Neudecker et *al.* associé à une encapsulation multicouche performante. La microbatterie est ensuite intégrée dans des boîtiers plats de type QFN ou DFN (Quad Flat No lead et Dual Flat No lead) couramment utilisés en microélectronique. Les applications visées sont nombreuses : alimentation d'horloges à temps réel, de mémoires statiques, d'implants médicaux, de micro-capteurs, de réseaux et systèmes de communication, d'étiquettes RFID, sécurisation des cartes à puce, stockage de l'énergie récupérée par effet photovoltaïque, piézoélectrique ou thermoélectrique... Deux formats de microbatteries sont proposés : des microbatteries de 12 μAh ($5 \times 5 \times 0,9$ mm soit $48 \mu\text{Ah.cm}^{-3}$) ou bien de 50 μAh (8×8 mm soit $78 \mu\text{Ah.cm}^{-3}$). De plus, cette société commercialise également des prototypes tels que :

- un ensemble comprenant une microbatterie et un système de contrôle de la charge et de la décharge,
- deux microbatteries de 50 μAh associées à une cellule photovoltaïque, l'énergie électrique fournie par cette dernière servant à recharger les deux microbatteries
- deux microbatteries de 50 μAh intégrées à un circuit électronique permettant de recharger celles-ci à partir de l'énergie électrique produite par effet photovoltaïque, thermoélectrique, piézoélectrique ou par électromagnétisme.
- un kit comprenant un transmetteur de signal radiofréquence (RF) alimenté par port USB et un second dispositif fonctionnant sur le principe d'une étiquette RFID et muni d'une antenne RF et d'une microbatterie.

-Infinite Power Solutions (<http://www.infinitepowersolutions.com>)

Cette entreprise a été créée en 2001 et commercialise des microbatteries de type V_2O_5 ou LiCoO_2 / LiPON / Li déposées sur substrat flexible.

Elle propose des microbatteries de faible épaisseur (170 μm encapsulation comprise) et de différentes dimensions avec des capacités surfaciques allant de 124 à 190 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$:

- $12,7 \times 12,7$ mm (0,1 et 0,2 mAh)
- $25,4 \times 12,7$ mm (0,3 et 0,4 mAh)

- $25,4 \times 25,4$ mm (0,7 et 1 mAh)
- $25,4 \times 50,8$ mm (1,7 et 2,5 mAh)

Avec une électrode positive de LiCoO_2 , lorsque le cyclage est effectué entre 4,2 et 2,0 V à un régime de C/2, la cyclabilité annoncée est de 10 000 cycles. Cette entreprise propose aussi un ensemble comprenant une microbatterie et un système contrôlant la charge et la décharge de celle-ci.

-Excellatron (<http://www.excellatron.com>)

Cette entreprise développe des microbatteries avec une électrode positive de V_2O_5 ou LiCoO_2 , du LiPON comme électrolyte et une électrode négative de lithium ou de Sn_3N_4 pour un fonctionnement jusqu'à 300°C. Ces microbatteries sont déposées sur substrat flexible et différentes dimensions et capacités (0,1 mAh, 0,5 mAh, 1 mAh, 10 mAh) sont proposées. Une microbatterie de 1mAh a pour dimensions $50 \times 50 \times 0,37$ mm ($40 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$) et une perte de capacité de 10 % sur 1000 cycles est observée lors d'un cyclage effectué entre 4,2 V et 3,0 V.

-Oak Ridge Micro-Energy (<http://www.oakridgemicro.com>)

Cette entreprise s'appuie sur les travaux de J.B. Bates et son équipe du Oak Ridge National Laboratory et possède plusieurs brevets relatifs à des électrolytes solides de LiPON dopé avec de l'aluminium ou du soufre et à l'encapsulation des microbatteries [42, 43]. Celles-ci sont déposées sur support rigide (wafer céramique) et peuvent supporter 3 étapes de solder-reflow. Elles comportent une électrode négative à base d'oxynitride de silicium et d'étain (SiTON), un électrolyte solide de type LiPON et une électrode positive de LiCoO_2 . Elles présentent néanmoins de moins bonnes performances qu'avec une anode de lithium.

En Europe, les acteurs industriels sont des multinationales ou des organismes publics travaillant en partenariat avec des laboratoires de recherche publique.

-ST Microelectronics (France/Italie)

Cette multinationale s'intéresse de plus en plus au domaine des microbatteries. Elle a signé un partenariat avec la société Front Edge Technologie pour la commercialisation de microbatteries Li/LiPON/ LiCoO_2 et prévoit de lancer prochainement une unité de production pilote pour des microbatteries intégrant une électrode positive de TiO_xS_y et un électrolyte de type LiPON, en étroite collaboration avec le CEA-LITEN (un laboratoire commun entre STMicroelectronics et le CEA-LITEN existe depuis 2007). Les applications visées sont en particulier le remplacement des piles bouton pour l'alimentation des horloges à temps réel et l'alimentation de dispositifs médicaux.

-CEA-LITEN (France)

Cet organisme public à caractère industriel et commercial développe une ligne pilote en partenariat avec ST Microelectronics. Il s'intéresse donc à l'ensemble de la chaîne de réalisation de la microbatterie : de la préparation, la caractérisation et l'optimisation de couches minces pour électrodes positives (LiCoO_2 , V_2O_5), négatives (Si, Ge,...) ou couches barrières, à la conception et la réalisation des architectures en intégrant des techniques de masquage ou de photolithographie.

Les informations relatives à un développement industriel des microbatteries au lithium en Asie sont peu nombreuses. L'entreprise la plus dynamique semble être GS Nanotech en Corée du Sud.

-GS Nanotech (Corée du Sud)

Anciennement Nuricell, cette entreprise est une filiale du groupe GS Caltex, acteur majeur dans le domaine de l'énergie et de l'environnement en Corée. Grâce à un partenariat avec la société Ulvac, un fabricant d'appareillage pour le vide ayant développé une chaîne de production pour microbatteries, cette filiale a lancé son unité pilote de fabrication en 2007. Celle-ci fabrique actuellement 700000 microbatteries de type Li/LiPON/ LiCoO_2 par an.

Cet état de l'art industriel met en évidence que la capacité surfacique de la plupart des systèmes actuels n'excède pas $200 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$. Le lithium ayant une capacité volumique élevée de $203 \mu\text{Ah.cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, il est nécessaire d'augmenter significativement la capacité surfacique de l'électrode positive si nous souhaitons améliorer la capacité surfacique d'une microbatterie complète. A cette fin plusieurs voies de recherche peuvent être proposées :

- la première consiste à employer des couches minces d'électrode positive plus épaisses, ce qui permet, dans le cas où la conduction ionique et électronique de ces couches minces reste satisfaisante, d'augmenter la capacité surfacique. Pour cela, il est donc nécessaire d'optimiser les couches minces de matériaux d'électrode, notamment en améliorant leur conductivité ionique et électronique.

- Une autre solution envisagée est l'empilement de microbatteries 2D ou la conception de microbatteries 3D dans le but d'augmenter le rapport surface/volume des électrodes et ainsi d'augmenter la capacité surfacique de la microbatterie complète. La figure I-5 illustre l'une des géométries proposées pour la conception systèmes 3D. A l'heure actuelle, la préparation d'électrodes 3D a principalement été étudiée [44], notamment par l'équipe de P. Notten en

collaboration avec la branche R&D de Philips aux Pays-Bas. La réalisation de systèmes complets se heurte à des difficultés de mise en œuvre.

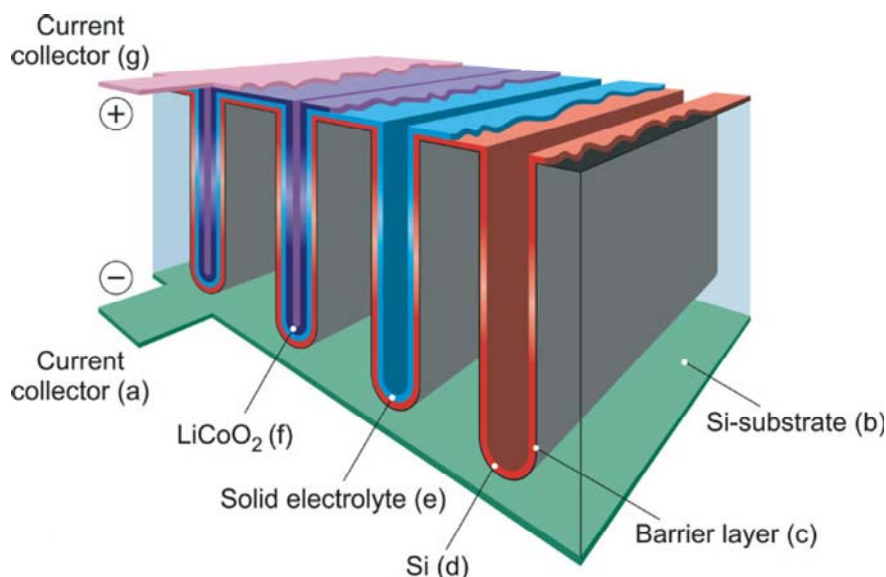


Figure I-5: Géométrie de microbatterie 3D proposée par l'équipe de P. Notten dans le cas d'une électrode négative de Si [44].

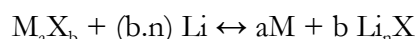
- Une troisième possibilité consiste à étudier des matériaux jusqu'à présent peu étudiés en couches minces et qui réagissent avec le lithium suivant un mécanisme de conversion.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de focaliser nos études sur des couches minces de CuO. Nous allons rappeler dans ce qui suit le principe du mécanisme de conversion, ses avantages et ses limitations, et faire une synthèse des principales études menées sur l'oxyde de cuivre CuO.

3) Matériaux de conversion

3.1) Mécanisme de la réaction de conversion

Le mécanisme de conversion concerne des matériaux binaires M_aX_b où M est un métal de transition, tel que Ni, Cu, Mn, ... et X un halogène (F, H), un chalcogène (S, O) ou un pnicture (N, P). La famille des matériaux de conversion présente donc une grande variété. Le mécanisme de réaction peut être généralisé par l'équation suivante :



où M est le métal de transition, X l'anion et n le degré d'oxydation formel de l'anion.

Contrairement au mécanisme d'intercalation, le mécanisme de conversion induit donc une réduction du métal de transition jusqu'à l'état métallique lors de l'insertion du lithium. Les particules métalliques obtenues sont de taille nanométrique, même lorsque le matériau de départ est de taille micrométrique. Celles-ci sont entourées d'une matrice de Li_nX peu cristallisée ou amorphe (figure I-6) [45].

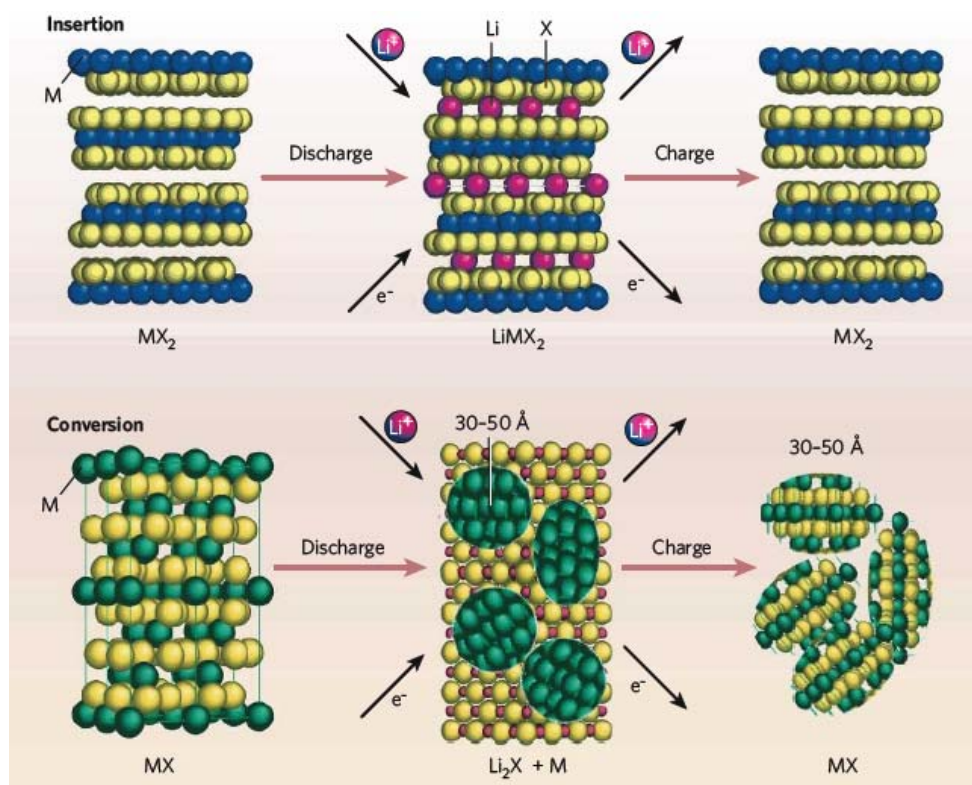


Figure I-6 : Comparaison du mécanisme d'intercalation du lithium et du mécanisme de conversion [46].

Après la désinsertion du lithium, les domaines de cohérence au sein du matériau sont de taille nanométrique. Le mécanisme de conversion conduit donc à d'importantes modifications morphologiques du matériau initial et l'insertion/désinsertion du lithium par ce mécanisme entraîne une variation volumique plus ou moins importante de l'électrode.

Le degré d'oxydation formel du métal présent dans le composé initial est généralement supérieur ou égal à 2, et comme pour certains matériaux l'anion peut être également réduit lors de la réaction de conversion, il est ainsi possible d'insérer plus d'un ion lithium par unité formulaire. Ceci conduit à des capacités spécifiques et volumiques bien plus attractives que celles obtenues avec les matériaux d'intercalation. Le tableau I-4 regroupe les valeurs de capacité volumique théorique (calculées à partir de la densité du matériau à l'état massif) de quelques matériaux de conversion. Celles-ci sont bien plus élevées que la capacité volumique de LiCoO_2 ($62 \mu\text{Ah} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) qui est le matériau le plus utilisé à l'heure actuelle dans les microbatteries [13]. Cependant, la réversibilité de la réaction est faible, c'est pourquoi la plupart des matériaux de conversion ont été essentiellement étudiés dans des systèmes primaires au lithium, tels CuO ou FeS_2 .

Réaction électrochimique	Potentiel auquel a lieu le mécanisme de conversion (en V)	Capacité massique théorique ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacité volumique théorique ($\mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)
$2 \text{Li} + \text{CuO} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Cu}$	1,4	670	426
$2 \text{Li} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + 2\text{Cu}$	1,5	375	225
$2 \text{Li} + \text{CuS} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{Cu}$	1,7	560	257
$\text{Li} + \text{CF} \rightarrow \text{LiF} + \text{C}$	2,8	860	232
$2 \text{Li} + \text{CoO} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Co}$	0,8	715	460
$4 \text{Li} + \text{MnO}_2 \rightarrow 2 \text{Li}_2\text{O} + \text{Mn}$	0,4	1233	620
$4 \text{Li} + \text{FeS}_2 \rightarrow 2 \text{Li}_2\text{S} + \text{Fe}$	1,5	610	435

Tableau I-4 : Comparaison du potentiel auquel a lieu le mécanisme de conversion (lors de la décharge) et des capacités massiques et volumiques théoriques de différents matériaux de conversion.

A partir des années 2000, les travaux menés au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS, Amiens) ont suscité un regain d'intérêt pour ces matériaux. D'une part, le mécanisme de conversion a été mis en évidence pour des oxydes tels que CoO , NiO , CuO et Cu_2O par des caractérisations électrochimiques, structurales et morphologiques (diffraction des

rayons X, microscopie électronique en transmission à haute résolution) [47, 45]. D'autre part, P. Poizot et *al.* [48, 45] ont montré que la réversibilité de la réaction peut être améliorée en utilisant des poudres de taille nanométrique (figure I-7).

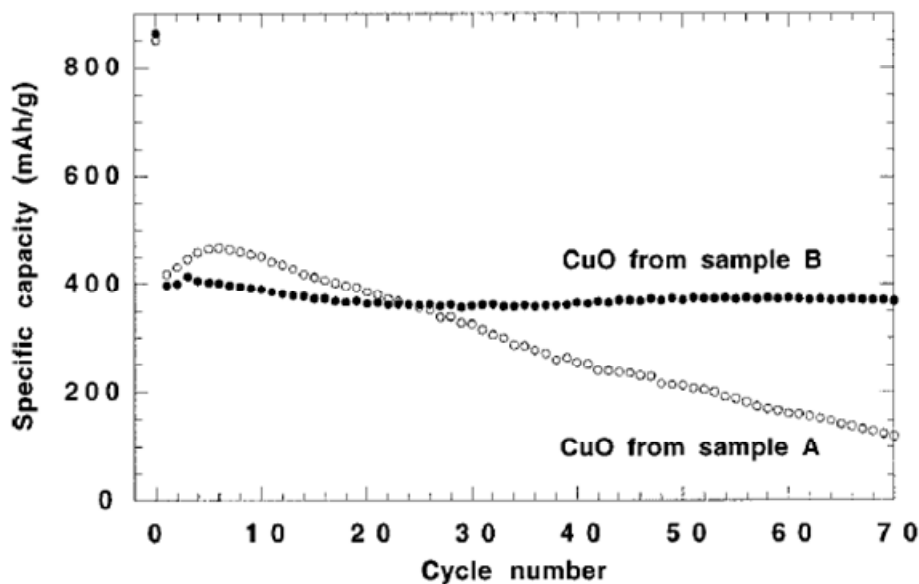


Figure I-7 : Evolution de la capacité massique de cellules Swagelock Li/CuO (électrolyte 1M LiPF₆, EC/DMC) cyclées à un régime de courant de C/5 entre 0,02 et 3 V vs Li/Li⁺. L'électrode positive est un mélange constitué de poudre de CuO ayant une taille de particule de 150 nm (B) ou de 1 μ m (A), de noir de carbone, d'un liant PvDF-HFP et d'un solvant (dibuthyl phtalate) en proportions massiques 55 : 8 : 15 : 22 [48].

Actuellement, les matériaux de conversion sont principalement étudiés à l'état massif pour les batteries Li-ion et ce mécanisme de réaction original n'est pas complètement élucidé. Du point de vue du comportement électrochimique, ses principales caractéristiques (figure I-8) sont :

- une courbe de décharge présentant un plateau de potentiel qui correspond à l'insertion d'un grand nombre d'ions lithium,
- une polarisation marquée entre la décharge et la charge, qui traduit l'existence de processus différents entre l'insertion et la désinsertion du lithium,
- une forte réorganisation morphologique et structurale du matériau de départ lors de la première insertion de lithium avec la formation de nanoparticules métalliques entourées d'une matrice amorphe de Li_nX,
- dans certains cas, l'insertion d'un plus grand nombre d'ions lithium lorsque le potentiel de fin de décharge est bas (typiquement inférieur à 0,8 V). Cette « extra-capacité » peut avoir deux origines : soit elle provient de la formation d'une couche interfaciale de type SEI par réaction avec l'électrolyte liquide, ou bien elle correspond à un stockage interfacial basé sur un mécanisme de séparation de phase [49]. Dans ce cas, elle possède alors un caractère fortement capacitif.

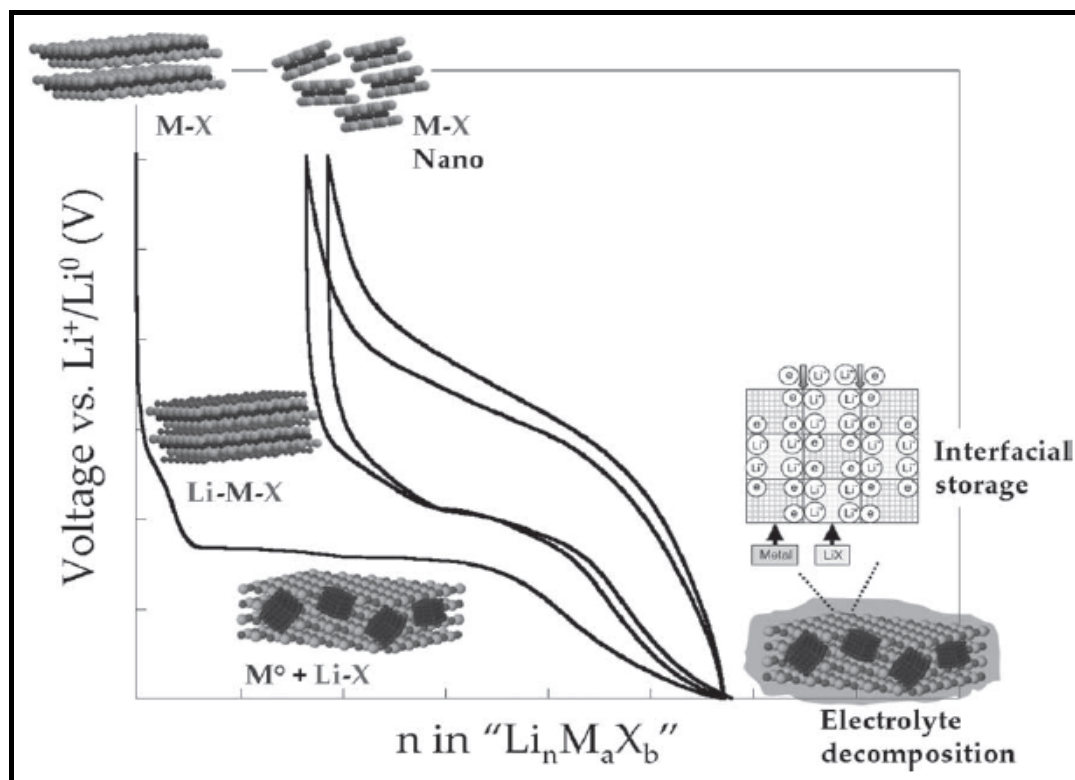


Figure I-8 : Illustration des phénomènes se produisant lors du mécanisme de conversion et de l'allure caractéristique de la courbe de charge/décharge [50].

De plus, il apparaît que pour un certain nombre de matériaux de conversion, le mécanisme de réaction avec le lithium soit plus complexe que le mécanisme de conversion décrit précédemment. Ainsi, par exemple dans le cas de FeS_2 [51, 52] ou de NiP_2 [53], la réaction d'insertion du lithium a lieu en plusieurs étapes et une réaction d'insertion du lithium dans le matériau précède l'étape d'insertion de conversion.

Dans le cas de Co_3O_4 , la réaction d'insertion du lithium se produit aussi en deux étapes. La première étape conduit, suivant la densité de courant appliquée au matériau, sa surface spécifique ou sa cristallinité, à la formation du composé $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ par une réaction d'insertion du lithium ou bien à la formation de Li_2O et CoO par une réaction de conversion. La seconde étape conduit à la formation de Co^0 et de Li_2O [54].

En ce qui concerne les réactions de désinsertion des ions Li^+ se produisant au cours de la charge lors du premier cycle, il apparaît que celles-ci ne se produisent pas suivant un mécanisme inverse à celui ayant eu lieu lors de la réduction. En effet, le composé obtenu en fin de charge présente une morphologie différente de celle du composé de départ, avec une diminution significative de la taille des grains. La réaction d'oxydation est souvent incomplète, ce qui conduit à la formation d'un composé moins oxydé que le composé initial, par exemple dans le cas de Co_3O_4 , le composé obtenu en fin de charge est CoO [55]. En termes de structure, le composé

obtenu en fin de charge peut aussi être différent. Ainsi dans le cas de NiSb_2 , le composé obtenu en fin de charge est une phase polymorphe du composé initial [56]. Dans d'autres cas, le composé obtenu en fin de charge est amorphe. Ceci permet d'expliquer que l'allure des courbes de charge/décharge des $n^{\text{ième}}$ cycles diffère de celle observée lors du premier cycle.

Enfin il est également important de noter que lors d'un mécanisme de conversion, l'insertion d'une quantité importante de lithium dans le matériau induit des variations de volume importantes, allant par exemple de 80 % pour CuO à 173 % pour FeS_2 . Ces dernières sont susceptibles d'être à l'origine d'évolutions morphologiques notables de l'électrode, pouvant influencer l'évolution du comportement du matériau au cours des cycles d'insertion/désinsertion.

3.2) Influence de la nature du cation et de l'anion

Le mécanisme de conversion a été mis en évidence pour des oxydes (Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , FeO , CoO , Co_3O_4 , NiO , CuO , Cu_2O , ...), des sulfures (FeS_2 , $\text{CoS}_{0,89}$, NiS et CuS , ...), des fluorures (TiF_3 , FeF_3 , CuF_2 , ...), des nitrures (Cu_3N , Co_3N , Fe_3N , Mn_4N , ...), des phosphures (Co_3P , CoP , Cu_3P ..) et même des hydrures (MgH_2 , TiH_2 , ...) de métaux de transition [50, 57]. Si nous considérons les principaux résultats relatifs au comportement électrochimique de ces matériaux de conversion, il semble qu'il existe une relation entre le caractère plus ou moins ionique de la liaison M-X et le potentiel auquel a lieu la réaction de conversion, mais aussi avec la valeur de l'hystérésis (polarisation) entre le potentiel de la réaction de conversion en décharge et le potentiel de la réaction de désinsertion du lithium en charge. Comme cela est illustré sur figure la I-9, la tendance générale est que l'hystérésis et le potentiel auquel a lieu la réaction de conversion sont d'autant plus élevés que la liaison entre le métal de transition et l'anion est plus fortement ionique.

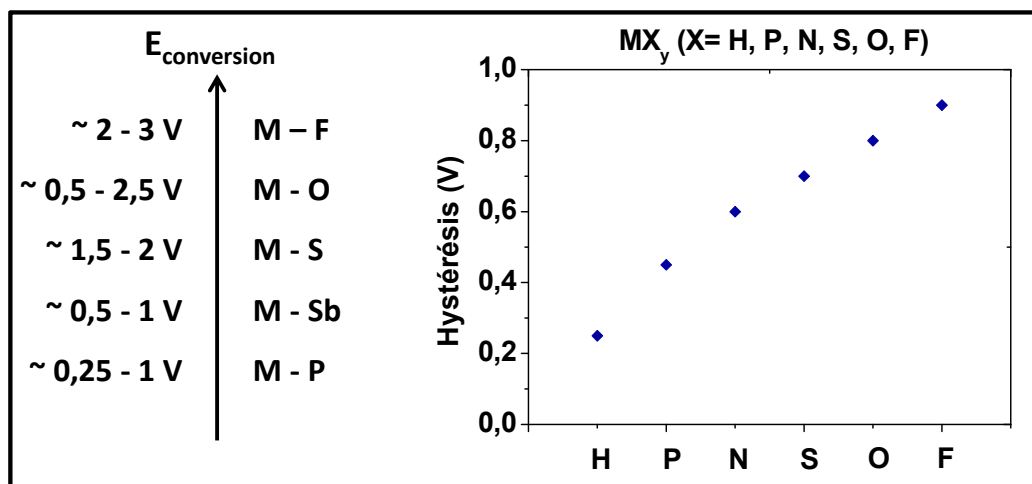
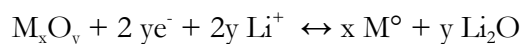


Figure I-9 : Synthèse des valeurs, reportées dans la littérature, du potentiel auquel a lieu le mécanisme de conversion et de la valeur de l'hystérésis, en fonction de la nature de l'anion.

Il apparaît donc que ce sont les oxydes et les sulfures qui permettent d'obtenir le meilleur compromis entre une gamme de potentiel compatible avec un matériau d'électrode positive pour microbatterie au lithium et une hystérésis moyenne.

Poizot et *al.* [58] ont proposé un modèle basé sur un mécanisme de réaction acido-basique pour décrire la réaction de conversion dans le cas d'un oxyde :



Ce modèle consiste en un transfert de charge entre l'oxyde et le métal et en un transfert d'anion O^{2-} de l'oxyde vers le lithium ; ce dernier agissant comme un acide pour former Li_2O qui est fortement basique (figure I-10).

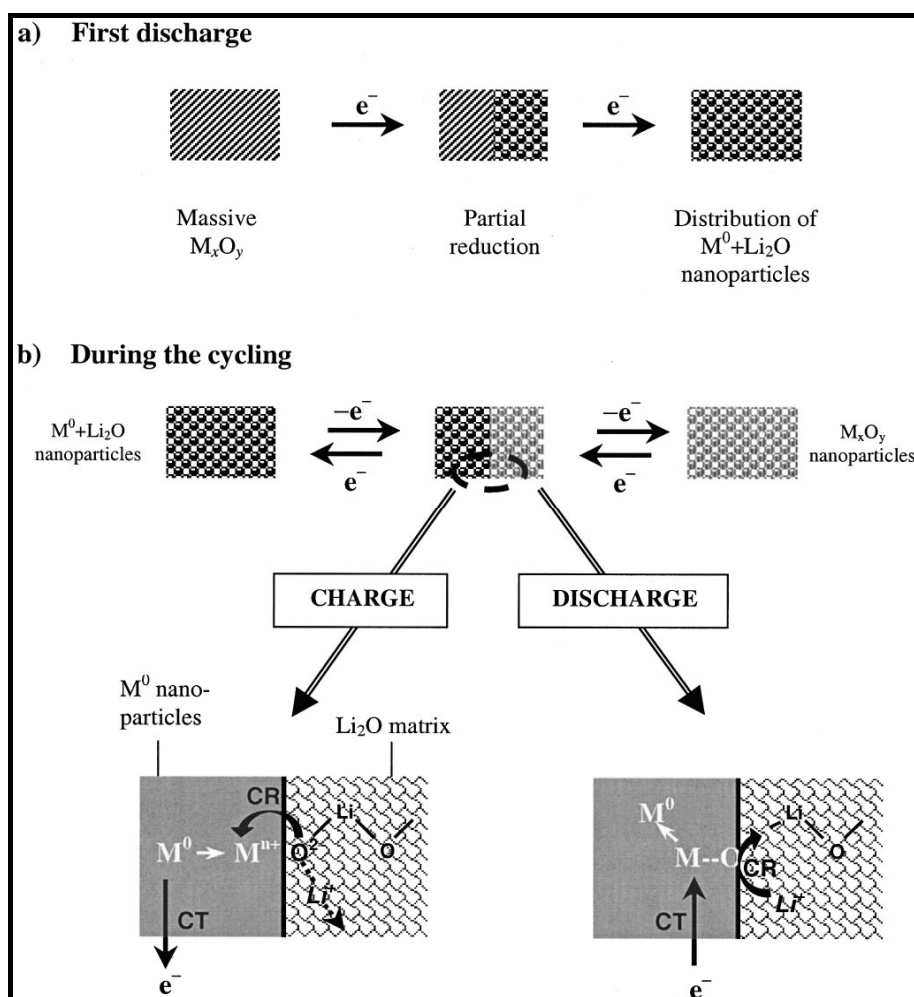


Figure I-10 : Illustration du modèle proposé par Poizot et al. [58]. a) Au cours de la première décharge, le mécanisme de conversion conduit à une modification notable de la morphologie du matériau d'électrode. b) Suivant le modèle proposé par les auteurs, les réactions d'insertion et de désinsertion du lithium sont initiées par un transfert de charge (CT) qui induit la diffusion de l'anion O^{2-} (CR). Lors de la décharge, les anions O^{2-} diffusent vers la phase lithiée tandis qu'au cours de la charge les anions O^{2-} diffusent vers la phase comportant le métal de transition.

La théorie de Lux-Flood établit un classement sur l'échelle de Smith de différents oxydes binaires suivant leur plus ou moins grande facilité à transférer O^{2-} : plus le paramètre a est négatif, plus l'oxyde est basique et plus il cède facilement un ion O^{2-} (tableau I-5).

Compound	Parameter a
H ₂ O	0
Li ₂ O	-9.2
TiO ₂	0.7
MnO	-4.8
FeO	-3.4
NiO	-2.4
CoO	-3.8
Cu ₂ O	-1.0
CuO	-2.5

Tableau I-5 : Valeurs du paramètre acido-basique a déterminées par Smith, pour différents oxydes binaires. Plus le paramètre a est négatif, plus l'oxyde est basique [58].

Poizot et *al.* établissent une correspondance entre le classement d'un oxyde dans l'échelle de Smith et la valeur d'hystérésis observée entre l'insertion et la désinsertion du lithium dans ce matériau selon un mécanisme de conversion. Aux oxydes permettant un transfert aisé de O²⁻ (à fort caractère basique) correspondent les plus faibles valeurs d'hystérésis. Ce concept peut être étendu aux nitrures et aux sulfures avec les données d'affinité protonique calculés par Waddington pour O²⁻, N³⁻, S²⁻ et Se²⁻ (tableau I-6). A partir de ces valeurs, Poizot et *al.* suggèrent que l'hystérésis entre les étapes d'insertion/désinsertion du lithium suivant un mécanisme de conversion doit être plus grande pour les oxydes et les sulfures que pour les nitrures, étant donné le caractère plus basique de N³⁻.

Anion	PA in the gas phase (kJ/mol)
N ³⁻	3084
O ²⁻	2318
S ²⁻	2300
Se ²⁻	2200

Tableau I-6 : Valeurs d'affinité protonique, PA, calculées par Waddington pour différents anions [58].

Le modèle proposé par Poizot et *al.* permet de souligner l'importance des phénomènes d'interface et de diffusion de l'anion impliqués dans le mécanisme de conversion. La compréhension du phénomène d'hystérésis nécessite une meilleure connaissance de ces mécanismes. Des études par simulation numérique sont ainsi entreprises afin de prédire l'allure des courbes de décharge de certains matériaux de conversion [59] mais aussi de mieux appréhender les phénomènes se produisant lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium [60, 61].

3.3) CuO

3.3.1) Mise en évidence du mécanisme de conversion

CuO a été étudié dans les années 70-80 pour des systèmes primaires et c'est dans ce contexte que R. Bates et *al.* ont formulé les premières hypothèses pour expliquer le mécanisme de réaction de CuO avec le lithium [5].

A partir de l'observation de deux plateaux de potentiel à 1,6 V puis 1,4 V lors d'une décharge à 70°C comme représenté sur la figure I-11, les auteurs ont formulé l'hypothèse d'une réaction en deux étapes. D'autres auteurs mentionnent l'observation de ces deux plateaux à température ambiante [62] ou à température plus élevée, entre 500 et 600°C, en présence d'un électrolyte composé d'un mélange de sels fondus [63].

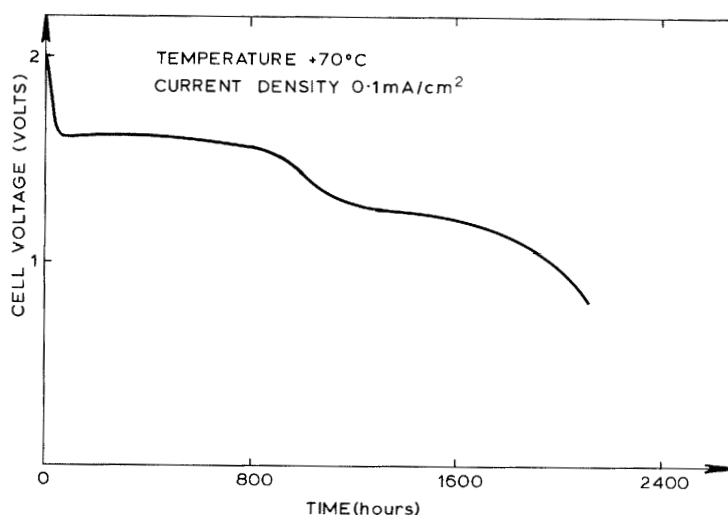
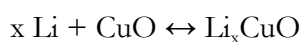


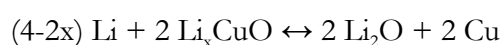
Figure I-11 : Courbe de décharge d'une pile Li/CuO (électrolyte : 2 M LiClO₄ dissous dans du dioxolane) à 70 °C [5].

Les deux hypothèses proposées par R. Bates et *al.* sont les suivantes :

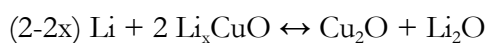
- soit une première étape d'insertion du lithium :



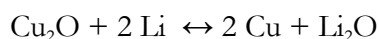
suivie de la réaction suivante :



- soit, après une première étape d'insertion du lithium, une étape intermédiaire de réduction de l'oxyde de cuivre associée à la formation de Li_2O :



suivie de :



La première hypothèse a également été suggérée par P. Novák [64, 65] et P. Podhájecký [66] à partir de leurs résultats électrochimiques. Par ailleurs, d'autres auteurs ont identifié par diffraction des rayons X la présence de cuivre métallique en fin de décharge [67], mais aussi de Cu_2O sur des électrodes partiellement déchargées [63, 68]. De plus R. Bates et *al.* proposent que CuO puisse également réagir avec le lithium suivant les réactions électrochimiques répertoriées dans le tableau I-7 :

Reaction	ΔG (kcal)	E^0 (V)
(1) $\text{CuO} + 2 \text{Li}^+ = \text{Li}_2\text{O} + \text{Cu}$	-103.5	2.24
(2) $2 \text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2e = \text{Li}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$	-108.08	2.34
(3) $2 \text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2e = \text{Li}_2\text{O}_2 + 2 \text{Cu}$	-74.2	1.61
(4) $4 \text{CuO} + 2 \text{Li}^+ + 2e = \text{Li}_2\text{O}_2 + 2 \text{Cu}_2\text{O}$	-83.36	1.87
(5) $\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{Li}^+ + 2e = \text{Li}_2\text{O} + 2 \text{Cu}$	-98.92	2.14
(6) $2 \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{Li}^+ + 2e = \text{Li}_2\text{O}_2 + 4 \text{Cu}$	-65.04	1.41

Tableau I-7 : Ensemble des réactions électrochimiques possibles entre $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ et le lithium [5].

Ainsi le mécanisme de réaction de CuO avec le lithium resta pendant de nombreuses années relativement peu clair et il a fallu attendre le début des années 2000 et les travaux menés au LRCS (Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, Amiens) pour avoir quelques compléments sur le mécanisme [47]. La courbe de cyclage de CuO obtenue par cette équipe à un régime de courant de C/300 est représentée sur la figure I-12 et met en évidence trois domaines lors de la décharge : un premier pseudo-plateau à 2,1 V suivi de deux autres plateaux plus marqués à 1,6 V puis 1,3 V.

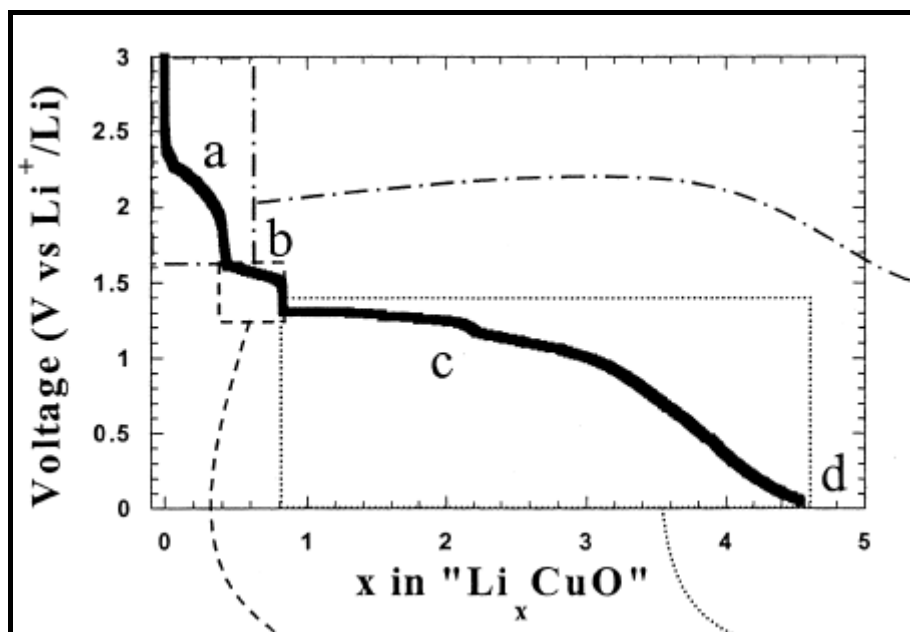


Figure I-12 : Allure de la courbe de décharge d'une cellule Li/CuO (électrolyte liquide : 1 M LiPF₆ dans EC/DMC) pour un régime de courant de C/300 [47].

Des analyses ont été réalisées par microscopie électronique en transmission (*ex situ*) et par diffraction des rayons X (*in situ*) en différents points de la courbe de cyclage. Le matériau de départ est une poudre de CuO cristallisée sous forme de plaquettes de 8-10 nm d'épaisseur et de 100 nm de long. Le cliché de diffraction électronique obtenue sur une électrode après l'insertion de 0,4 ions Li⁺ montre la présence de CuO (figure I-13). Néanmoins les auteurs mentionnent sur l'image MET la présence de contraintes qui sont indiquées par les flèches en noir.

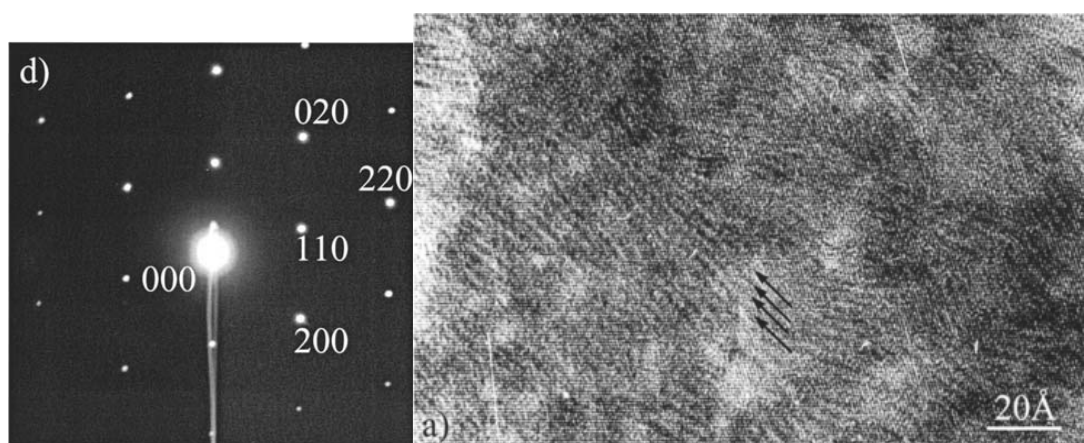


Figure I-13: Image MET de l'électrode après l'insertion de 0,4 ions Li⁺ (les flèches indiquent la présence des contraintes) et cliché de diffraction électronique correspondant [47].

Les auteurs rappellent que l'intercalation du lithium dans CuO est envisageable. En effet, CuO est un composé monoclinique ($a = 4,682 \text{ \AA}$, $b = 3,424 \text{ \AA}$, $c = 5,127 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,420^\circ$, fiche

JCPDS n° 01-089-5895) appartenant au groupe d'espace C2/c et dans lequel les atomes de cuivre sont liés à quatre atomes d'oxygène dans une géométrie quasi planaire (figure I-14).

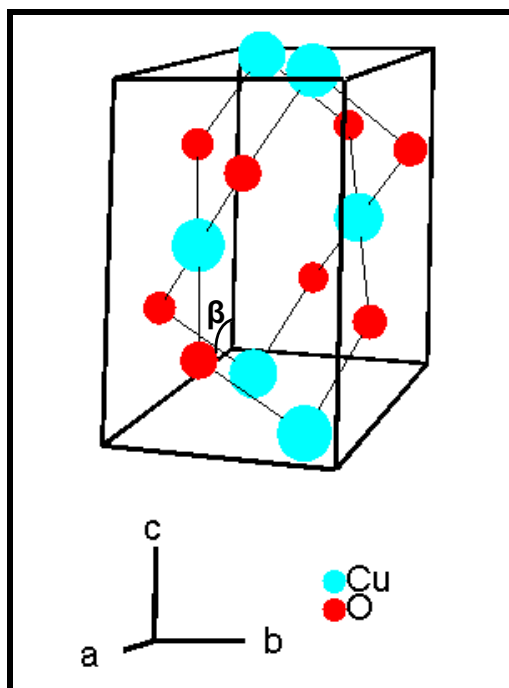
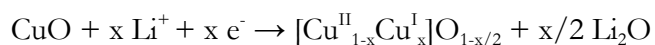


Figure I-14 : Représentation de la structure de CuO.

Les trois sites possibles pour une insertion du lithium dans CuO sont les suivants : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Chacun conduit à la formation de liaisons Li-Cu courtes inférieures à 1,8 Å, ce qui devrait induire de fortes distorsions des paramètres de maille. Dans le cadre de leur étude, Poizot et *al.* [47] excluent cette dernière hypothèse et proposent plutôt la réaction suivante, auparavant déjà proposée par S.J. Hibble et *al.* [68], pour la réaction électrochimique se produisant lors du premier pseudo-plateau situé à 2,1 V :



Les auteurs ont privilégié cette hypothèse car ils n'ont pas observé de changements significatifs des paramètres de maille. Nous pouvons néanmoins nous interroger quant à l'origine des contraintes observées sur l'image MET. Le diffractogramme de l'électrode avant cyclage n'est pas donné pour comparaison avec les diffractogrammes réalisés *in situ* en cours de cyclage (figure I-15) ; nous ne pouvons donc pas observer l'évolution des positions des raies caractéristiques de CuO au tout début de la décharge. La formation d'une phase de type $[\text{Li}_x\text{Cu}_{1-x}^{\text{II}}\text{Cu}_x^{\text{I}}]\text{O}$ semble ne pas pouvoir être totalement exclue.

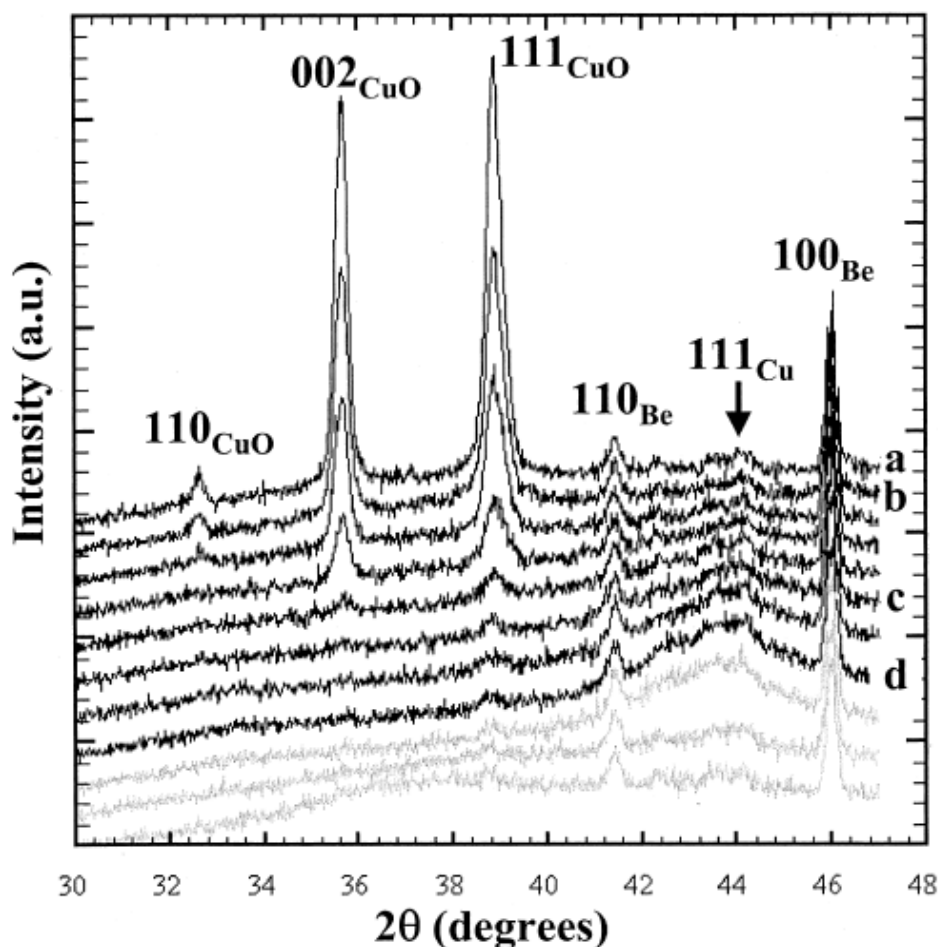
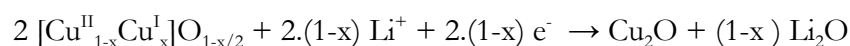


Figure I-15 : Diffractogrammes réalisés in situ sur l'électrode au cours de la décharge (diffractogrammes en noirs) et de la charge (diffractogrammes en gris). Le diffractogramme « a » correspond à l'électrode après l'insertion de 0,4 ions Li^+ , le diffractogramme « b » à l'électrode après l'insertion de 0,8 ions Li^+ , le diffractogramme « c » à l'électrode après l'insertion de 2 ions Li^+ et le diffractogramme « d » à l'électrode en fin de décharge, jusqu'à un potentiel de 0,02 V vs Li/Li^+ [47].

Les images MET d'une électrode après l'insertion de 0,6 ions Li^+ montrent une forte désintégration du matériau de départ avec l'apparition de nanoparticules sphériques, que les auteurs attribuent à Cu_2O , et d'une matrice peu cristallisée (figure I-16). Les auteurs proposent donc que le second plateau à 1,6 V pourrait correspondre à la formation de nanoparticules de Cu_2O suivant la réaction suivante :



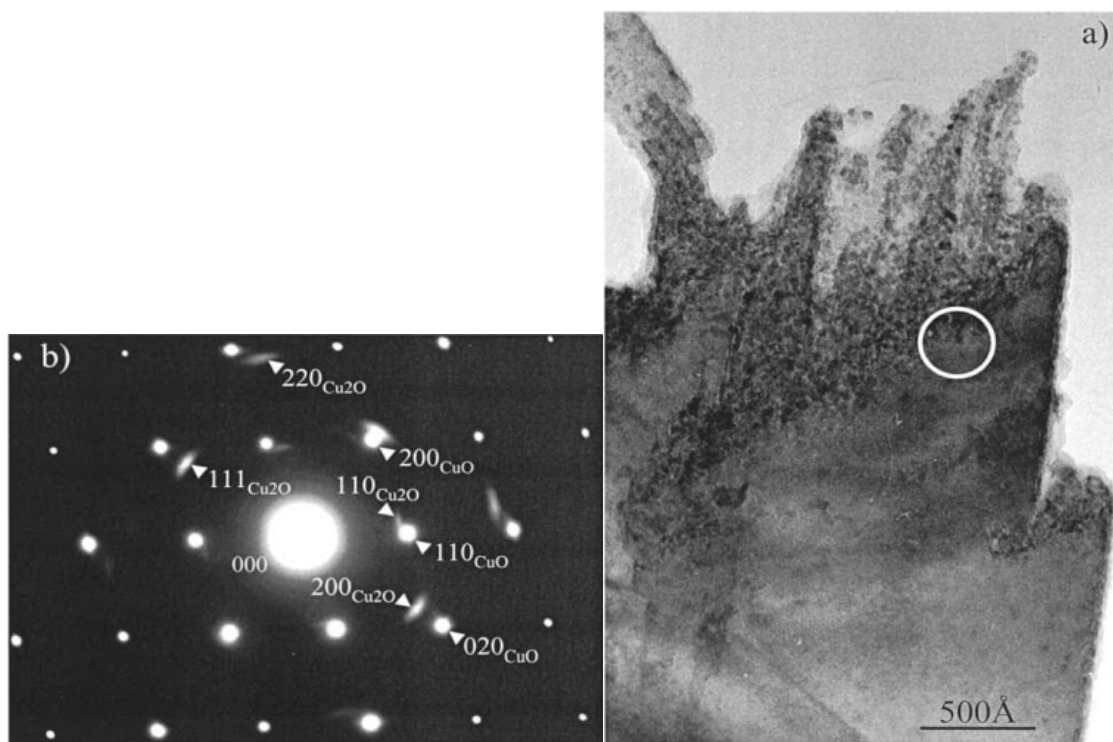


Figure I-16 : Image MET de l'électrode après l'insertion de 0,6 ions Li^+ et cliché de diffraction électronique correspondant [47].

Il faut cependant noter que certaines tâches sur le cliché de diffraction ont été attribuées à CuO .

Les anneaux du cliché de diffraction électronique obtenu après l'insertion de 2 ions Li^+ ont été attribués au cuivre métallique et à Li_2O (figure I-17). Les nanoparticules de cuivre sont visibles sur les images MET avec un diamètre de 8-10 nm. Celles-ci sont entourées d'une matrice peu cristallisée de Li_2O et de SEI. Le plateau à 1,3 V a donc été attribué à la réduction de Cu_2O en cuivre métallique.

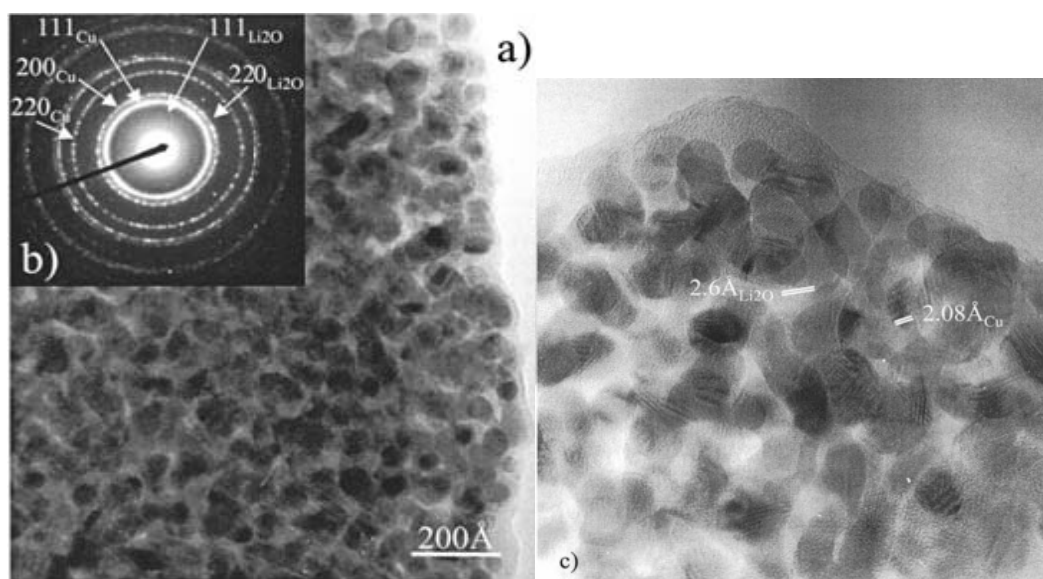


Figure I-17 : Image MET de l'électrode après l'insertion de 2 ions Li^+ et cliché de diffraction électronique correspondant [47].

Notons aussi que les auteurs ont observé, lors d'une réduction jusqu'à 0,02 V *vs* Li/Li^+ , l'insertion de 2,7 ions Li^+ . Ce large excès d'ions Li^+ insérés a été attribué à la formation d'une couche épaisse de SEI (observée au MET sur l'électrode en fin de décharge). Il apparaît aussi vraisemblable qu'une partie des ions Li^+ insérés ait également réagi avec les autres constituants de l'électrode composite, notamment avec le noir de carbone dont la proportion massique dans l'électrode est importante (15 %).

Une autre étude [69] a confirmé par diffraction de rayons X la formation de cuivre et de Li_2O en fin de décharge. Les auteurs ont de plus observé par microscopie électronique à balayage que la morphologie des particules de cuivre obtenues en fin de décharge dépend du régime de courant : à faible régime de courant les nanoparticules de cuivre sont plus petites (40 nm de diamètre contre 100 nm de diamètre à un régime de courant 5 fois plus important).

Enfin, le processus de ré-oxydation semble difficile. Poizot et *al.* ont observé sur une électrode en fin de charge la présence de particules de Cu, de CuO et de Cu_2O enrobées dans une matrice amorphe (figure I-18). Ceci pourrait s'expliquer par une mauvaise réversibilité des processus d'oxydo-réduction, les changements morphologiques intervenant au sein de l'électrode lors de la première décharge et/ou par une « dissolution » partielle de la SEI formée au cours de la décharge.

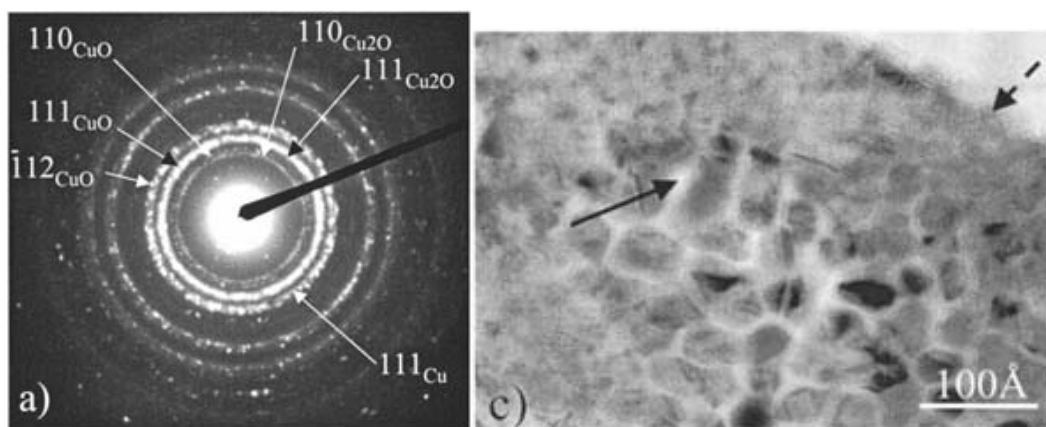


Figure I-18 : Image MET de l'électrode après ré-oxydation [47]. Les flèches indiquent la présence d'une matrice peu cristallisée.

3.3.2) Amélioration de la réversibilité de la réaction de conversion dans CuO massif

Comme nous l'avons vu précédemment, S. Grugeon et *al.* [48] ont mis en évidence que la réversibilité de la réaction était améliorée lorsque le matériau initial est de taille nanométrique. Depuis les années 2000, les études concernant CuO massif pour une application comme électrode négative ou positive de batterie Li-ion sont nombreuses. Elles portent essentiellement sur des électrodes nanostructurées présentant des morphologies diverses et préparées par synthèse électrochimique [70], par synthèse hydrothermale [71, 72, 73, 74] ou par procédé sol-gel [48]. Parmi ces études on peut mentionner les travaux de J. Y. Xiang et *al.* [74] qui par précipitation d'acétate de cuivre dans une solution d'ammoniac à différents pH ont obtenu un précurseur $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dont la déshydratation puis la recristallisation conduit à la formation de poudres de CuO présentant des morphologies variées (figure I-19).

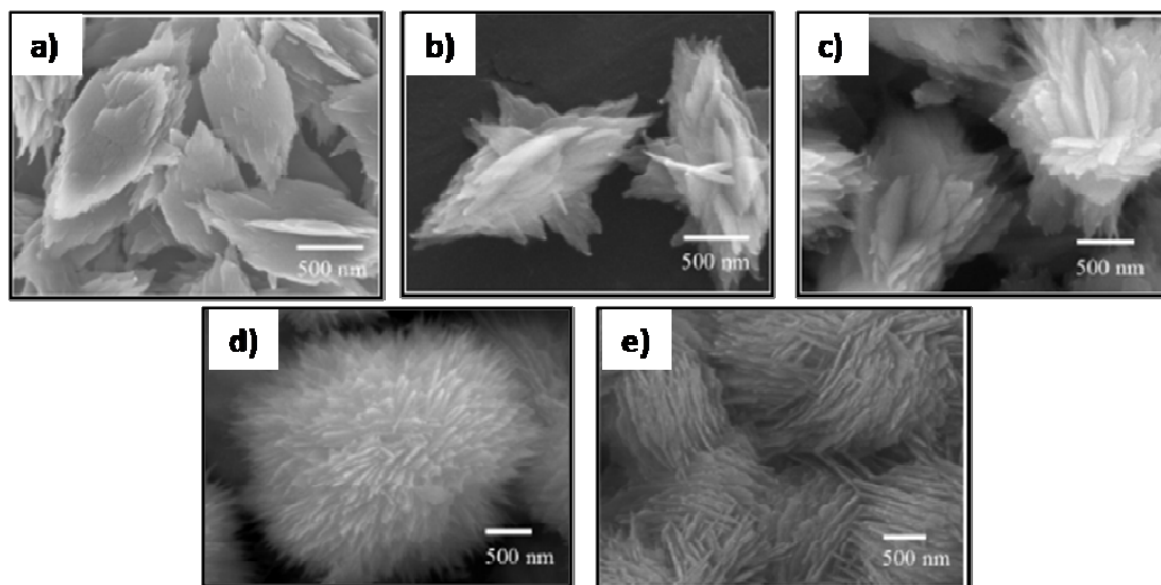


Figure I-19 : Illustration des différentes morphologies obtenues suivant le pH de la solution utilisée lors de la précipitation du précurseur : a) $pH = 9,5$; b) $pH = 10$; c) $pH = 10,5$; d) $pH = 11$ et e) $pH = 11,5$ [74].

Les capacités obtenues lors de la première décharge vont de 800 à 1000 mAh/g (pour un cyclage effectué entre 3,0 V et 0,02 V *vs* Li/Li⁺) et correspondent à l'insertion de plus de 2 ions Li⁺. A partir du second cycle, ces différentes morphologies permettent d'obtenir des capacités réversibles comprises entre 400 et 600 mAh/g sur une cinquantaine de cycles. La nanostructuration de l'électrode et l'obtention d'une morphologie poreuse permettent donc d'améliorer nettement la réversibilité de la réaction. Néanmoins, les auteurs observent une diminution progressive de la capacité au cours du cyclage. Pour chacune des études mentionnées dans la littérature, les tests électrochimiques ont été conduits sur une large gamme de potentiel, comprise entre 3 V et 0,02 V *vs* Li/Li⁺ [75, 71, 74] et l'insertion de plus de deux ions Li⁺ est attribuée à des réactions de dégradation de l'électrolyte qui conduisent à la formation d'une couche de SEI. L'irréversibilité qui est observée lors du premier cycle est expliquée par la contribution de la SEI, mais également par des changements morphologiques et structuraux se produisant au sein du matériau lors de la première insertion d'ions lithium [75].

3.3.3) Etude électrochimique de CuO en couche mince

Afin d'améliorer la réversibilité de la réaction de conversion, l'étude de couches minces de CuO a également été envisagée. Ces dernières ont principalement été préparées par oxydation de substrats en cuivre en solution [76, 77, 78, 79], par électrodéposition [80], par atomisation/pyrolyse de solutions [81] ou par pulvérisation cathodique [81, 82].

Les couches minces de CuO préparées par atomisation/pyrolyse à partir d'une solution de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [81] présentent une morphologie granulaire et sont denses. Le meilleur comportement électrochimique est observé pour les couches minces de plus faible épaisseur (660 nm d'épaisseur) ayant une taille de particules de 20 à 60 nm. Lors de la première décharge (jusqu'à 0,02 V *vs* Li/Li⁺) 4 ions Li⁺ sont insérés et seulement 2 ions Li⁺ sont désinsérés lors de la charge (jusqu'à un potentiel de 3 V *vs* Li/Li⁺), ce qui conduit, malgré la forte irréversibilité observée lors du premier cycle, à une capacité d'environ 600 mAh/g stable sur une centaine de cycles. L'observation par AFM de la surface de l'électrode (figure I-20) en fin de décharge permet l'observation de la couche de SEI qui recouvre l'électrode et cache son aspect granuleux.

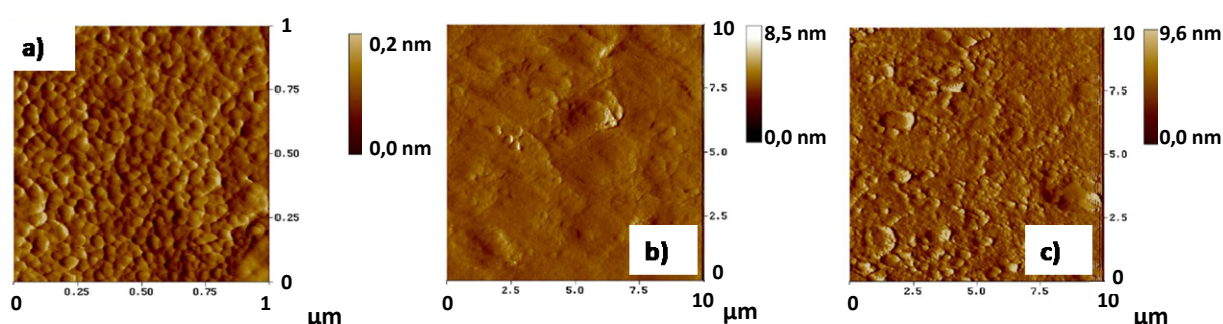


Figure I-20 : Image AFM d'une électrode de CuO a) avant cyclage électrochimique, b) déchargée jusqu'au potentiel de 1,5 V, c) chargée à 1,7 V (cyclage en électrolyte 1M LiPF₆ avec EC : DEC, 1 : 1 % vol) [81].

En fin de ré-oxydation, cette couche de SEI a partiellement disparu. L'oxydation d'un substrat en cuivre dans une solution oxydante de type NaOH et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou $(\text{NaOH} + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ permet l'obtention d'une morphologie plus ou moins poreuse en forme de nano-rubans [77], de chou-fleur [76, 79] ou de nano-fils [78]. La figure I-21 illustre les résultats obtenus avec des couches minces de CuO ayant une morphologie de type chou-fleur. Leur comportement électrochimique est caractérisé par une irréversibilité lors du premier cycle, qui est cependant plus modérée que ce qui avait été observé avec des électrodes massives nanostructurées, et une capacité voisine de 600 mAh/g relativement stable sur une cinquantaine de cycles. La courbe de décharge galvanostatique laisse apparaître les trois plateaux caractéristiques de la réaction de CuO avec le lithium, respectivement à 2,2 V, 1,4 V et 0,8 V. Il s'agit des meilleurs résultats électrochimiques obtenus avec des couches minces de CuO. Cependant il est important de mentionner que ces résultats électrochimiques ont été obtenus sur une fenêtre de potentiel très large, comprise entre 3 V et 0,02 V, peu compatible avec une utilisation de l'électrode de CuO dans un accumulateur au lithium.

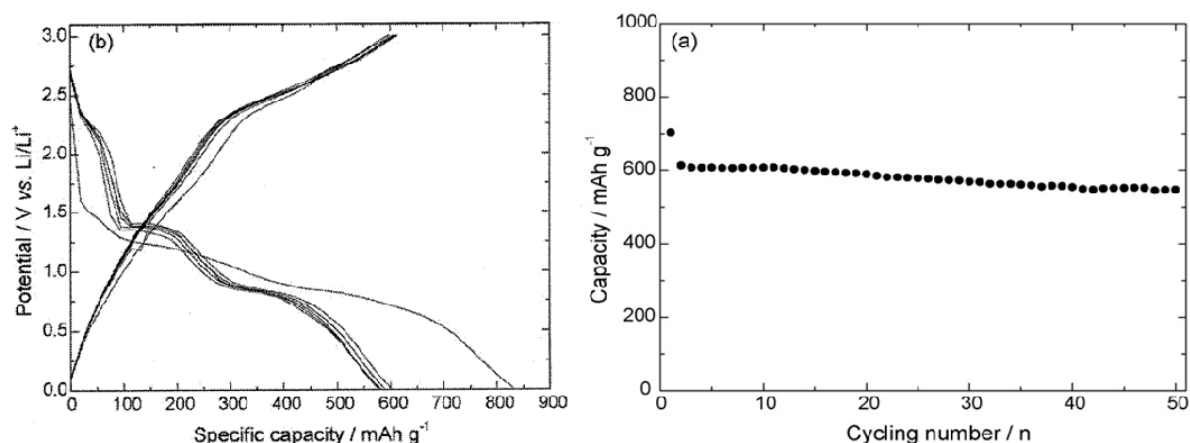


Figure I-21 : Courbe de charge-décharge et évolution de la capacité en cours de cyclage de couches minces de CuO cyclées entre 3 V et 0,02 V, à un courant de 0,15 mA.cm⁻² et avec un électrolyte liquide (1M LiPF₆ dans EC : DMC, 1:1 % vol) [79].

Enfin une première étude électrochimique de couches minces de CuO préparées par pulvérisation cathodique sous plasma réactif d'argon et d'oxygène est reportée en 2006 dans la littérature [8]. Les performances électrochimiques obtenues sont nettement moins bonnes que celles des couches minces préparées par oxydation d'un substrat en cuivre. Cependant, l'état de surface et la morphologie plus dense de ces couches minces semblent mieux adaptés pour une intégration dans une microbatterie tout solide.

Plus récemment, une étude publiée en 2011 [82] concerne des couches minces de CuO également préparées par pulvérisation cathodique sous plasma réactif d'argon et d'oxygène (à une pression totale de 2,6 Pa, une pression partielle d'oxygène de 50 % et une distance cible-substrat de 6 cm). Les couches minces obtenues ont une morphologie granulaire et les performances électrochimiques mentionnées sont comparables à celles obtenues avec des couches minces préparées par oxydation d'un substrat en cuivre. Le cyclage électrochimique a été mené avec un électrolyte liquide sur une large gamme de potentiel comprise entre 3 V et 0,02 V (figure I-22).

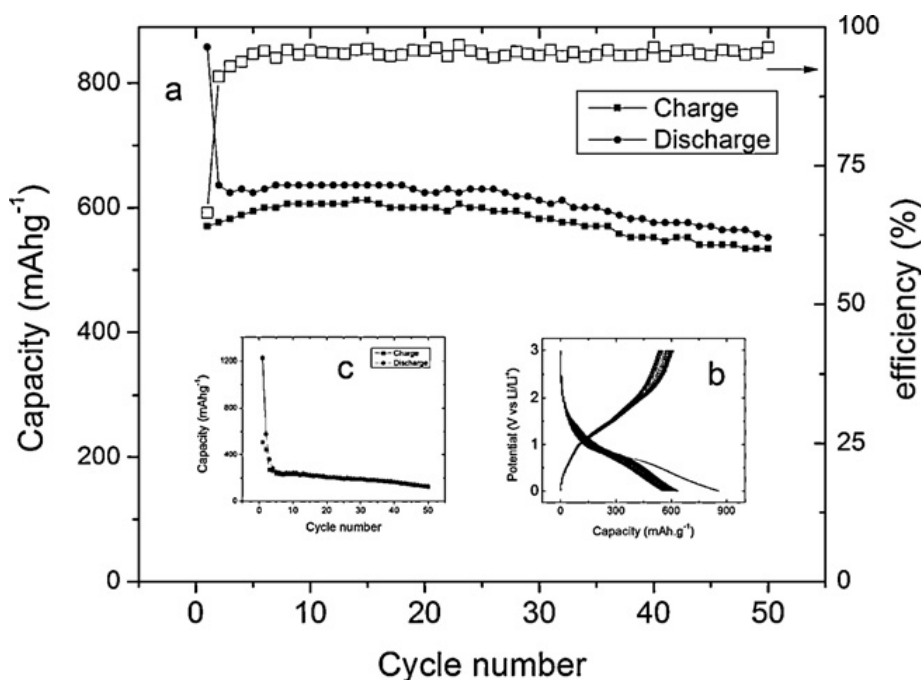


Figure I-22 : a) Evolution de la capacité massique en cours de cyclage des couches minces de CuO (150 nm d'épaisseur) préparées par pulvérisation cathodique et b) courbe de charge-décharge correspondante. En c) est représentée l'évolution de la capacité en cours de cyclage obtenue avec une électrode de CuO massif. Ces résultats ont été obtenus en électrolyte liquide 1M LiPF₆ dans EC : DEC (1 : 1 % vol) [82].

Les auteurs suggèrent la formation d'une SEI lors de la première décharge pour expliquer l'insertion de plus de deux ions Li⁺ et la capacité irréversible de 275 mAh/g lors du premier cycle. Selon les auteurs, le comportement électrochimique de ces couches minces, en particulier l'amélioration de la réversibilité de la réaction avec le lithium (comparé à ce qui est obtenu avec CuO massif) serait principalement due à une morphologie adaptée qui permettrait de minimiser les changements de volume se produisant au cours de l'insertion/désinsertion du lithium.

Les résultats de la littérature suggèrent que des couches minces de CuO permettent d'obtenir lors de la première décharge des valeurs de capacité très proches voire supérieures à la valeur théorique (insertion d'au moins 2 ions lithium) et d'améliorer la réversibilité de la réaction. Ces performances électrochimiques semblent dépendre très fortement de la morphologie initiale des couches minces et des évolutions morphologiques se produisant au cours du cyclage suite aux variations volumiques (environ 80 %) engendrées par l'insertion/désinsertion du lithium, mais aussi à la formation d'une SEI.

4) Conclusion

Les microbatteries au lithium sont actuellement en phase d'industrialisation et sont principalement destinées à une utilisation rechargeable pour des applications très diverses telles que l'alimentation de capteurs ou d'étiquettes intelligentes, la sécurisation des cartes à puces,... Mais des systèmes non rechargeables tels qu'une micropile au lithium sont également envisageables, par exemple en remplacement des piles bouton actuellement utilisées dans les téléphones portables pour l'alimentation de l'horloge à temps réel. De plus, la principale limitation des microbatteries au lithium est leur capacité surfacique qui n'excède pas $200 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Enfin, il faut également s'assurer lors de la conception de microbatteries/micropiles au lithium de la compatibilité des procédés d'élaboration des matériaux employés avec les procédés utilisés usuellement dans le domaine de la microélectronique.

Nous avons ensuite présenté quelques généralités concernant les matériaux de conversion et justifié notre intérêt pour l'étude de CuO. En effet, ce matériau d'électrode positive possède une capacité volumique théorique nettement supérieure à $200 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ et le potentiel auquel a lieu le mécanisme de conversion avoisine 1,5 V-1,4 V.

Enfin les différentes études de CuO en couche mince montrent qu'avec un électrolyte liquide une capacité proche de la valeur théorique peut être atteinte lors de la première décharge et que la réversibilité de la réaction dépend très fortement de la morphologie initiale de l'électrode et de l'évolution de celle-ci en cours de cyclage.

Références

- [1] David Linden and Thomas B. Reddy, Eds., *Handbook of Batteries, third edition*, McGraw-Hill, 2002
- [2] I. Yoshimatsu, T. Hirai, and J.-I. Yamaki, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 135, no. 10, pp. 2422–2427, 1988
- [3] V. R. Koch and J. H. Young, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, no. 9, pp. 1371–1377, 1978
- [4] C. Sarrazin, *Piles électriques*, D 3 320, Techniques de l'Ingénieur
- [5] R. Bates and Y. Jumel, *Lithium Batteries*, Academic Press, London, 1983
- [6] “<http://data.energizer.com/pdfs/ea91.pdf>”
- [7] P. J. Masset and R. A. Guidotti, *Journal of Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 595–609, 2008
- [8] T. R. Crompton, Ed., *Battery Reference Book Third Edition*, Newnes, 2000
- [9] N. J. Dudney and B. J. Neudecker, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 4, no. 5, pp. 479–482, 1999
- [10] R. Salot, S. Martin, S. Oukassi, M. Bedjaoui, and J. Ubrig, *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. S58–S60, 2009
- [11] Astrid Gies, Thèse, Université de Bordeaux I, 2005.
- [12] B. Pecquenard, A. Levasseur, and A. Gies, “Iron-doped vanadium (V) oxides”, US Patent 2011/0020702 A1, 2011
- [13] J.B. Bates *et al.*, *Proceedings of the 8th Electronic Materials and Processing Congress*, San Jose, California, 1993
- [14] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. Le Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont, and D. Guy-Bouyssou, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 10289 - 10296, 2011
- [15] M.-H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P.-E. Petit, and G. Ouvrard, *Thin Solid Films*, vol. 484, no. 1-2, pp. 113 – 123, 2005
- [16] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 3, no. 1-2, pp. 19–23, 1989
- [17] H. Boucher, N. Laforge, and R. Salot, Brevet WO 2006/021718 A1, 2006
- [18] M.-H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P.-E. Petit, and G. Ouvrard, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152 (1), pp. A141–A146, 2005
- [19] B. Neudecker, N. J. Dudney, and J.B. Bates, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 517–523, 2000
- [20] Robert A. Huggins, *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 13 – 19, 1999

- [21] J. J. Lee, S. H. Kim, S. H. Jee, Y. S. Yoon, W. Il Cho, S. J. Yoon, J. W. Choi, and S.-C. Nam, *Journal of Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 434–438, 2008
- [22] U. Kasavajjula, C. Wang, and A. J. Appleby, *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 1003–1039, 2007
- [23] J. P. Maranchi, A. F. Hepp, and P. N. Kumta, *Electrochemistry and Solide-State Letters*, vol. 6, no. 9, pp. A198–A201, 2003
- [24] H. Pan, J. Zhang, Y. Chen, X. Zhuo, and Y. Yang, *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 2, pp. 778–783, 2010
- [25] M. V. Reddy, C. Wannek, B. Pecquenard, P. Vinatier, and A. Levasseur, *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, pp. 101–105, 2003
- [26] Young Ho Rho, Kiyoshi Kanamura, Minori Fujisaki, Jun-ichi Hamagami, Sei-ichi Suda, and Takao Umegaki, *Solid State Ionics*, vol. 151, no. 1-4, pp. 151–157, 2002.
- [27] C.-L. Wang, Y. C. Liao, F. C. Hsu, N. H. Tai, and M. K. Wu, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 4, pp. A653–A657, 2005
- [28] P. Knauth, *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 14-16, pp. 911–916, 2009
- [29] K. Arbi, J.M. Rojo, and J. Sanz, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 13-15, pp. 4215–4218, 2007
- [30] M. Murayama, R. Kanno, M. Irie, S. Ito, T. Hata, N. Sonoyama, and Y. Kawamoto, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 168, no. 1, pp. 140–148, 2002
- [31] M. Duclot and J.-L. Souquet, *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, pp. 610–615, 2001
- [32] H. Wada, M. Menetrier, A. Levasseur, and P. Hagenmuller, *Materials Research Bulletin*, vol. 18, no. 2, pp. 137889–193, 1983
- [33] K.-H. Joo, H.-J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur, *Electrochemistry and Solide-State Letters*, vol. 7, no. 8, pp. A256–A258, 2004
- [34] S.-J. Lee, J.-H. Bae, H.-W. Lee, H.-K. Baik, and S.-M. Lee, *Journal of Power Sources*, vol. 123, no. 1, pp. 61–64, 2003
- [35] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, and A. Levasseur, *Solid State Ionics*, vol. 186, no. 1, pp. 29–36, 2011
- [36] K. H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, and H. J. Sohn, *Solid State Ionics*, vol. 160, no. 1-2, pp. 51–59, 2003
- [37] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, vol. 9-10, no. Part 2, pp. 1445–1448, 1983
- [38] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, *Solid State Ionics*, vol. 53-56, no. Part 1, pp. 647–654, 1992

- [39] B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, and J. D. Robertson, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 10, pp. 3203–3213, 1996
- [40] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1-4, pp. 33–45, 2000
- [41] M. Nathan, *Current Pharmaceutical biotechnology*, vol. 11, pp. 404–410, 2010
- [42] John B Bates, “Thin film battery and electrolyte therefor, Brevet n° 6 818 356, 2004.
- [43] John B. Bates, “Long life thin film battery and method therfor, Brevet n°7 524 577, 2009.
- [44] P. Notten, F. Roozeboom, R. Niessen, and L. Baggetto, *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 24, pp. 4564–4567, 2007.
- [45] S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, P. Poizot, S. Laruelle, *Nature*, vol. 407, pp. 496–499, 2000
- [46] M. Armand and J.-M. Tarascon, *Nature*, vol. 451, pp. 652, 2008
- [47] A. Débart, P. Dupont, P. Poizot, J.-B. Leriche, and J.-M. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, pp. A1266–A1274, 2001
- [48] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, and J.-M. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, pp. A285–A292, 2001
- [49] Y. F. Zhukovskii, P. Balaya, M. Dolle, E. A. Kotomin, and J. Maier, *Physical Review B*, vol. 76, no. 23, pp. 235414, 2007
- [50] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacin, *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. E170–E192, 2010
- [51] R. Fong, J. R. Dahn, and C. H. W. Jones, *Journal of the Electrochemistry Society*, vol. 136, no. 11, pp. 3206–3210, 1989
- [52] Y. Shao-Horn, S. Osmialowski, and Q. C. Horn, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, pp. A1547–A1555, 2002
- [53] S. Boyanov, J. Bernardi, E. Bekaert, M. Ménétrier, M.-L. Doublet, and L. Monconduit, *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 2, pp. 298–308, 2009
- [54] D. Larcher, G. Sudant, J.-B. Leriche, Y. Chabre, and J.-M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 3, pp. A234–A241, 2002
- [55] G. Binotto, D. Larcher, A. S. Prakash, R. Herrera Urbina, M. S. Hegde, and J.-M. Tarascon, *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 12, pp. 3032–3040, 2007
- [56] C. Villevieille, C.-M. Ionica-Bousquet, B. Ducourant, J.-C. Jumas, and L. Monconduit, *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 1, pp. 388 – 394, 2007
- [57] R. Malini, U. Uma, T. Sheela, M. Ganesan, and N. Renganathan, *Ionics*, vol. 15, no. 3, pp. 301–307, 2009

- [58] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, and J.-M. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 9, pp. A1212–A1217, 2002
- [59] Y. Yamaguchi, T. Takeuchi, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Senoh, T. Sakai, and K. Tatsumi, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, no. 6, pp. A630–A635, 2010
- [60] R. E. Doe, K. A. Persson, Y. S. Meng, and G. Ceder, *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 16, pp. 5274–5283, 2008
- [61] A.-L. Dalvernay, J.-S. Filhol, and M.-L. Doublet, *Journal of Materials Chemistry*, pp. 10134–10142, 2011
- [62] P. Podhájek and B. Scrosati, *Journal of Power Sources*, vol. 16, no. 4, pp. 309–317, 1985
- [63] A. G. Ritchie and A. P. Mullins, *Journal of Power Sources*, vol. 51, no. 3, pp. 403–407, 1994
- [64] P. Novák, *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 9, pp. 1167 – 1173, 1986
- [65] P. Novák, *Electrochimica Acta*, vol. 30, no. 12, pp. 1687 – 1692, 1985
- [66] P. Podhájek, B. Klápšte, P. Novák, J. Mrha, R. Moshtev, V. Manev, and A. Nassalevska, *Journal of Power Sources*, vol. 14, no. 4, pp. 269 – 275, 1985
- [67] H. Ikeda and S. Narukawa, *Journal of Power Sources*, vol. 9, no. 3, pp. 329 – 334, 1983
- [68] S. J. Hibble, C. Malitesta, and P. G. Dickens, *Solid State Ionics*, vol. 39, no. 3-4, pp. 289 – 295, 1990
- [69] D. W. Zhang, C. H. Chen, J. Zhang, and F. Ren, *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 21, pp. 5242–5245, 2005
- [70] C.-J. ; Nikiforov M. P. ; Bohannon E. W. ; Switzer J. A. Poizot, P. ; Hung, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 6, pp. C21–C25, 2003
- [71] M.A. Dar, S.H. Nam, Y.S. Kim, and W.B. Kim, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, no. 9, pp. 1719–1726, 2010
- [72] X. Zhang, G. Wang, X. Liu, and H. Wu, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, no. 3, pp. 726 – 729, 2008
- [73] M.A. Dar, Q. Ahsanulhaq, Y.S. Kim, J.M. Sohn, W.B. Kim, and H.S. Shin, *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 12, pp. 6279–6284, 2009
- [74] J.Y. Xiang, J.P. Tu, L. Zhang, Y. Zhou, X.L. Wang, and S.J. Shi, *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 313–319, 2009
- [75] X.P. Gao, J.L. Bao, G.L. Pan, H.Y. Zhu, P.X. Huang, F. Wu, and D.Y. Song, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 18, pp. 5547–5551, 2004
- [76] H. Wang, Q. Pan, J. Zhao, and W. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 476, no. 1-2, pp. 408 – 413, 2009

- [77] Fu-Sheng Ke, Ling Huang, Guo-Zhen Wei, Lian-Jie Xue, Jun-Tao Li, Bo Zhang, Shu-Ru Chen, Xiao-Yong Fan, and Shi-Gang Sun, *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 24, pp. 5825 – 5829, 2009
- [78] H. Wang, Q. Pan, J. Zhao, G. Yin, and P. Zuo, *Journal of Power Sources*, vol. 167, no. 1, pp. 206–211, 2007
- [79] Q. Pan, H. Jin, H. Wang, and G. Yin, *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 2, pp. 951 – 956, 2007
- [80] J.Y. Xiang, J.P. Tu, Y.F. Yuan, X.L. Wang, X.H. Huang, and Z.Y. Zeng, *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 4, pp. 1160 – 1165, 2009
- [81] J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, J. R. Ramos-Barrado, and M. Sánchez, *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 26, pp. 4589–4597, 2004
- [82] J.K. Feng, H. Xia, M.O. Lai, and L. Lu, *Materials Research Bulletin*, vol. 46 (3), pp.424-427, 2011
- [83] E.A. Souza, R. Landers, L.P. Cardoso, Tersio G.S. Cruz, M.H. Tabacniks, and A. Gorenstein, *Journal of Power Sources*, vol. 155, no. 2, pp. 358–363, 2006

Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de CuO

Sommaire

1) Préparation des couches minces de CuO.....	59
1.1) Description de l'enceinte	60
1.2) Cible et porte-substrat.....	61
1.3) Préparation et choix des substrats	61
1.4) Paramètres de dépôts étudiés	63
2) Optimisation de la concentration d'oxygène pour l'obtention de couches minces stœchiométriques de CuO	65
2.1) Evolution de la vitesse de dépôt	65
2.2) Identification des phases obtenues par diffraction de rayons X.....	67
2.3) Détermination de la composition chimique des couches minces	68
2.4) Evolution de la conductivité électronique.....	71
3) Etude de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces préparées sous une concentration d'oxygène de 12 %.	74
3.1) Evolution de la vitesse de dépôt	74
3.2) Caractérisation chimique des couches minces de CuO.....	77
3.3) Caractérisation morphologique et structurale des couches minces de CuO.....	82
4) Conclusion	108
Références	109

Dans ce chapitre sont présentées les conditions d'élaboration des couches minces de CuO par pulvérisation cathodique et l'influence des paramètres de dépôt sur leurs propriétés physico-chimiques. Dans un premier temps, l'enceinte de pulvérisation employée ainsi que les différents paramètres de dépôts étudiés sont décrits. Ensuite, la première étape consiste à optimiser la concentration d'oxygène afin d'obtenir une composition stœchiométrique. Dans une seconde étape, nous présentons l'influence des autres paramètres de dépôt, notamment la pression totale et la configuration de la cible, sur la composition, la structure et la morphologie des couches minces de CuO.

1) Préparation des couches minces de CuO

Les couches minces étudiées ont toutes été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. La pulvérisation cathodique consiste à éjecter des particules d'une cible, sous l'impact d'atomes ionisés. Les particules éjectées de la surface de la cible se condensent pour une partie d'entre elles sur un substrat placé en vis-à-vis de cette dernière et sur lequel croît la couche mince (figure II-1). Les ions qui bombardent la cible proviennent du gaz de décharge utilisé, en l'occurrence de l'argon, pour former le plasma luminescent.

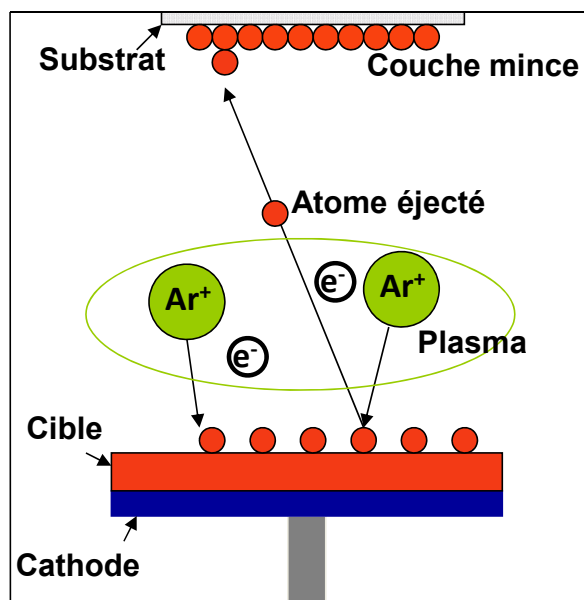


Figure II-1 : Illustration du principe de la pulvérisation cathodique.

Dans ce cas précis, l'ajout dans l'argon d'oxygène, comme gaz réactif, permet de déposer des oxydes à partir d'une cible de cuivre métallique. L'emploi d'une cathode magnétron améliore le rendement de pulvérisation. Ces différents aspects sont plus amplement décrits en annexe A1.

1.1) Description de l'enceinte

Les couches minces de CuO ont été préparées par pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron dans une enceinte Plassys MP700 (figure II-2a). Elle comporte deux cathodes circulaires de 75 mm de diamètre, une cathode rectangulaire TFT (Target Faced Target) et un canon à ions. Cette enceinte est reliée à une pompe primaire et à une pompe secondaire (pompe turbomoléculaire) qui permet d'atteindre un vide limite avant dépôt de 2.10^{-5} Pa en moyenne. Un mauvais vide peut entraîner la présence d'impuretés dans les couches minces (incorporation d'hydroxydes, d'azote ou de groupements carbonates) et favoriser la présence de défauts ponctuels. Ainsi, les dépôts ont été réalisés après l'obtention d'un vide limite d'au moins 4.10^{-5} Pa.

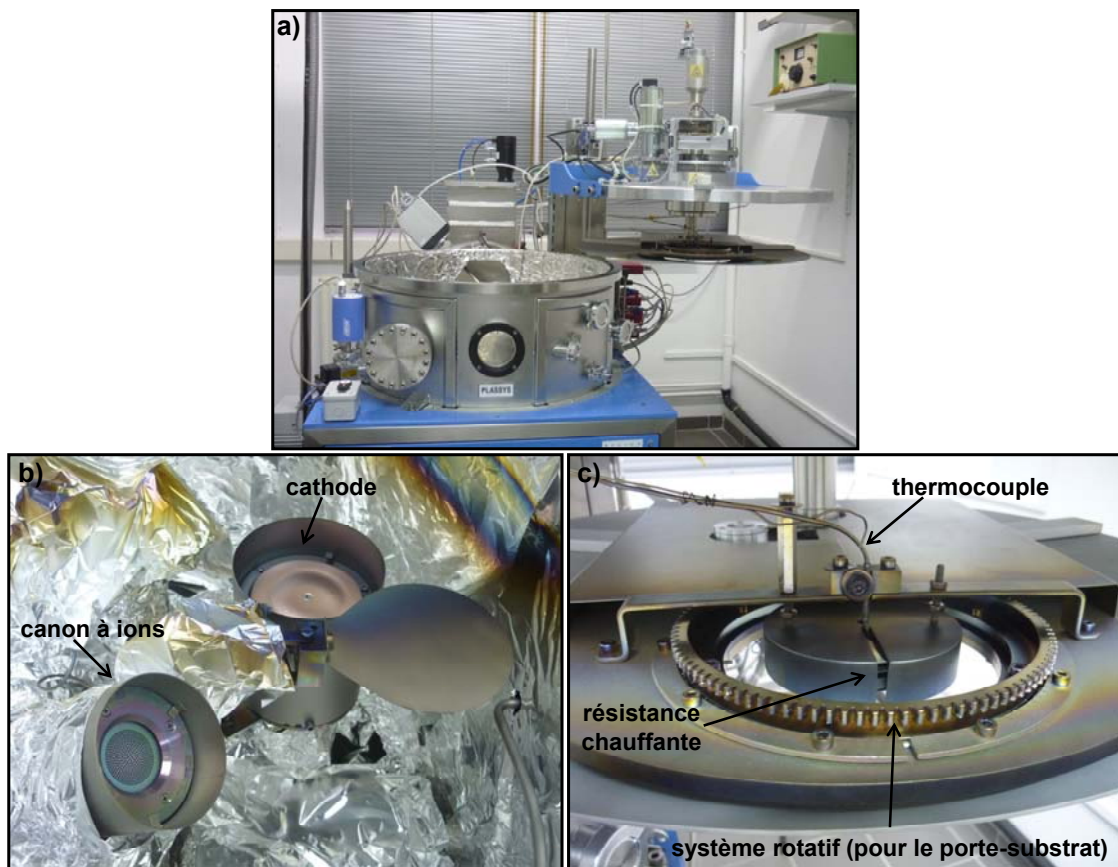


Figure II-2 : a) Vue d'ensemble de l'enceinte MP700. b) L'intérieur de la machine est recouvert de papier d'aluminium afin de protéger les parois de l'enceinte lors des dépôts, et c) le système de fixation du porte-substrat, la résistance chauffante et le thermocouple sont situés sur le couvercle supérieur de l'enceinte.

Cette enceinte n'est pas reliée à une boîte à gants et est donc réservée au dépôt de couches minces peu sensibles à l'atmosphère. Néanmoins après dépôt et ouverture de l'enceinte (passage à

l'air), les couches minces d'oxyde de cuivre sont transférées vers une boîte à gants sous argon afin d'y être stockées et de limiter les phénomènes de contamination de surface.

1.2) Cible et porte-substrat

La cible utilisée est une cible commerciale (de 7,5 cm de diamètre) de cuivre dont la pureté est de 99,997 % (Neyco). La puissance appliquée à la cible lors du dépôt est de $2,3 \text{ W.cm}^{-2}$. Lors du dépôt, le porte-substrat est mis en rotation afin d'obtenir des dépôts homogènes (figure II-2c). Le porte-substrat peut aussi être chauffé par une résistance chauffante en contact avec la face arrière du porte-substrat, la température du porte-substrat étant contrôlée par un thermocouple. Comme nous allons le voir par la suite, lors de la préparation des couches minces de CuO, le porte-substrat est chauffé intentionnellement ou non à 400°C . Une étude préliminaire a été menée en plaçant un thermocouple supplémentaire au niveau des substrats afin de connaître précisément la température au niveau de ces derniers. Un écart de température d'environ 50°C a été mesuré entre la face avant (où sont placés les substrats) et la face arrière du porte-substrat. Ainsi, lorsque le porte-substrat est chauffé à 400°C , la température des substrats avoisine 350°C .

1.3) Préparation et choix des substrats

Les substrats utilisés dépendent des caractérisations envisagées ultérieurement (tableau II-1) et sont nettoyés aux ultrasons dans de l'acétone puis de l'alcool. Avant d'être introduits dans l'enceinte, ils sont une dernière fois nettoyés à l'aide de vapeurs d'isopropanol. Une dernière étape de nettoyage sous faisceau d'ions argon (pendant 15 secondes) a lieu à l'intérieur de la chambre de pulvérisation, juste avant le dépôt.

Substrats utilisés (épaisseur de la couche mince)	Techniques de caractérisation	Informations obtenues
Carbone vitreux (~100 nm)	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford	Composition chimique
Silicium (>500 nm)	Spectroscopie Auger	Analyse semi-quantitative de la composition chimique et homogénéité chimique de la couche mince en fonction de l'épaisseur
Silicium (100) (>200 nm)	Profilométrie mécanique	Détermination de l'épaisseur de la couche mince
Silicium (>500 nm) ou disque d'inox (316L)	Microscopie électronique à balayage	Morphologie de la couche mince avant cyclage électrochimique et en cours de cyclage (analyse <i>ex-situ</i> sur une électrode)
Verre (~500 nm)	Mesure de conductivité électrique (méthode quatre pointes)	Conductivité électronique et énergie d'activation
Verre (>1000 nm)	Diffraction de rayons X	Structure cristalline
Disques d'inox (316L) de 14 mm de diamètre et de 25 µm d'épaisseur (100 nm à 2 µm)	Tests électrochimiques (cyclages galvanostatiques, voltamétriques, ...)	Comportement électrochimique
Grille d'or recouverte de carbone (100 nm)	Microscopie électronique en transmission	Morphologie et informations structurales
Disques d'inox (316L) ou silicium (~500 nm)	Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)	Composition chimique semi-quantitative et informations sur le degré d'oxydation des éléments

Tableau II-1 : Ensemble des substrats utilisés en fonction de la technique de caractérisation envisagée. L'épaisseur de la couche mince que nous avons privilégiée pour chacune de ces techniques de caractérisation est mentionnée entre parenthèses.

1.4) Paramètres de dépôts étudiés

Les dépôts ont été réalisés sous atmosphère réactive d'un mélange argon-oxygène. Le débit total des gaz (argon et oxygène) dans l'enceinte est fixé à 50 sccm (standard cubic centimeters per minute) et la pression totale lors du dépôt est réglée par l'ouverture de la vanne de laminage. Les différents paramètres de dépôt qui ont été étudiés sont :

- la concentration en oxygène
- la pression totale
- la distance cible-substrat (d_{cs})
- l'effet de la température : lors du dépôt les substrats sont intentionnellement chauffés à 350°C ou non (TA).
- le positionnement de la cible par rapport au substrat.

Afin d'étudier l'effet du positionnement de la cible par rapport au substrat, deux configurations ont été utilisées : une configuration parallèle dans laquelle la cible est positionnée parallèlement au porte-substrat et une configuration inclinée dans laquelle la cible est inclinée de 67° par rapport au porte-substrat (figure II-3). Cet angle de 67° permet, avec une distance cible-substrat de 12 cm, de placer le porte-substrat au centre du cône d'éjection des particules pulvérisées. Pour chacune des configurations utilisées, le porte-substrat est mis en rotation lors du dépôt afin d'obtenir des couches minces homogènes.

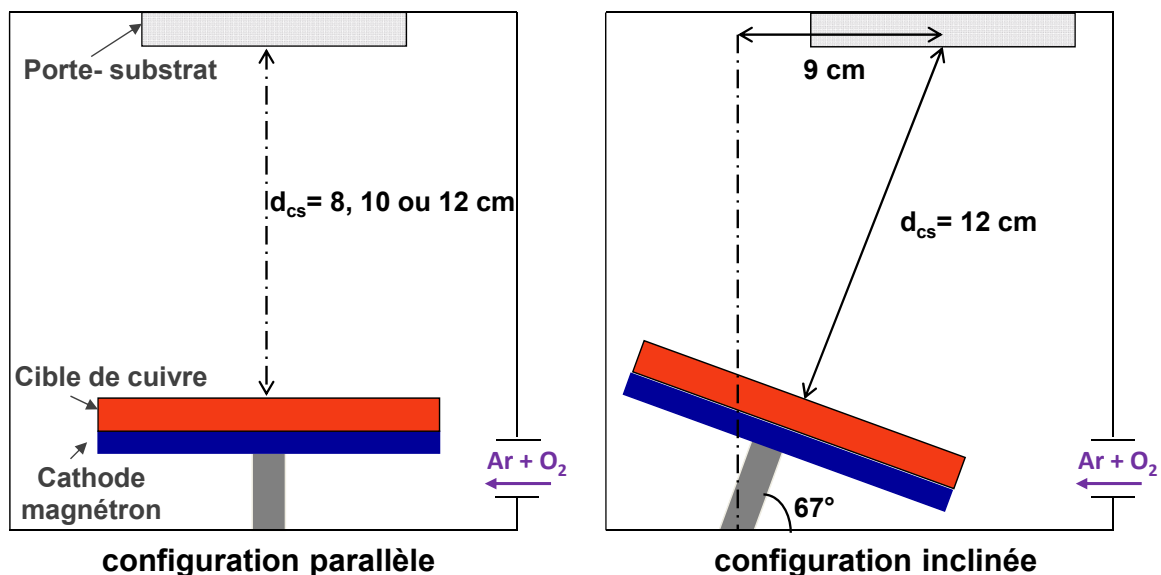


Figure II-3 : Illustration des deux configurations utilisées lors du dépôt des couches minces de CuO.

Le tableau II-2 récapitule les différents paramètres ayant été étudiés lors du dépôt des couches minces. Comme nous allons le voir par la suite, ces différents paramètres ont permis l'obtention de couches minces présentant différentes propriétés physico-chimiques. Il est également important de préciser que les valeurs de concentrations d'oxygène annoncées ont été vérifiées avec un spectromètre de masse (modèle Transpector 2 gas analysis system XPR2 de la marque Inficon).

	Concentration d'oxygène, C(O ₂), (%)	Pression partielle d'oxygène, P(O ₂), (Pa)	Pression totale, P _{tot} (Pa)	Distance cible-substrat (cm)	Température des substrats (°C)
Configuration parallèle	4	0,02	0, 5	8	TA
	6	0,03			
	8	0,04			
	10	0,05			
	12	0,06			
	12	0,06	0, 5	8	350
Configuration inclinée	12	0,12	1	8	350
		0,12	1	10	
		0,18	1,5	12	
	12	0,06	0, 5	12	350
		0,12	1		
		0,18	1,5		

Tableau II-2 : Récapitulatif des paramètres de dépôt étudiés lors de l'élaboration des couches minces de CuO.

2) Optimisation de la concentration d'oxygène pour l'obtention de couches minces stœchiométriques de CuO

Le premier paramètre à avoir été optimisé est la concentration d'oxygène nécessaire à l'obtention de couches minces de CuO stœchiométrique. En effet, il est important que le degré d'oxydation formel du cuivre soit le plus proche possible de +II afin de permettre l'insertion de 2 électrons et de 2 ions Li^+ au sein du matériau, et d'ainsi obtenir une capacité spécifique initiale élevée. Pour cette étude, les couches minces ont été préparées en configuration parallèle, avec une distance cible-substrat de 8 cm, à une pression totale de 0,5 Pa et à TA (sans chauffage intentionnel des substrats). Les différentes concentrations d'oxygène qui ont été employées sont de 4 %, 6 %, 8 %, 10 % et 12 % (ce qui correspond à une pression partielle d'oxygène respectivement égale à 0,02 Pa, 0,03 Pa, 0,04 Pa, 0,05 Pa et 0,06 Pa).

2.1) Evolution de la vitesse de dépôt

2.1.1) Détermination de la vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt est calculée à partir de la mesure de l'épaisseur de la couche et de la durée de dépôt. Avant le dépôt, on applique sur une partie du substrat une bande d'adhésif de type kapton. Après le dépôt, cette dernière est retirée et l'épaisseur déposée peut alors être déterminée par la mesure de la marche avec un profilomètre mécanique Dektak 6M.

2.1.2) Influence de la concentration d'oxygène sur la vitesse de dépôt

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle d'oxygène qui a été obtenue dans cette étude, sous une pression totale de 0,5 Pa et pour des couches minces déposées à TA, est représentée sur la figure II-4.

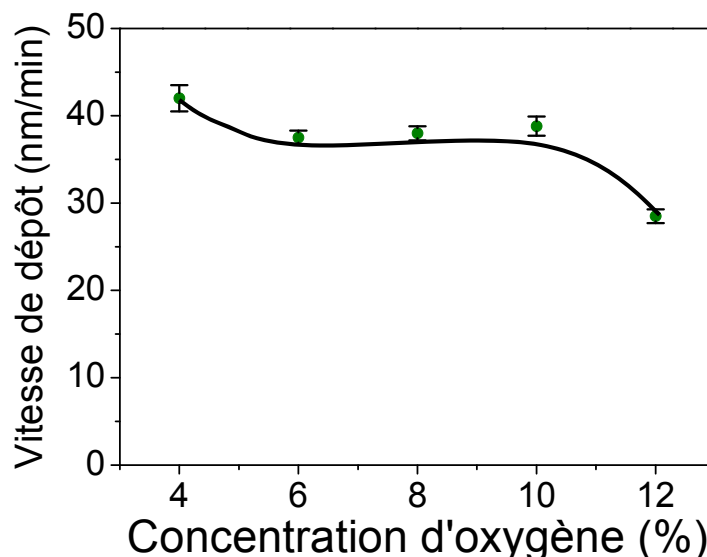


Figure II-4 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la concentration d'oxygène utilisée.

Tant que la concentration d'oxygène dans l'enceinte est inférieure à 10 %, la vitesse de dépôt évolue peu et est voisine de 38 nm/min. En revanche, la vitesse de dépôt diminue notablement avec une concentration d'oxygène de 12 % (28 nm/min).

De nombreuses études mettent en évidence qu'en pulvérisation cathodique sous atmosphère réactive, la vitesse de dépôt dépend très fortement de la pression partielle du gaz réactif. Lors de la pulvérisation d'une cible de cuivre ou d'argent sous atmosphère d'argon et d'oxygène, une diminution de la vitesse de dépôt a été observée avec une augmentation de la pression partielle d'oxygène [1]. Une telle évolution peut être interprétée par la compétition entre un phénomène d'empoisonnement de la surface de la cible et un phénomène d'érosion de cette dernière (figure II-5). Aux plus faibles pressions partielles en gaz réactif, le phénomène d'érosion est privilégié. En revanche, aux plus fortes pressions partielles en gaz réactif, le phénomène d'empoisonnement de la surface de la cible devient prépondérant par rapport à l'érosion de celle-ci et si le composé formé en surface de la cible par l'incorporation d'atomes du gaz réactif a un rendement de pulvérisation plus faible, alors la vitesse de dépôt est moindre. De plus à pression constante, l'augmentation de la pression partielle en gaz réactif, dont la section efficace est plus faible que celle de l'argon, signifie également qu'un nombre plus faible d'ions sont présents dans le plasma et que les collisions de ces derniers avec la cible sont donc moins nombreuses. Ceci contribue également à une vitesse de dépôt plus faible.

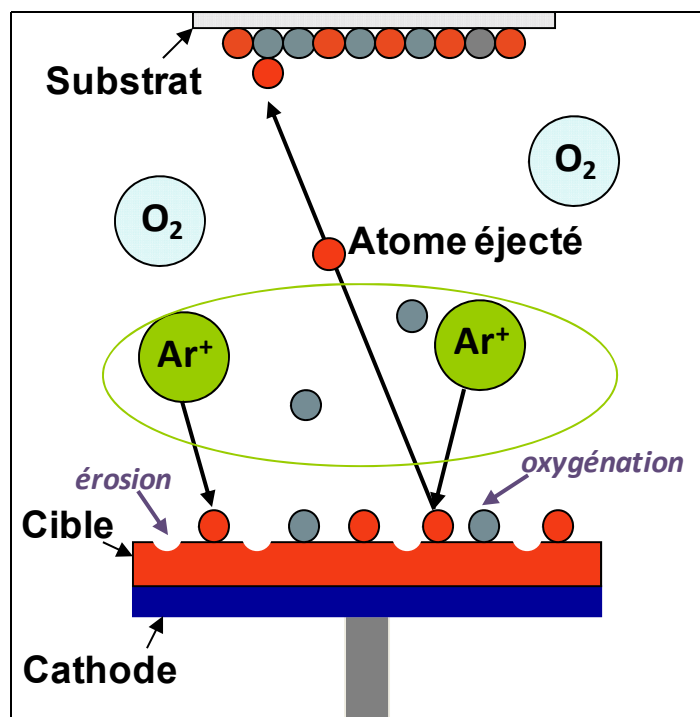


Figure II-5 : Illustration des phénomènes se produisant à la surface de la cible lors du procédé de dépôt sous atmosphère réactive.

Cette étude suggère que le phénomène d'érosion est prépondérant pour des concentrations d'oxygène inférieures ou égales à 10 %, le phénomène d'oxygénation de la cible s'intensifiant au-delà.

2.2) Identification des phases obtenues par diffraction de rayons X

La figure II-6 représente les diffractogrammes des couches minces obtenues en faisant varier la concentration d'oxygène entre 4 % et 12 %. Pour une concentration d'oxygène de 4 %, le composé Cu_2O cristallisant dans une maille cubique est obtenu. Pour une concentration d'oxygène de 6 %, il s'agit de couches minces de Cu_4O_3 qui est un composé métastable et dont la synthèse à l'état massif, sans impuretés de CuO ni de Cu_2O , est délicate [2]. L'obtention de ce matériau par un procédé de pulvérisation cathodique est rendue possible par le fait que la réaction s'effectue hors des conditions de synthèse habituelles à l'équilibre thermodynamique. L'utilisation de cette technique a permis notamment au sein du laboratoire l'obtention de couches minces de TiO_yS_z , ce matériau n'existant pas à l'état massif [3, 4]. L'obtention de couches minces de Cu_4O_3 par pulvérisation cathodique est également mentionnée dans la littérature, à partir d'une cible de cuivre dans un milieu réactif composé d'oxygène (débit de 5 sccm) et d'argon (débit de 25 sccm) [5] ou bien à partir d'une cible de CuO en milieu réactif $\text{Ar} + \text{O}_2$ et à une pression totale de

0,6 Pa [2]. Les couches minces de Cu_4O_3 obtenues dans cette étude ne présentent pas d'orientations préférentielles mais les réflexions (200) à $30,7^\circ$ et (213) à $44,2^\circ$ sont légèrement décalées par rapport aux réflexions indiquées dans la fiche JCPDS n°00-049-1830, ce qui suggère des paramètres de maille différents ou l'existence de contraintes ou de défauts dans ces couches minces. Pour une concentration d'oxygène de 8 % des couches minces de CuO présentant des impuretés de Cu_4O_3 sont obtenues. A une concentration d'oxygène de 10 % ou de 12 % des couches minces pures de CuO sont obtenues.

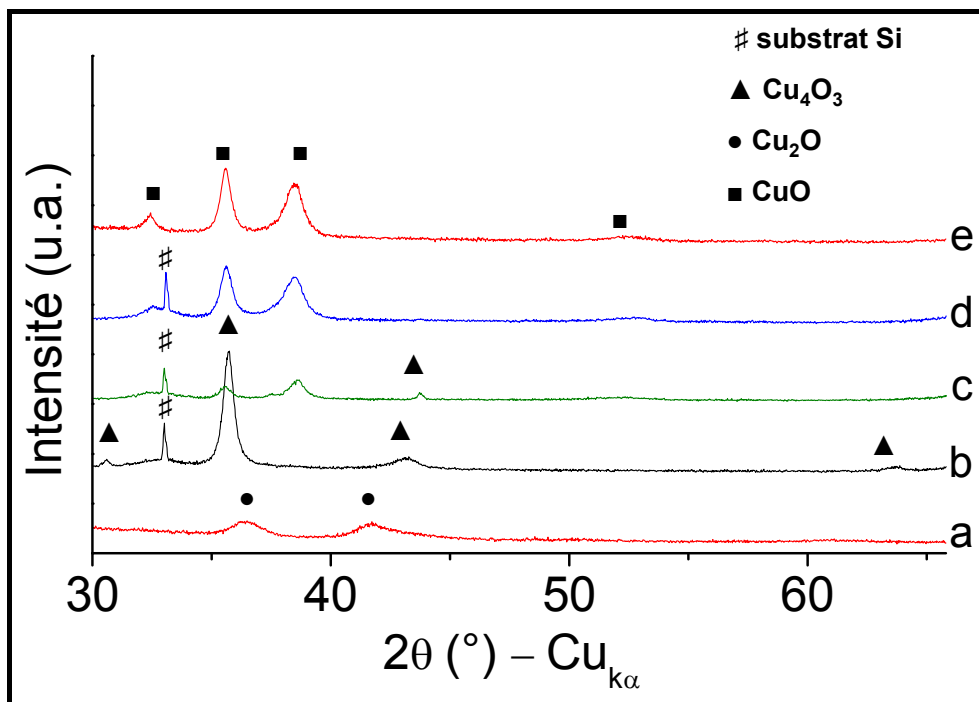


Figure II-6 : Diffractogrammes de rayons X des couches minces déposées à une concentration d'oxygène de a) 4 %, b) 6 %, c) 8 %, d) 10 % et e) 12 % ($\lambda_{\text{Cu}}=1,5406 \text{ \AA}$).

2.3) Détermination de la composition chimique des couches minces

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford est basée sur la mesure de l'énergie des particules rétrodiffusées lorsque l'on bombarde le matériau à analyser par un faisceau d'ions de haute énergie (de 1 à 5 MeV). Cette technique, détaillée en annexe A2, permet de déterminer la nature chimique de l'élément sondé, la composition chimique de la couche mince et l'épaisseur de celle-ci. La figure II-7 montre un exemple de spectre RBS obtenu pour une couche mince de CuO déposée sur un substrat en carbone.

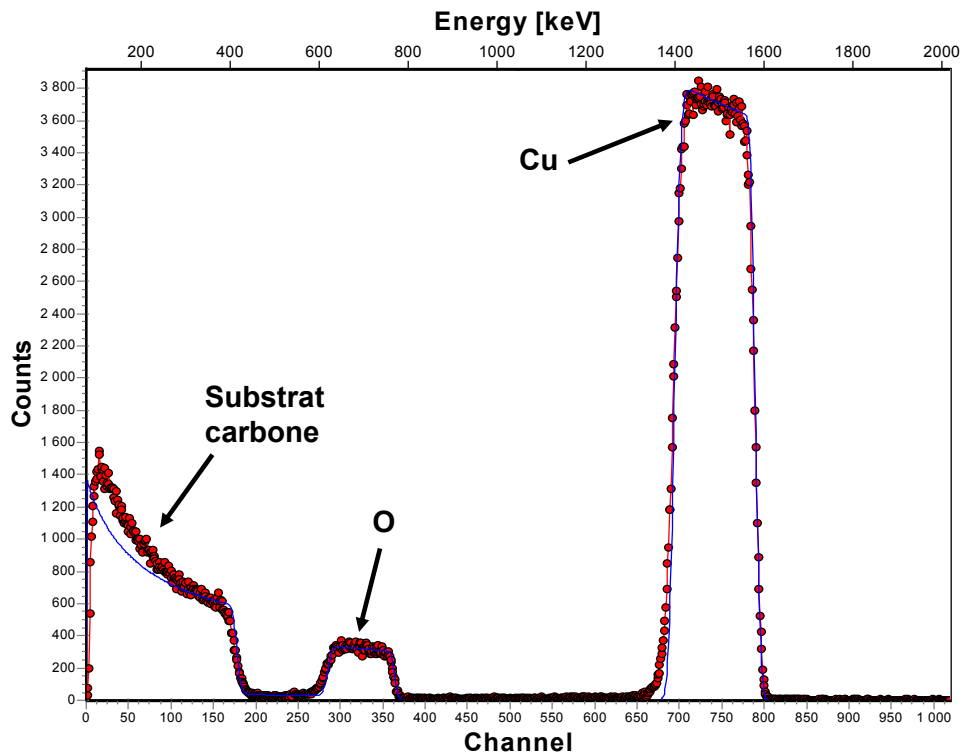


Figure II-7 : Exemple de spectre RBS obtenu avec une couche mince de CuO. Les points expérimentaux sont tracés en rouge et le spectre simulé à partir du logiciel SIMNRA [6] est tracé en bleu.

2.3.1) Conditions expérimentales

Ces analyses ont été réalisées au CENBG de Gradignan sur la plateforme AIFIRA qui dispose de quatre lignes de faisceau. Nous avons travaillé sur la ligne macrofaisceau, avec une taille de faisceau d'environ 1 mm de diamètre. Le faisceau utilisé est constitué d'ions $^4\text{He}^+$ de 2 MeV d'énergie générés par un accélérateur Van de Graaf. Le courant de faisceau est compris entre 30 et 40 nA, ce qui permet une durée d'analyse raisonnable (typiquement 10-15 min) et garantit la non détérioration de l'échantillon sous le faisceau. Les échantillons à analyser sont placés dans une chambre d'analyse. Cette dernière est mise sous vide puis la cage de Faraday est ouverte pour permettre le passage du faisceau et l'exposition de l'échantillon à celui-ci. Le détecteur de 25 mm² est placé à 100 mm de l'échantillon à analyser et à 30° par rapport au faisceau incident. Toutes ces analyses ont été effectuées avec un faisceau incident perpendiculaire à la surface de l'échantillon à analyser. Avant chaque série d'expériences, une calibration est réalisée avec un étalon constitué d'une couche mince d'or (environ 100 nm) déposée sur silicium. Le spectre étalon permet d'établir la correspondance entre le canal et l'énergie des particules rétrodiffusées à partir des facteurs cinématiques de l'or et du silicium. La simulation des spectres RBS a été réalisée grâce au logiciel SIMNRA [6].

2.3.2) Composition chimique des couches minces

La composition chimique des couches minces préparées en configuration parallèle à TA, à une pression totale de 0,5 Pa et en fonction de la concentration d'oxygène utilisée a été déterminée par spectroscopie RBS (tableau II-3). Le rapport O/Cu est en accord avec celui de chacune des phases identifiées par diffraction des rayons X.

Concentration d'oxygène (%)	Rapport O/Cu déterminé par RBS	Phases identifiées en DRX
4	$0,47 \pm 0,05$	Cu ₂ O
6	$0,70 \pm 0,07$	Cu ₄ O ₃
8	$0,90 \pm 0,09$	CuO et Cu ₄ O ₃
10	$1,00 \pm 0,10$	CuO

Tableau II-3 : Composition chimique des couches minces déterminée par RBS et rappel des phases observées par diffraction de rayons X.

L'incertitude sur le rapport O/Cu est difficilement quantifiable et dépend des paramètres suivants :

- de l'accélérateur utilisé pour générer le faisceau,
- de la stabilité en énergie du faisceau, ainsi un écart de 200 eV sur un faisceau de 2 MeV peut être observé sur la ligne que nous avons utilisée,
- de la nature de l'échantillon
- de la résolution du détecteur, évaluée à 19 eV dans notre cas.

Comme détaillé en annexe, la composition de la couche peut être déterminée à partir du rapport des aires des pics suivant la relation suivante :

$$\frac{N_O}{N_{Cu}} = \frac{A_O \cdot \sigma_O}{A_{Cu} \cdot \sigma_{Cu}}$$

dans laquelle N_{Cu} est le nombre d'atomes de cuivre par unité de surface, N_O est le nombre d'atomes d'oxygène par unité de surface, A_{Cu} et A_O sont respectivement les aires des pics correspondant au cuivre et à l'oxygène et, σ_O et σ_{Cu} les sections efficaces de l'oxygène et du cuivre.

L'incertitude relative sur le rapport O/Cu ($R_{O/Cu}$) peut donc être exprimée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta R_{O/Cu}}{R_{O/Cu}} = \frac{\Delta A_O}{A_O} + \frac{\Delta A_{Cu}}{A_{Cu}} + \frac{\Delta \sigma_O}{\sigma_O} + \frac{\Delta \sigma_{Cu}}{\sigma_{Cu}}$$

A partir des aires des pics expérimentaux et simulés pour l'oxygène et le cuivre et en négligeant l'incertitude sur les données de section efficace du cuivre et de l'oxygène, l'incertitude absolue sur le rapport O/Cu a pu être estimée au maximum à 11 %. La spectroscopie RBS n'est pas la technique la plus adaptée pour déterminer précisément la teneur en oxygène. Pour plus de précisions, il est préférable d'utiliser l'analyse nucléaire (NRA : Nuclear Reaction Analysis), ce qui n'a pas été possible avec le temps de faisceau dont nous disposions.

2.4) Evolution de la conductivité électronique

Ces mesures ont été réalisées sous atmosphère ambiante et en température, avec une rampe de montée jusqu'à 100°C suivie d'un retour à température ambiante par refroidissement de la cellule. Elles ont été effectuées sur des couches minces déposées sur un substrat de verre (isolant électrique) grâce à la méthode des quatre pointes (voir en annexe A3). Les résultats obtenus avec les couches minces préparées à TA, sous différentes concentrations d'oxygène, sont représentés sur la figure II-8.

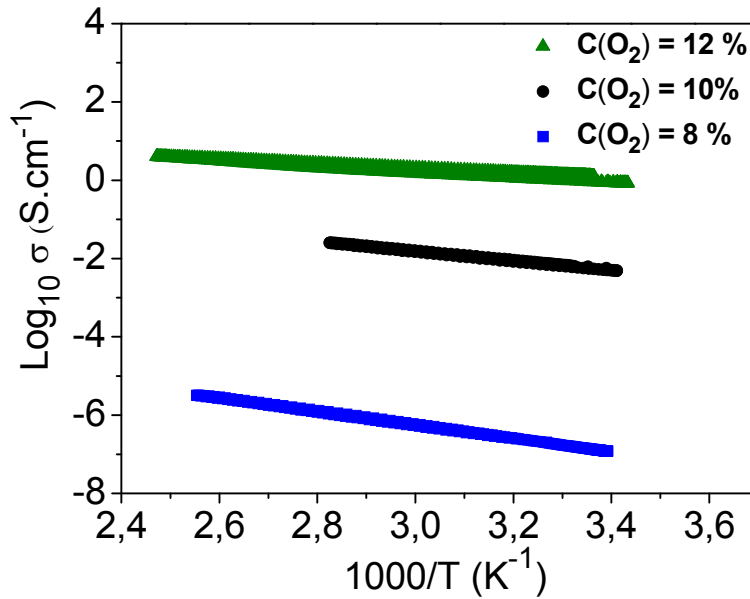


Figure II-8 : Evolution de la conductivité électronique, en fonction de la température, des couches minces déposées à TA (configuration parallèle), sous une pression totale de 0,5 Pa et à une concentration d'oxygène, $C(O_2)$, de 8 %, 10 % ou 12 %.

La conductivité électronique des couches minces suit une évolution linéaire en fonction de $1/T$ caractéristique d'un matériau semi-conducteur. Les courbes obtenues en augmentant la température ou lors du refroidissement des échantillons sont superposables. Le tableau II-4 regroupe les valeurs de conductivité obtenues à température ambiante et les énergies d'activation déterminées à partir de la relation d'Arrhenius :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_o - \frac{Ea}{k_B T}$$

où Ea est une énergie d'activation (eV), T la température (K), K_B la constante de Boltzmann ($1,3806503 \cdot 10^{-23}$ J/K). L'énergie d'activation déduite comprend les différents termes liés aux processus de création de porteurs de charge et à leur mobilité.

Concentration d'oxygène (%)	Conductivité électronique à température ambiante (S.cm ⁻¹)	Ea (eV)
8	$2,0 \times 10^{-7} \pm 0,2 \times 10^{-7}$	0,32
10	$3,9 \times 10^{-3} \pm 0,4 \times 10^{-3}$	0,25
12	$9,3 \times 10^{-1} \pm 0,1 \times 10^{-1}$	0,11

Tableau II-4 : Valeurs des énergies d'activation et des conductivités électroniques (à température ambiante) en fonction de la concentration d'oxygène utilisée lors de la préparation des couches minces (déposées en configuration parallèle, à TA sous une pression totale de 0,5 Pa).

Les valeurs de conductivités électroniques reportées dans la littérature pour des couches minces de CuO varient entre 10^{-2} et 1 S.cm^{-1} avec des valeurs d'énergie d'activation comprises entre 0,10 et 0,16 eV [7, 8, 9]. Il est mentionné dans la littérature que CuO présente un comportement semi-conducteur p de type Mott-Hubart suivant lequel le transfert des porteurs (trous majoritairement) se fait par saut d'un site cationique à un autre (processus de hopping). Le saut des porteurs de charge d'un site à un autre est en fait le saut d'un puits de potentiel à un autre, ces puits de potentiel résultant du champ de contraintes généré par l'interaction des porteurs de charge avec le réseau et n'est possible qu'avec l'assistance de phonons (vibrations quantifiées du réseau). En effet, l'introduction de la charge (électron ou trou) dans le réseau modifie les positions d'équilibre des ions voisins, de sorte que le déplacement de ces charges à travers le réseau est couplé aux états vibratoires du réseau : on parle alors de déplacement de polarons. Seules les couches minces préparées à une concentration d'oxygène de 12 % présentent

des valeurs de conductivité et une énergie d'activation en accord avec les résultats de la littérature. Les énergies d'activation des couches minces préparées à une concentration d'oxygène de 8 % ou 10 % sont plus élevées, ce qui traduit le fait que la barrière d'énergie à franchir pour permettre le déplacement des porteurs de charge est plus importante. La conductivité électrique de ces couches mince est par ailleurs plus faible. Ceci peut s'expliquer par une mobilité plus faible et/ou par une diminution du nombre de porteurs.

Ainsi, ces premières caractérisations physico-chimiques par diffraction des rayons X, spectroscopie RBS et mesure de conductivité électronique ont permis d'établir l'influence de la concentration d'oxygène sur la composition chimique des couches minces. Une concentration d'oxygène optimisée de 12 % a été choisie pour la suite de l'étude afin d'obtenir des couches minces de CuO stœchiométrique et présentant la meilleure conductivité électronique.

3) Etude de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces préparées sous une concentration d'oxygène de 12 %

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à l'influence des autres paramètres de dépôt sur les propriétés structurales et morphologiques des couches minces de CuO. Dans le but d'obtenir des couches minces ayant une morphologie colonnaire moins dense, certaines couches minces ont été préparées en configuration parallèle à une pression totale de 1 Pa, avec différentes distances cible-substrat. De plus, celles-ci ont été préparées à 350°C afin de favoriser, lors de la croissance de la couche mince, la relaxation d'énergie des adatoms et ainsi obtenir des couches minces mieux cristallisées. Enfin, nous nous sommes également intéressés à l'influence de la configuration de la cible et aux propriétés structurales et morphologiques des couches minces obtenues, en fonction de la pression totale et de la température (couches minces préparées à 350 °C ou à TA).

3.1) Evolution de la vitesse de dépôt

3.1.1) Influence de la distance cible-substrat et de la configuration

L'influence de la distance cible-substrat sur la vitesse de dépôt a été étudiée en configuration parallèle à une pression totale de 1 Pa et pour des couches minces déposées sur un substrat chauffé à 350°C (figure II-9). La vitesse de dépôt obtenue en configuration inclinée (distance cible-substrat de 12 cm), est également mentionnée, à titre de comparaison, pour des dépôts réalisés dans des conditions similaires.

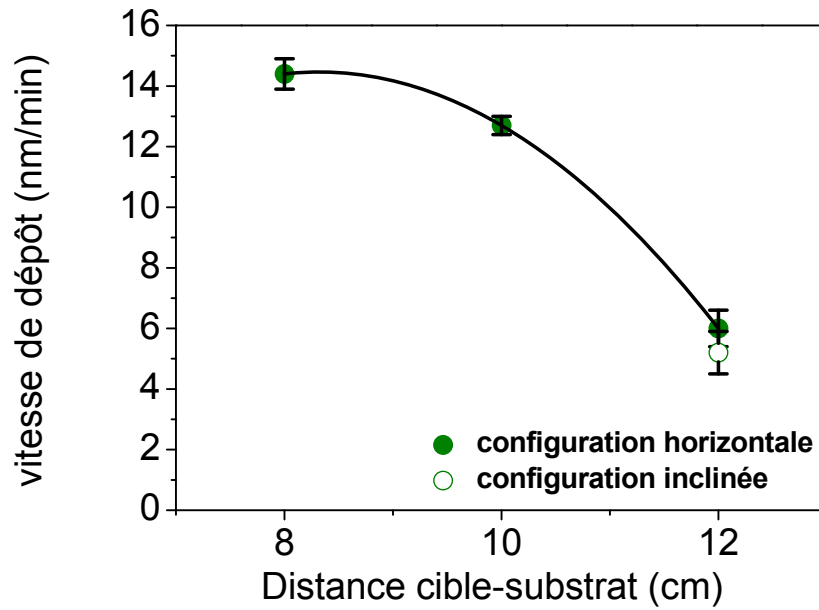


Figure II-9 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la distance cible-substrat pour des dépôts effectués à 350°C et sous une pression totale de 1 Pa (avec une concentration d'oxygène de 12 %).

La vitesse de dépôt diminue notablement avec la distance cible-substrat, ainsi celle-ci est à peu près divisée par deux lorsque la distance cible-substrat augmente de 8 à 12 cm. Cette évolution peut s'expliquer par deux phénomènes :

- une plus grande distance cible-substrat augmente la distance que doivent parcourir les particules et celles-ci subissent donc davantage de collisions avec les ions ou électrons présents dans le plasma, ce qui diminue leur probabilité d'atteindre le substrat et donc la vitesse de dépôt,
- lorsque la distance cible-substrat augmente, la densité de particules interceptant le substrat est plus faible, comme cela est illustré sur la figure II-10.

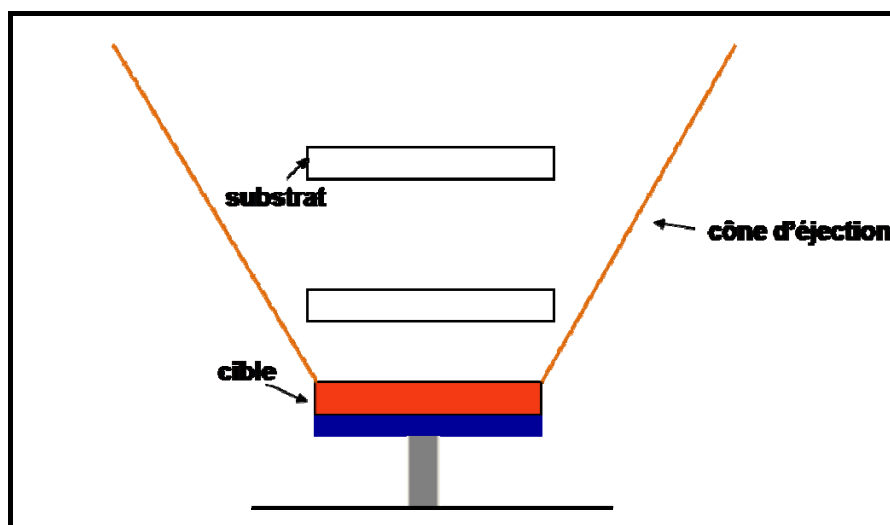


Figure II-10 : Illustration du cône d'éjection des particules depuis la cible.

Nous pouvons aussi remarquer que la vitesse de dépôt obtenue en configurations inclinée, pour une distance cible-substrat similaire, est équivalente à celle obtenue en configuration parallèle, probablement grâce à la mise en rotation du porte-substrat lors du dépôt.

3.1.2) Influence de la pression totale

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale est représentée pour une configuration inclinée (figure II-11) ou parallèle (figure II-12).

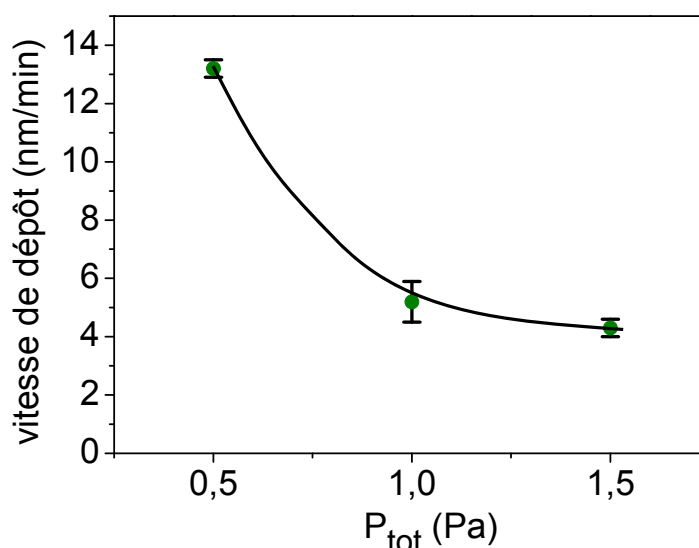


Figure II-11 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale et pour des couches minces préparées en configuration inclinée à 350°C et avec une concentration d'oxygène de 12 %.

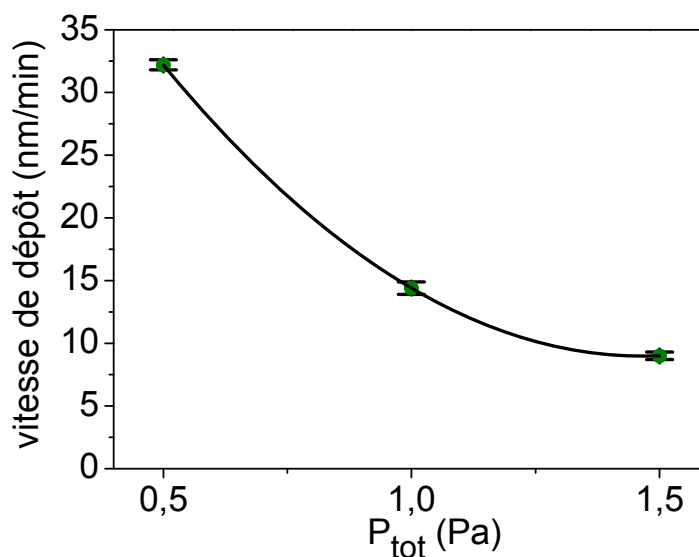


Figure II-12 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale pour des couches minces préparées en configuration parallèle à 350°C et avec une concentration d'oxygène de 12 %.

Quelle que soit la configuration utilisée, la vitesse de dépôt diminue avec la pression totale. Ainsi la vitesse de dépôt est divisée environ par trois lorsque la pression totale augmente de 0,5 Pa à 1,5 Pa, passant, dans le cas d'une configuration inclinée, de 13 nm.min⁻¹ à 5 nm.min⁻¹ ou, dans le cas d'une configuration parallèle, de 32 nm.min⁻¹ à 9 nm.min⁻¹. Ceci peut s'expliquer par la diminution du libre parcours moyen des particules pulvérisées, qui est inversement proportionnel à la pression totale. Cependant avec une pression totale plus élevée, le nombre d'ions argon dans le plasma est plus élevé et les particules bombardant la cible sont donc plus nombreuses, ce qui augmente le nombre de particules éjectées. Il y a donc une compétition lors de l'augmentation de la pression totale entre l'augmentation du nombre de particules pulvérisées et la diminution de leur libre parcours moyen. Dans cette étude, le dernier phénomène est prépondérant.

3.2) Caractérisation chimique des couches minces de CuO

3.2.1) Composition chimique des couches minces

La composition chimique des couches minces préparées en variant les différents paramètres de dépôt a été déterminée par spectroscopie RBS. Les résultats sont présentés dans le tableau II-5.

Configuration	Paramètres de dépôt	Rapport O/Cu
Configuration parallèle	$d_{cs} = 10 \text{ cm}$, $P_{tot} = 1 \text{ Pa}$, 350°C	$1,0 \pm 0,1$
	$d_{cs} = 12 \text{ cm}$, $P_{tot} = 1 \text{ Pa}$, 350°C	$1,0 \pm 0,1$
Configuration inclinée	$P_{tot} = 0,5 \text{ Pa}$, TA	$1,0 \pm 0,1$
	$P_{tot} = 1 \text{ Pa}$, TA	$1,1 \pm 0,1$
	$P_{tot} = 1,5 \text{ Pa}$, TA	$1,0 \pm 0,1$
	$P_{tot} = 0,5 \text{ Pa}$, 350°C	$1,0 \pm 0,1$
	$P_{tot} = 1 \text{ Pa}$, 350°C	$1,0 \pm 0,1$
	$P_{tot} = 1,5 \text{ Pa}$, 350°C	$1,0 \pm 0,1$

Tableau II-5 : Composition chimique déterminée par RBS des couches minces préparées à une concentration d'oxygène de 12 % suivant les différents paramètres de dépôt étudiés.

La composition chimique de ces couches minces est similaire, à l'incertitude près de 11 % sur le rapport O/Cu. La température du substrat lors du dépôt, la distance cible-substrat et la pression totale n'influencent donc pas le rapport O/Cu des couches minces.

3.2.2) Homogénéité chimique des couches minces en fonction de l'épaisseur

Cette étude a été réalisée en collaboration avec M. Lahaye du Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA) de l'Université de Bordeaux 1 sur un appareil VG microlab 310 F. Lors de l'analyse, les transitions Auger CuLMM₂, OKLL₁ et SiKLL₁ ont été quantifiées. Les facteurs de sensibilité pour le cuivre et l'oxygène ont été déterminés à partir d'un échantillon de poudre commerciale de CuO. Un décapage lent avec un faisceau d'ions argon de 10 keV a permis d'obtenir le profil de composition chimique des couches minces en fonction de leur épaisseur. Bien que l'analyse Auger ne permette pas une analyse chimique quantitative précise, nous avons pu vérifier que pour chacune de ces couches minces, le rapport O/Cu est en accord avec celui obtenu par spectroscopie RBS. Les couches minces présentent une composition chimique globalement homogène sur l'épaisseur. Nous pouvons tout de même noter que les couches minces préparées en configuration parallèle et déposées à 350°C présentent un gradient de composition avec un léger accroissement de la teneur en oxygène suivant la profondeur d'analyse (figure II-13), ce qui semble indiquer que l'extrême surface de la couche mince a une composition légèrement déficitaire en oxygène CuO_{1-x}.

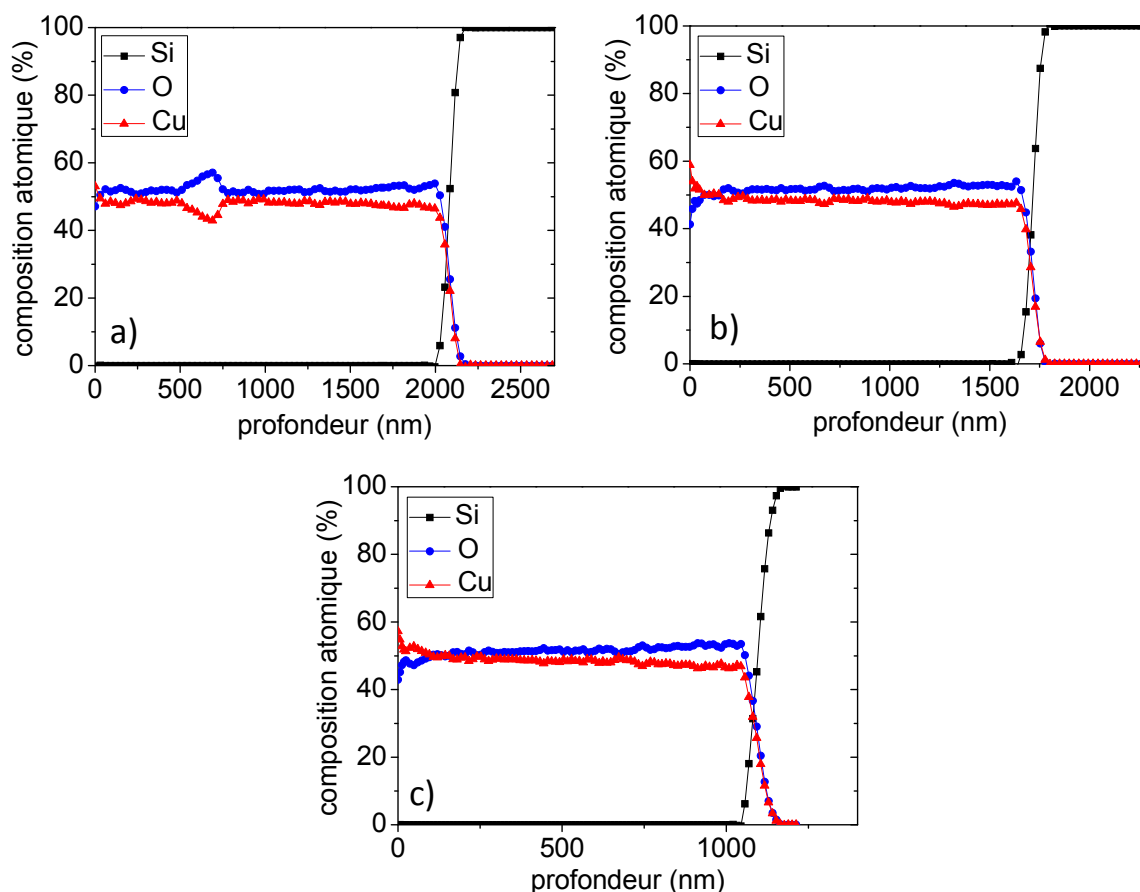


Figure II-13 : Evolution de la composition des couches minces préparées à 350 °C en configuration parallèle, à une pression totale de 1 Pa, une concentration d'oxygène de 12 % et avec une distance cible-substrat de a) 8cm, b) 10 cm ou c) 12 cm.

La même observation peut être faite pour les couches minces préparées à 350°C en configuration inclinée, à une pression totale de 1 Pa ou 1,5 Pa, et de manière moins évidente pour les couches minces préparées à 0,5 Pa (figure II-14).

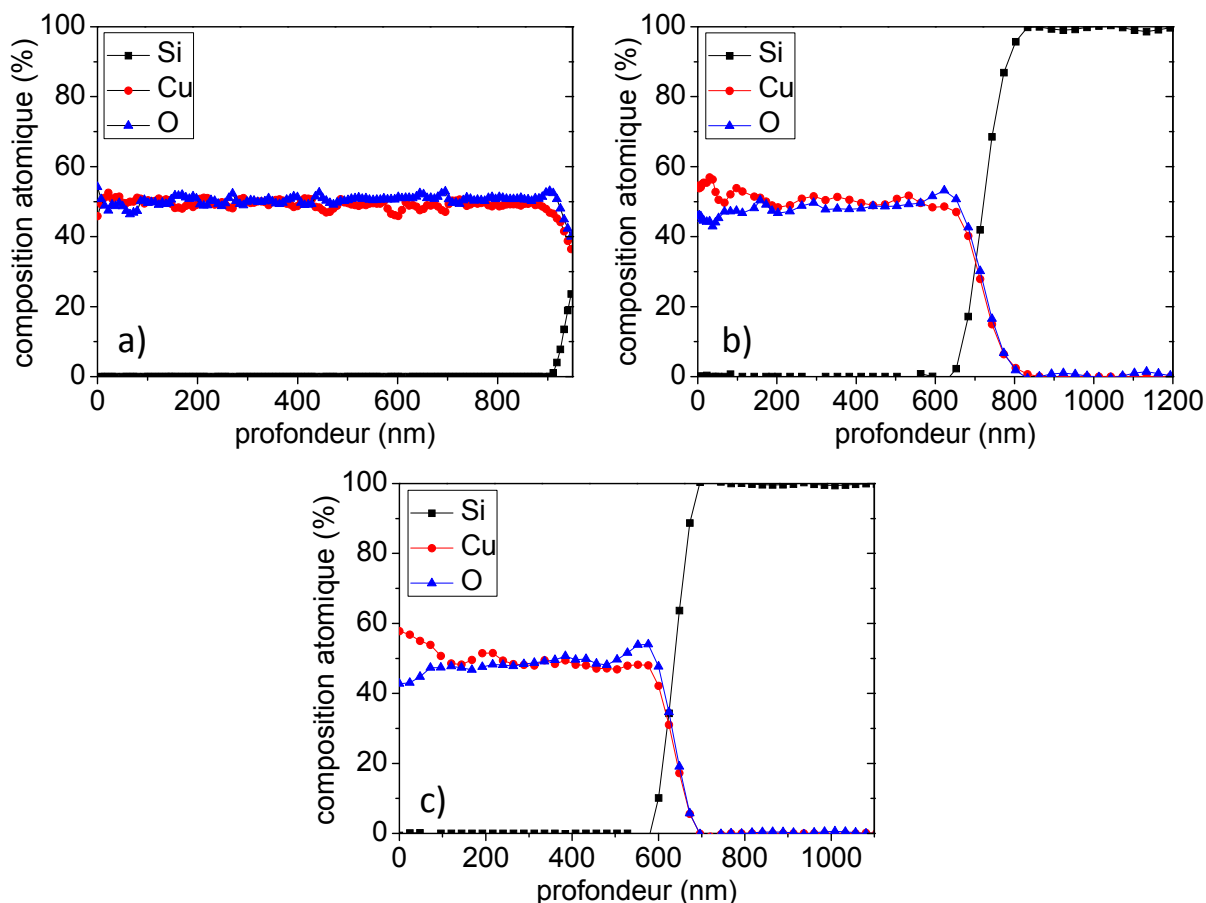


Figure II-14 : Evolution de la composition des couches minces préparées à 350°C en configuration inclinée, à une concentration d'oxygène de 12 % et à une pression totale de a) 0,5 Pa, b) 1 Pa et c) 1,5 Pa.

Ces analyses Auger suggèrent que ce gradient de composition est lié à la température élevée du substrat durant le dépôt. Ainsi, les couches minces préparées en configuration inclinée mais avec un substrat non chauffé lors du dépôt ne présentent pas ce léger gradient de composition suivant l'épaisseur de la couche mince (figure II-15), excepté pour les couches minces préparées à une pression totale de 1,5 Pa.

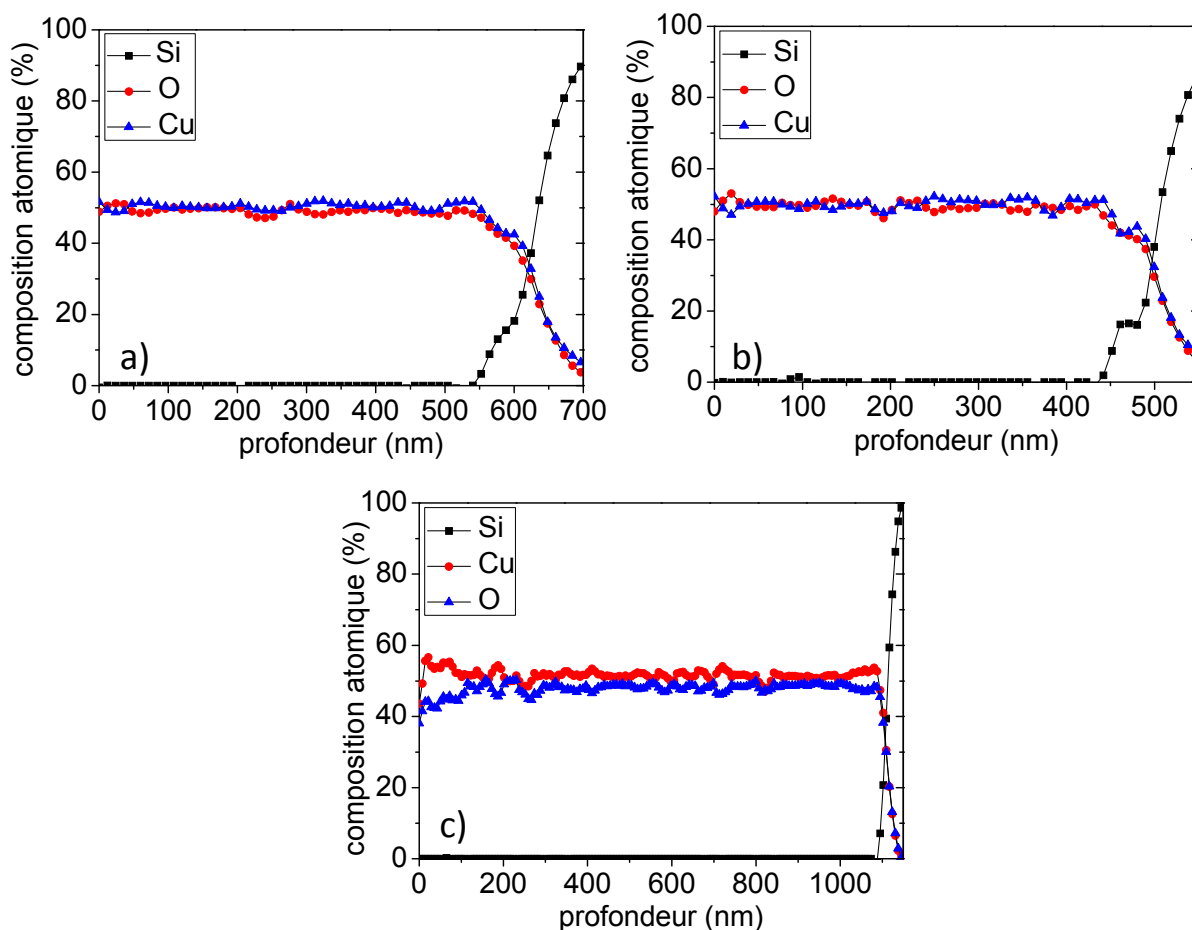


Figure II-15 : Evolution de la composition des couches minces préparées à TA en configuration inclinée, à une concentration d'oxygène de 12 % et à une pression totale de a) 0,5 Pa, b) 1 Pa et c) 1,5 Pa.

De plus, le profil Auger d'une couche mince préparée à 1,5 Pa, avant et après recuit à 350°C sous air, montre que dans ces conditions, c'est-à-dire avec une concentration d'oxygène d'environ 20 %, un traitement thermique permet d'améliorer l'homogénéité et la stœchiométrie des couches minces (figure II-16). Ceci corrobore le fait que le gradient de composition observé dans le cas des couches minces préparées à 350°C est vraisemblablement dû un phénomène de diffusion de l'oxygène à travers la couche mince lors du dépôt. De plus, le diagramme binaire Cu-O n'indique pas l'existence de composés sur-stœchiométriques en oxygène. L'excès d'oxygène par rapport au cuivre, qui a été montré par Auger, suggère donc qu'il pourrait s'agir d'atomes d'oxygène localisés dans des défauts de la structure (défauts ponctuels, joints de gains,...).

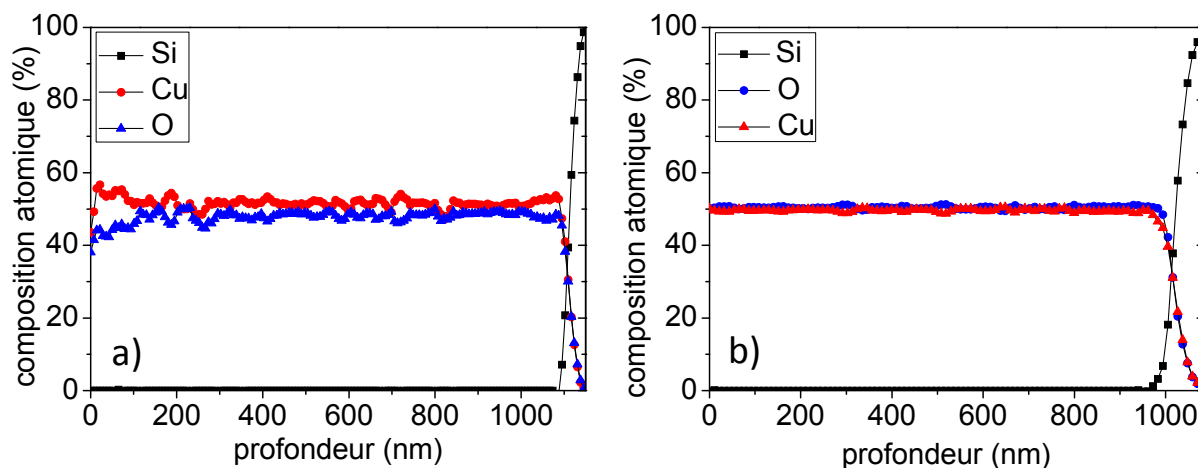


Figure II-16 : Evolution de la composition des couches minces préparées à TA en configuration inclinée, à une concentration d'oxygène de 12 % et à une pression totale de 1,5 Pa a) avant recuit sous air et b) après recuit sous air à 350°C.

Malgré son caractère semi-quantitatif, la spectroscopie Auger nous permet d'accéder à des profils de concentration et nous montre qu'il existe une légère inhomogénéité de la composition entre la surface et le cœur des couches, ce qui sera confirmé par spectroscopie XPS (cf. chapitre 3).

3.3) Caractérisation morphologique et structurale des couches minces de CuO

3.3.1) Modes de croissance des couches minces

La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes :

- adsorption des atomes ou molécules arrivant sur le substrat,
- relaxation de l'énergie de ces adatoms par leur diffusion en surface, désorption de certains des adatoms,
- formation de liaisons stables entre les atomes du substrat et/ou les atomes déposés
- nucléation de la couche,
- croissance de la couche mince dans le volume.

Le diagramme de Thornton [10] est basé sur les différentes microstructures observées sur des couches minces métalliques préparées par pulvérisation en mode DC (Direct Current). Ce modèle qui peut être appliqué à d'autres types de matériaux préparés par des techniques de dépôt sous vide indique quatre grands types de morphologie caractéristiques suivant la température et la pression avec lesquelles les couches minces ont été préparées. La dépendance en température

permet de rendre compte des processus de diffusion en surface des adatoms, cette dernière étant favorisée avec une température élevée du substrat, et des phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique lors de la croissance en volume de la couche mince. La dépendance en pression permet d'exprimer l'énergie avec laquelle les atomes arrivent sur la couche en croissance et leur directivité. En effet, l'augmentation de la pression favorise le caractère plus ou moins aléatoire de l'angle avec lequel les particules arrivent sur substrat. Les quatre zones du diagramme de Thornton et les morphologies correspondantes sont illustrées sur la figure II-17 et détaillées dans le tableau II-9.

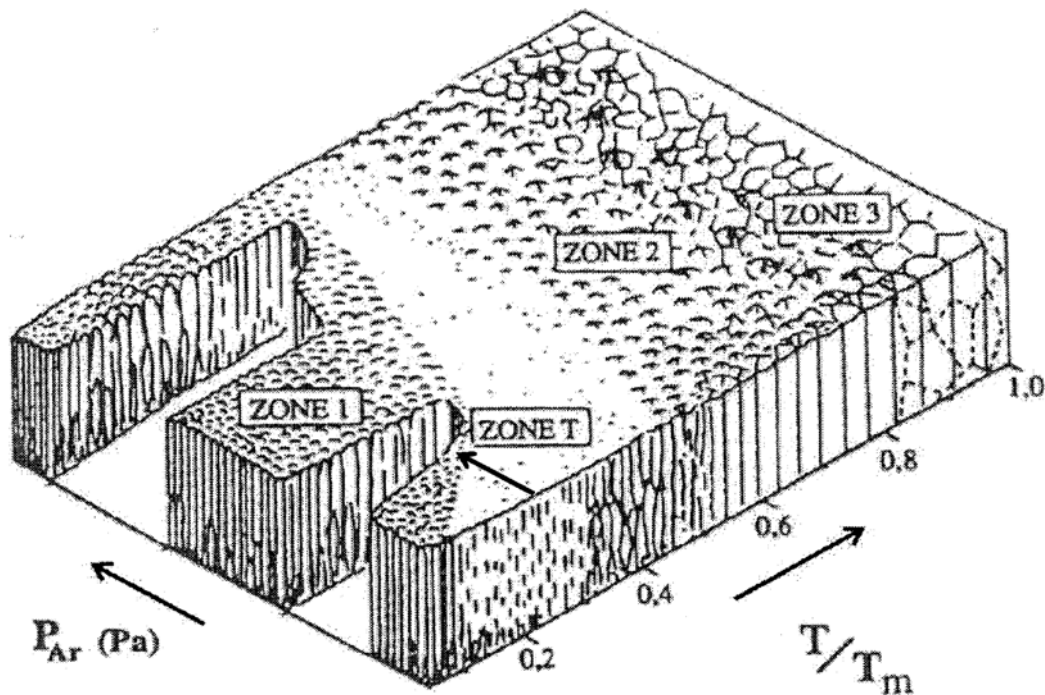


Figure II-17 : Modèle structural de Thornton liant la morphologie des couches minces préparées par pulvérisation à la température du substrat et à la pression utilisée lors de leur préparation. T_m correspond à la température de fusion du matériau [10].

Zone	T/T_m	Morphologie observée
1	$T/T_m \leq 0,3$	Morphologie colonnaire avec des vides inter-colonnaires assez larges. La surface est formée de dômes. L'obtention d'une surface rugueuse est due à des effets d'ombrage (les dômes reçoivent plus de matière que les creux de la surface) et à une diffusion de surface très limitée.
T (zone de transition)	$0,1 \leq T/T_m \leq 0,4$	Morphologie fibreuse et dense. Comme les effets d'ombrage sont minimisés par rapport à la zone 1, l'aspect de la surface est relativement lisse.
2	$0,4 \leq T/T_m \leq 0,7$	Colonnes denses et séparées par des joints de grains bien définis. Dans cette zone la diffusion de surface est importante et les effets d'ombrage sont minimisés.
3	$0,6 \leq T/T_m \leq 1,0$	Avec la température élevée, la diffusion en volume est prépondérante dans cette zone, ce qui favorise les phénomènes de recristallisation et engendre des grains qui ne sont plus colonnaires mais équiaxes.

Table II-9 : Descriptif des quatre zones du modèle de Thornton. T/T_m correspond au rapport entre la température du substrat, T , et la température de fusion du matériau déposé, T_m .

En ce qui concerne les couches minces de CuO étudiées, il est difficile de déterminer à quelle zone du diagramme de Thornton les conditions de dépôt correspondent puisqu'il n'est pas possible de définir une température de fusion pour CuO. En effet, une augmentation de la température conduit (à partir de 1100°C environ) à la réduction de CuO en Cu₂O. Néanmoins, comme nous allons le voir par la suite, les morphologies obtenues suggèrent que nous sommes vraisemblablement dans les conditions de la zone 1.

3.3.2) Morphologie et structure des couches minces préparées en configuration parallèle

3.3.2.1) Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée dans le cas de couches minces de CuO préparées à une pression totale de 0,5 Pa et à une distance cible-substrat de 8 cm. Les diffractogrammes des couches minces préparées dans ces conditions à 350°C ou à TA sont présentées sur la figure II-18. Comme attendu, celles déposées sur un substrat chauffé présentent davantage de

réflexions caractéristiques de CuO, ce qui montre la meilleure cristallinité de ces couches minces. De plus, les réflexions (002) et (-111) sont de forte intensité. Nous ne pouvons séparer ces deux réflexions et nous pouvons donc seulement supposer que ces couches minces présentent une orientation préférentielle des plans (00 ℓ) ou (-hhh), davantage prononcée dans le cas des couches minces préparées à 350°C. De plus, par comparaison avec le diffractogramme de la poudre de CuO, nous pouvons observer un léger décalage des raies {(111), (200)} vers les plus faibles angles. Ceci n'est pas attribuable à un mauvais positionnement de l'échantillon (en z) lors de l'analyse et indique que les paramètres de maille de ces couches minces sont légèrement différents de ceux de la poudre de CuO et/ou que ces couches minces présentent des contraintes.

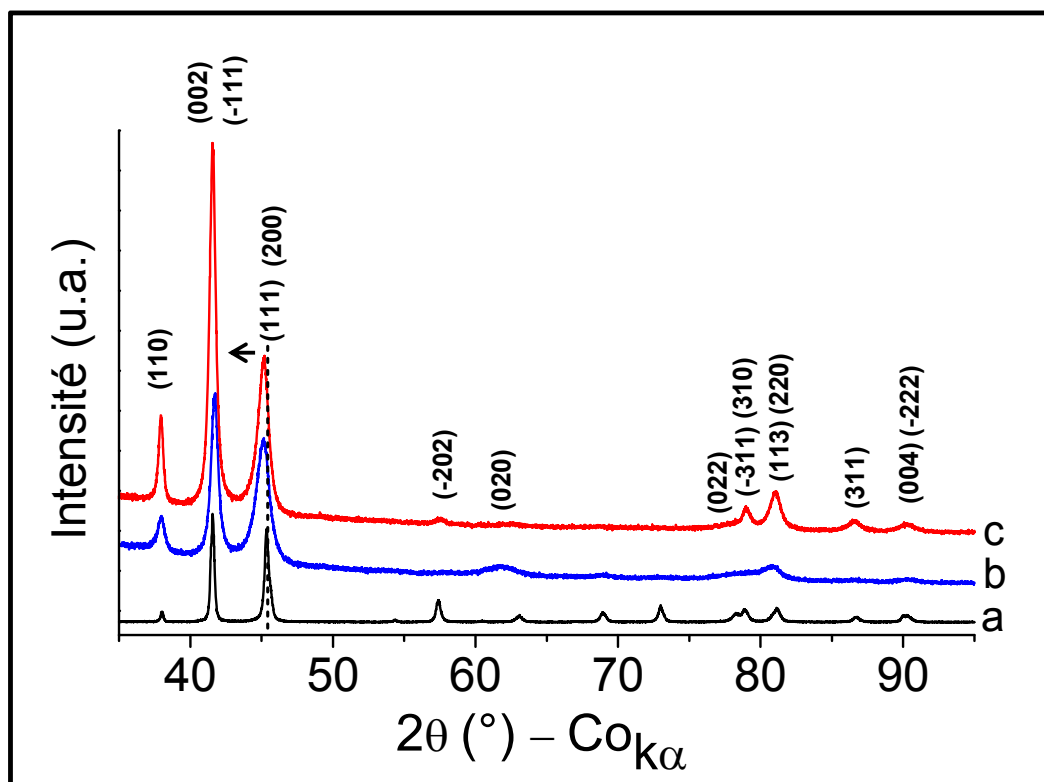


Figure II-18 : *Diffractogrammes de rayons X ($\lambda_{\text{Co}}=1,7889 \text{ \AA}$) des couches minces préparées en configuration parallèle sous une concentration d'oxygène de 12 %, avec une distance cible-substrat de 8 cm, sous une pression totale de 0,5 Pa et déposées b) à TA ou c) à 350°C. Le diffractogramme obtenu pour une poudre commerciale de CuO est donné pour comparaison (a).*

De plus, les couches minces obtenues ont une morphologie colonnaire peu dense avec un état de surface peu rugueux (figure II-19).

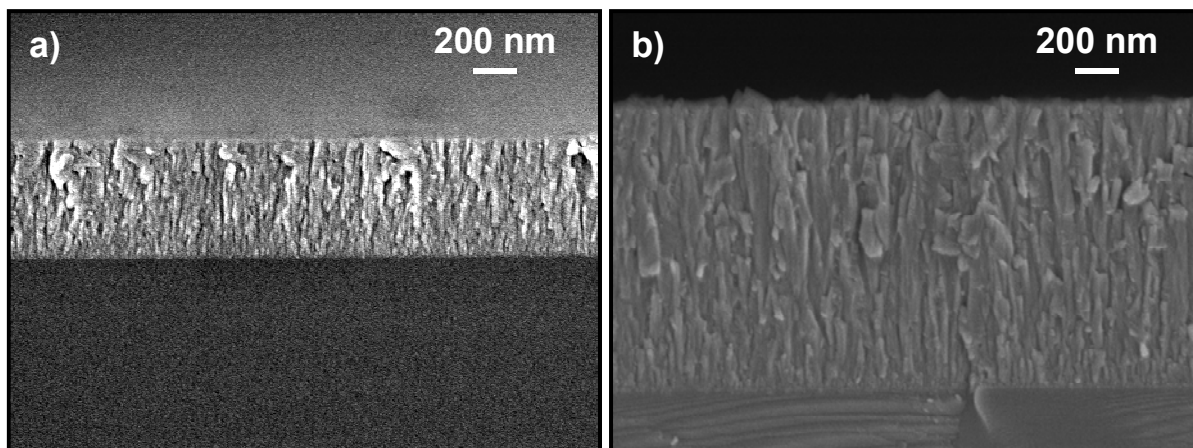


Figure II-19 : Images MEB des sections des couches minces préparées en configuration parallèle (concentration d'oxygène de 12 %) avec une distance cible-substrat de 8 cm, sous une pression totale de 0,5 Pa et déposées a) à TA ou b) à 350°C.

3.3.2.2) Influence de la pression totale

Comme nous l'avons vu précédemment, une meilleure cristallinité est obtenue lorsque les couches minces sont déposées à 350°C. La figure II-20 présente les diffractogrammes obtenus pour des couches minces préparées à 350°C et à une pression totale de 0,5 Pa ou de 1 Pa. Celles préparées à 1 Pa présentent une diminution de l'intensité relative de la réflexion (110) et une augmentation de l'intensité des réflexions $\{(002), (-111)\}$. Les réflexions (111) et (200) apparaissent distinctes grâce à la diminution de leur largeur à mi-hauteur. De plus, par comparaison avec le diffractogramme de la poudre de CuO, nous pouvons observer un léger décalage des raies (111), (202) et $\{(113), (220)\}$ vers les plus faibles angles et un léger décalage des raies (200) et (-202) vers les plus forts angles.

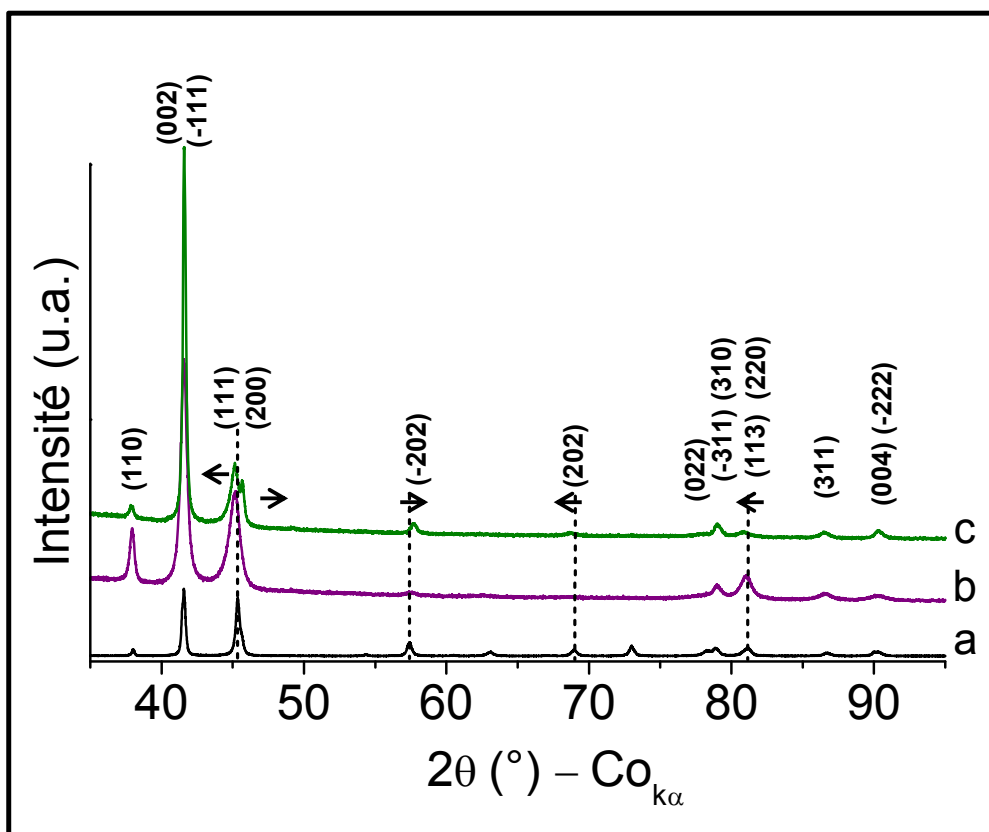


Figure II-20 : Diffractogramme de rayons X des couches minces préparées en configuration parallèle (concentration d'oxygène de 12 %) avec une distance cible-substrat de 8 cm, à 350°C et à une pression totale de b) 0,5 Pa (couche mince de 1460 nm d'épaisseur) et c) 1 Pa (couche mince de 1300 nm d'épaisseur). Le diffractogramme obtenu pour une poudre commerciale de CuO est donné pour comparaison (a).

En plus des modifications structurales, l'augmentation de la pression totale, de 0,5 Pa à 1 Pa, induit également une morphologie colonnaire plus marquée avec des couches minces moins denses (figure II-21). Pour les couches minces préparées à 1 Pa, la largeur moyenne des colonnes est d'environ 120 à 140 nm.

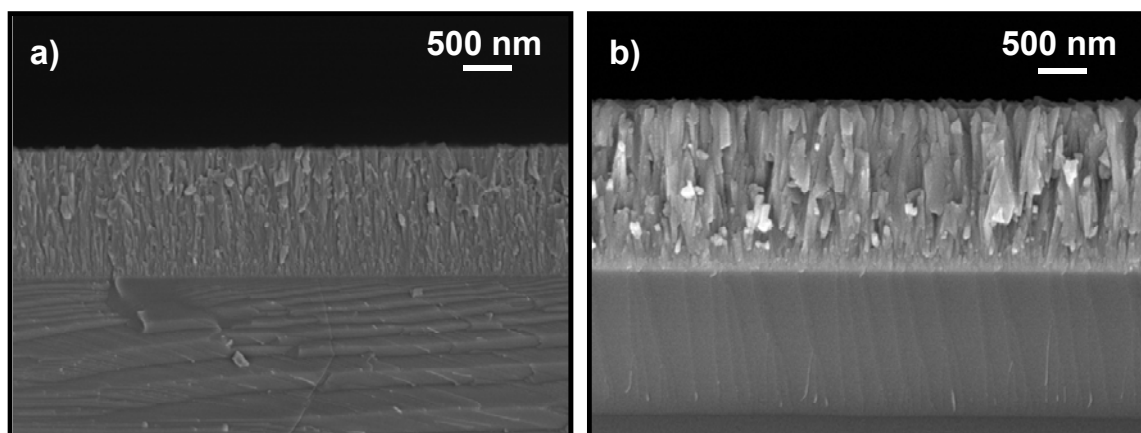


Figure II-21 : Images MEB des sections de couches minces (substrat silicium) préparées en configuration parallèle (concentration d'oxygène de 12 %) avec une distance cible-substrat de 8 cm, à 350°C et à une pression totale de a) 0,5 Pa et b) 1 Pa. Ces couches minces ont été déposées sur un substrat en silicium.

La surface des couches minces préparées à 1 Pa (figure II-22) apparaît relativement dense et inhomogène : nous pouvons à la fois observer des têtes de colonnes facettées (type pyramidale) de 25 nm environ et des grains ou agrégats formant des plaques à la taille plus importante, allant de 60 à 120 nm.

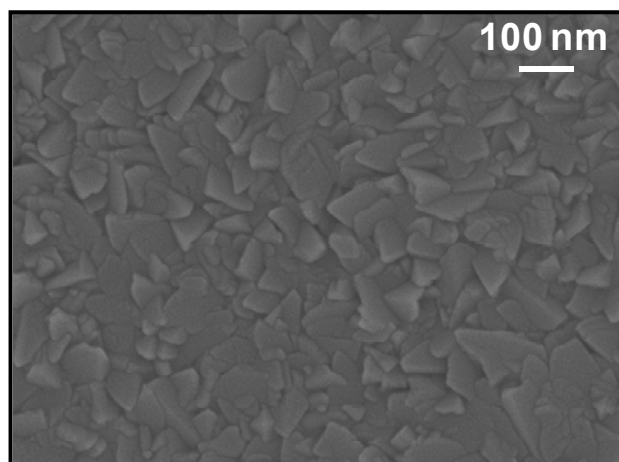


Figure II-22 : Surface d'une couche mince déposée sur un substrat inox et préparée en configuration parallèle (concentration d'oxygène de 12 %) avec une distance cible-substrat de 8 cm, à 350°C et à une pression totale de 1 Pa.

3.3.2.3) Influence de la distance cible-substrat

Avec une augmentation de la distance cible-substrat, la morphologie des couches minces obtenues est de plus en plus colonnaire et donc de moins en moins dense (figure II-23). La largeur moyenne des colonnes préparées à ces différentes distances cible-substrat est comparable (environ 100 nm) mais nous pouvons noter un aspect facetté de ces colonnes davantage prononcé pour celles ayant été préparées à une distance cible-substrat de 10 cm ou 12 cm. Comme nous l'avons vu précédemment les particules pulvérisées qui parviennent jusqu'au substrat sont d'autant moins nombreuses et arrivent sur le substrat avec d'autant moins d'énergie que la distance cible-substrat est importante. Ayant moins d'énergie à relaxer, la mobilité des adatoms sur le substrat est moindre ce qui limite la diffusion de surface et favorise une croissance colonnaire.

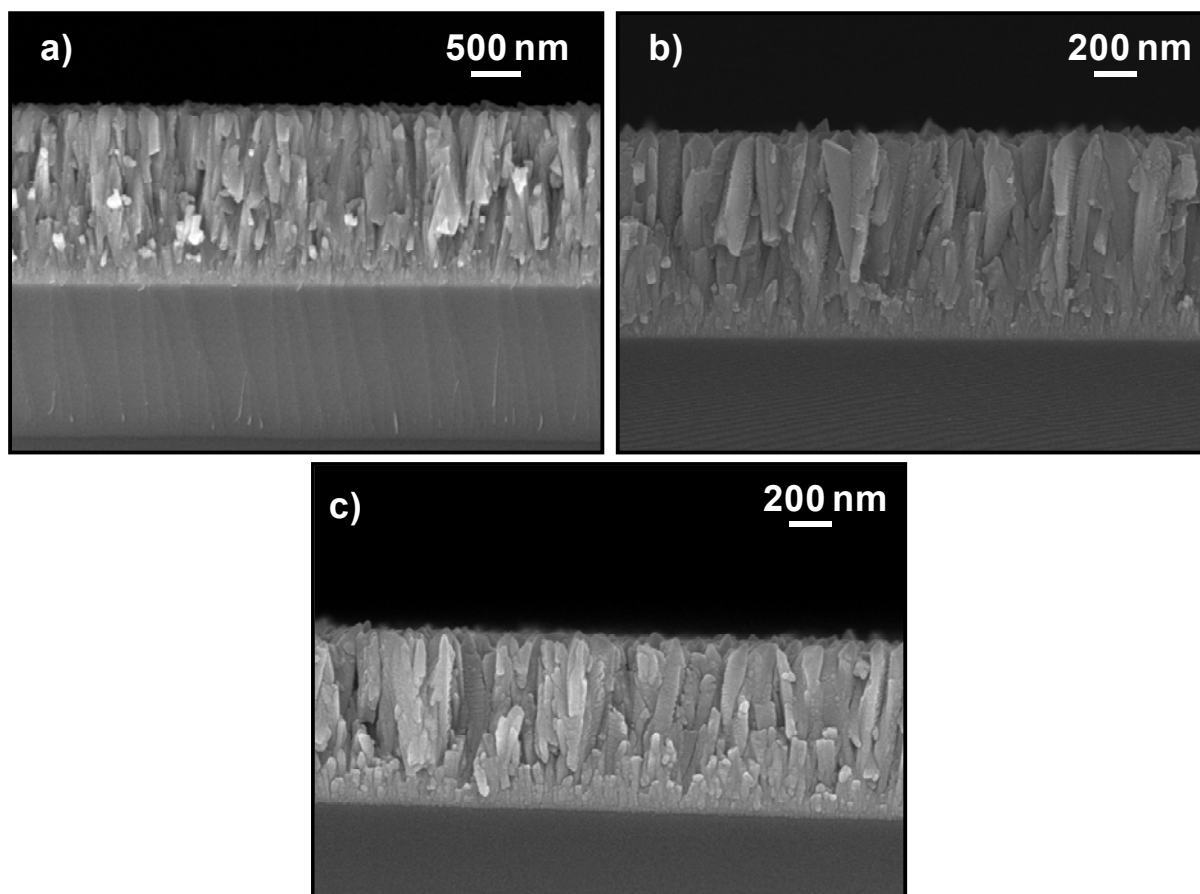


Figure II-23 : Images MEB des sections des couches minces préparées en configuration parallèle (concentration d'oxygène de 12 %) à 350°C, à une pression totale de 1 Pa et à une distance cible-substrat de a) 8 cm, b) 10 cm et c) 12 cm. Ces couches minces ont été déposées sur un substrat en silicium.

Comme l'illustre la figure II-24, la structure des couches minces en est aussi modifiée. L'orientation préférentielle $\{(00\ell) ; (-hhh)\}$ devient de plus en plus marquée et on observe une évolution du rapport des intensités des pics (111) et (200), l'intensité du pic (200) devenant de plus en plus importante devant celle de la réflexion (111). De plus, nous pouvons observer une réflexion de faible intensité à $49,2^\circ$ correspondant à une réflexion du plan (200) de Cu_2O (la réflexion (111) étant absente à $42,5^\circ$). Comme nous l'avons vu précédemment avec les résultats Auger, ces couches minces présentent une légère inhomogénéité de composition avec la présence en surface d'une phase déficitaire en oxygène CuO_{1-x} . Il est donc probable que la phase minoritaire de Cu_2O identifiée par diffraction des rayons X soit présente uniquement à la surface des couches minces. Par comparaison avec le diffractogramme de la poudre de CuO, nous observons un décalage des raies (110), (111), (202), $\{(113), (220)\}$, et (311) vers les plus bas angles et un léger décalage des raies (200) et (-202) vers les plus forts angles. De plus, si nous comparons les positions de ces raies pour chacune des couches minces, nous observons que le décalage vers les plus bas angles des raies (110) et (202) est plus important pour les couches minces préparées avec une plus grande distance cible-substrat. En ce qui concerne les raies $\{(002), (-111)\}$ et $\{(004), (-222)\}$, il est difficile d'observer la position de chacune de ces raies vu que nous ne pouvons séparer chacun des pics. Néanmoins, ces raies sont d'autant décalées vers les plus faibles angles que la distance cible-substrat avec laquelle ces couches minces ont été préparées est grande.

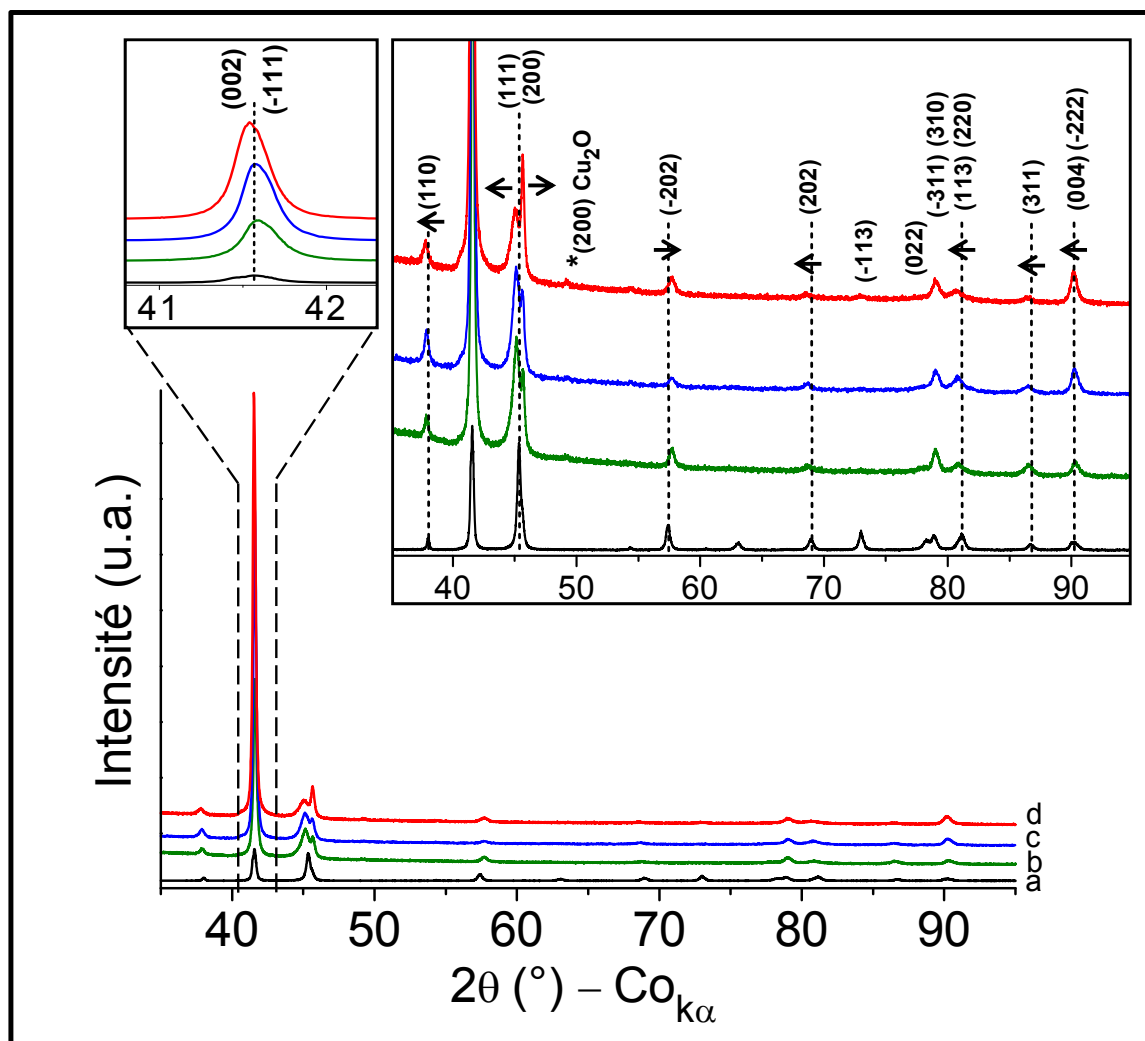


Figure II-24 : Diffractogramme de rayons X des couches minces préparées en configuration parallèle (concentration d'oxygène de 12%) à 350°C, à une pression totale de 1 Pa et à une distance cible-substrat de b) 8 cm, c) 10 cm et d) 12 cm. Les couches minces ont toutes une épaisseur de 1300 nm. Le diffractogramme obtenu pour une poudre commerciale de CuO est donné pour comparaison (a).

3.3.3) Morphologie et structure des couches minces préparées en configuration inclinée

3.3.3.1) Influence de la pression totale

- Couches minces préparées à 350°C :

Les résultats obtenus avec les couches minces préparées en configuration inclinée sont similaires à ceux mis en évidence avec les couches minces préparées en configuration parallèle. Ainsi, les couches minces préparées avec une cible inclinée présentent une morphologie

colonnaire de plus en plus marquée lorsque la pression totale augmente (figure II-25). Celles-ci présentent également un aspect facetté de plus en plus prononcé et les têtes de colonnes sont pyramidales. Ceci s'explique probablement par le fait qu'avec une pression totale plus élevée le caractère aléatoire de l'angle avec lequel les particules arrivent sur le substrat est plus grand, et la mobilité de surface des adatoms est réduite, ce qui favorise les effets d'ombrage. Ainsi, les sommets des colonnes reçoivent plus de matière que les creux et comme les particules arrivent sur le substrat suivant un angle d'inclinaison plus ou moins grand, une morphologie colonnaire avec des sommets pyramidaux est favorisée. Nous pouvons aussi remarquer que sur ces colonnes facettées sont présentes des stries parallèles qui suggèrent l'empilement de plaquettes et caractérisent une croissance colonnaire 3D dans le volume : les particules qui atteignent le substrat se localisent préférentiellement sur les sites de nucléation déjà existants (croissance de la couche mince plus ou moins perpendiculairement au substrat), leur mobilité sur cette surface (parallèlement à la surface du substrat) participe ensuite au processus de croissance, ce qui conduit à la formation de plaquettes.

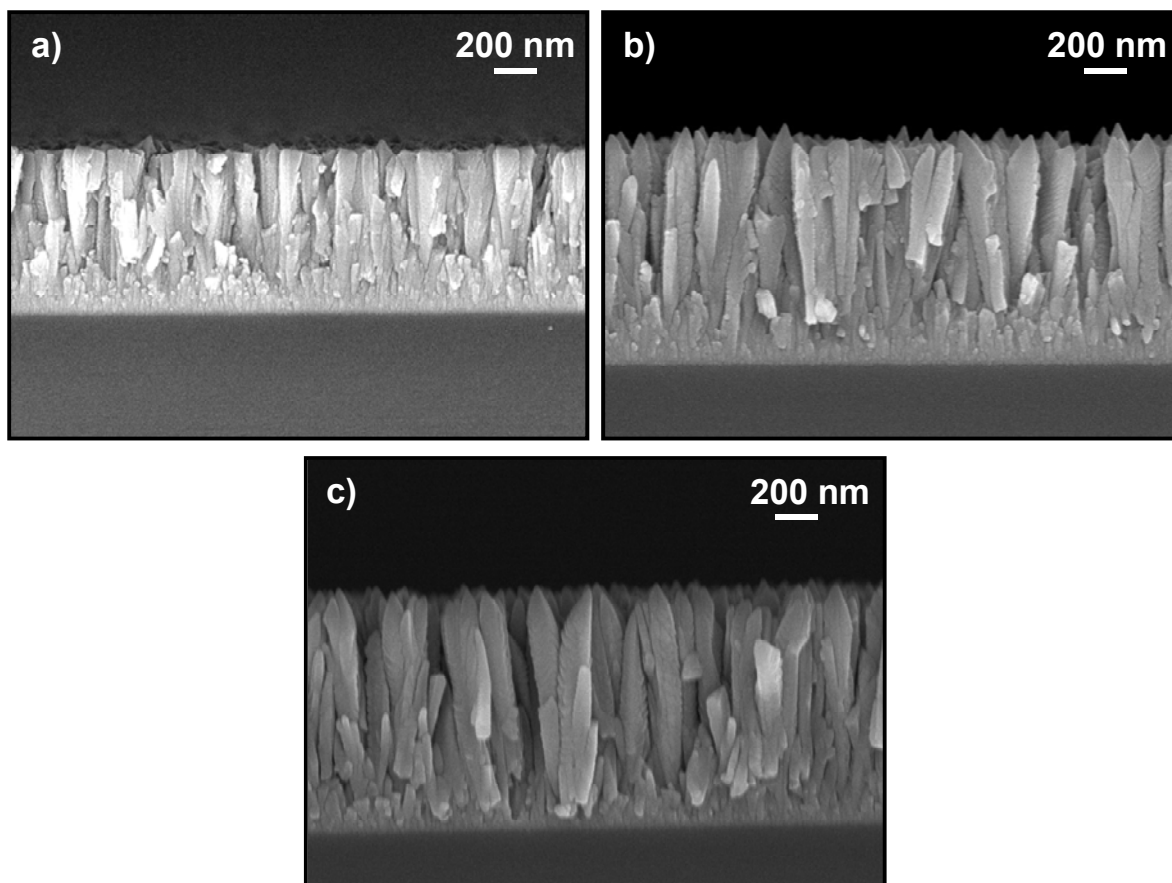


Figure II-25 : Images MEB des sections des couches minces préparées en configuration inclinée (concentration d'oxygène de 12 %) à 350°C et à une pression totale de a) 0,5 Pa, b) 1 Pa et c) 1,5 Pa. Ces couches minces ont été déposées sur un substrat en silicium.

Nous remarquons également que la morphologie de la couche mince, au plus près du substrat, est plus dense, ce qui semble indiquer un mode de croissance mixte de Stranski-Krastanov [11]. Lors des premiers stades de croissance de la couche mince, la mobilité de surface des adatoms est plus élevée ce qui favorise une croissance 2 D. Au-delà de plusieurs monocouches atomiques, la mobilité de surface des adatoms est moins importante et une croissance colonnaire est alors privilégiée. Si nous comparons les couches minces préparées à 1 Pa et 1,5 Pa, il apparaît clairement que celles préparées à 1,5 Pa sont moins denses (figure II-26). Les tailles de grains sont plus homogènes pour les couches minces préparées à 1 Pa et nous observons la présence de quelques grains facettés de petites taille (environ 20-50 nm) et d'agrégats d'environ 100 nm formés par l'empilement de plaquettes. La taille de ces agrégats est plus grande dans le cas des couches minces préparées à 1,5 Pa (150 nm environ) et les vides inter-colonnaires sont plus prononcés ; ceci est dû à des effets d'ombrage plus importants.

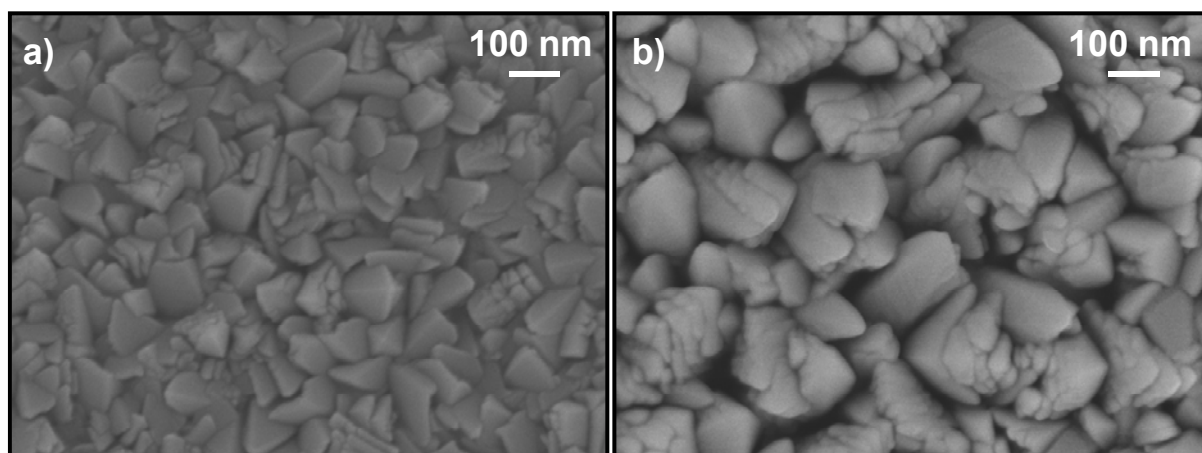


Figure II-26 : Surface des couches minces préparées en configuration inclinée (concentration d'oxygène de 12 %) à 350°C et sous une pression totale de a) 1 Pa et b) 1,5 Pa. Ces couches minces sont déposées sur un substrat inox.

La figure II-27 montre les diffractogrammes de ces couches minces. Ces couches minces présentent une forte orientation préférentielle des plans (00 ℓ) ou (-hhh). Nous remarquons une diminution de l'intensité relative des réflexions (110), (111), (022), $\{(-311), (310)\}$, $\{(113), (220)\}$ et (311) sur les diffractogrammes des couches minces préparées sous une pression totale croissante. En revanche, l'intensité de la réflexion (200) augmente (figure II-27c), ce qui a aussi été observé pour les couches minces préparées avec une cible parallèle et une distance cible-substrat de 12 cm. Nous observons également que l'intensité des raies $\{(002), (-111)\}$ et $\{(004), (-222)\}$ est très importante dans le cas des couches minces préparées sous une pression totale de 1 Pa. De plus, le décalage vers de plus faibles angles des réflexions (110), $\{(002), (-111)\}$ et $\{(004), (-222)\}$ est d'autant plus important que la pression totale sous laquelle ont été préparées

ces couches minces est grande. Enfin nous observons la présence d'une raie de très faible intensité correspondant à une impureté de Cu_2O .

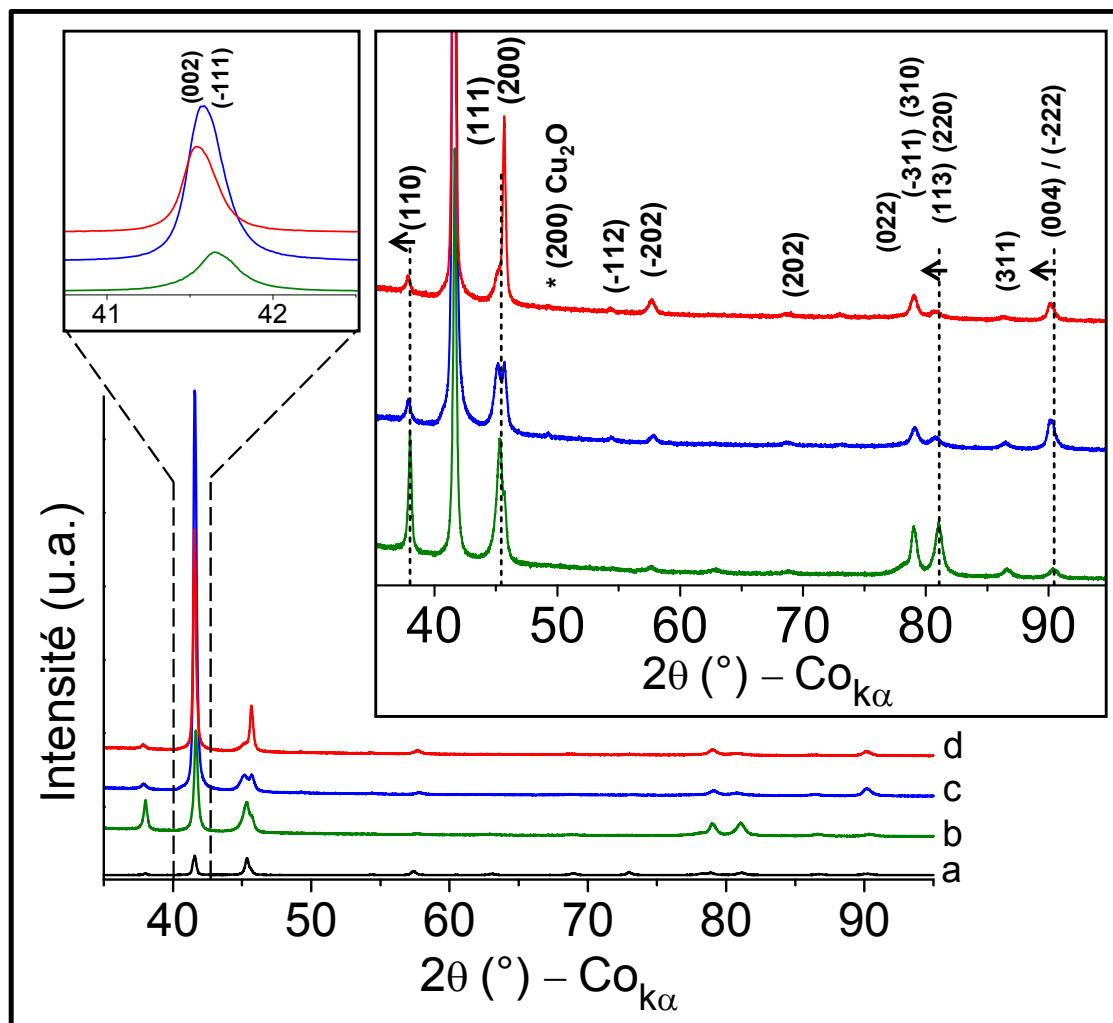


Figure II-27 : Diffractogramme de rayons X des couches minces préparées en configuration inclinée (concentration d'oxygène de 12 %) à 350°C et sous une pression totale de a) 0,5 Pa, b) 1 Pa et c) 1,5 Pa.

- Couches minces préparées sur un substrat non chauffé (TA) :

Les couches minces préparées à TA avec une cible inclinée présentent également une morphologie colonnaire qui évolue, avec une augmentation de la pression totale, vers des colonnes de mieux en mieux définies (figure II-28). La forme de ces colonnes évolue également : les couches minces préparées à 1 Pa présentent des colonnes en forme de bâtonnets d'environ 70 nm de large alors que celles préparées à 1,5 Pa présentent des colonnes légèrement facettées, larges de 70 nm également, avec des têtes de colonne plutôt pyramidales. Comme

évoqué précédemment, la forme pyramidale des têtes de colonnes est due aux effets d'ombrage qui deviennent plus importants lorsque la pression totale augmente.

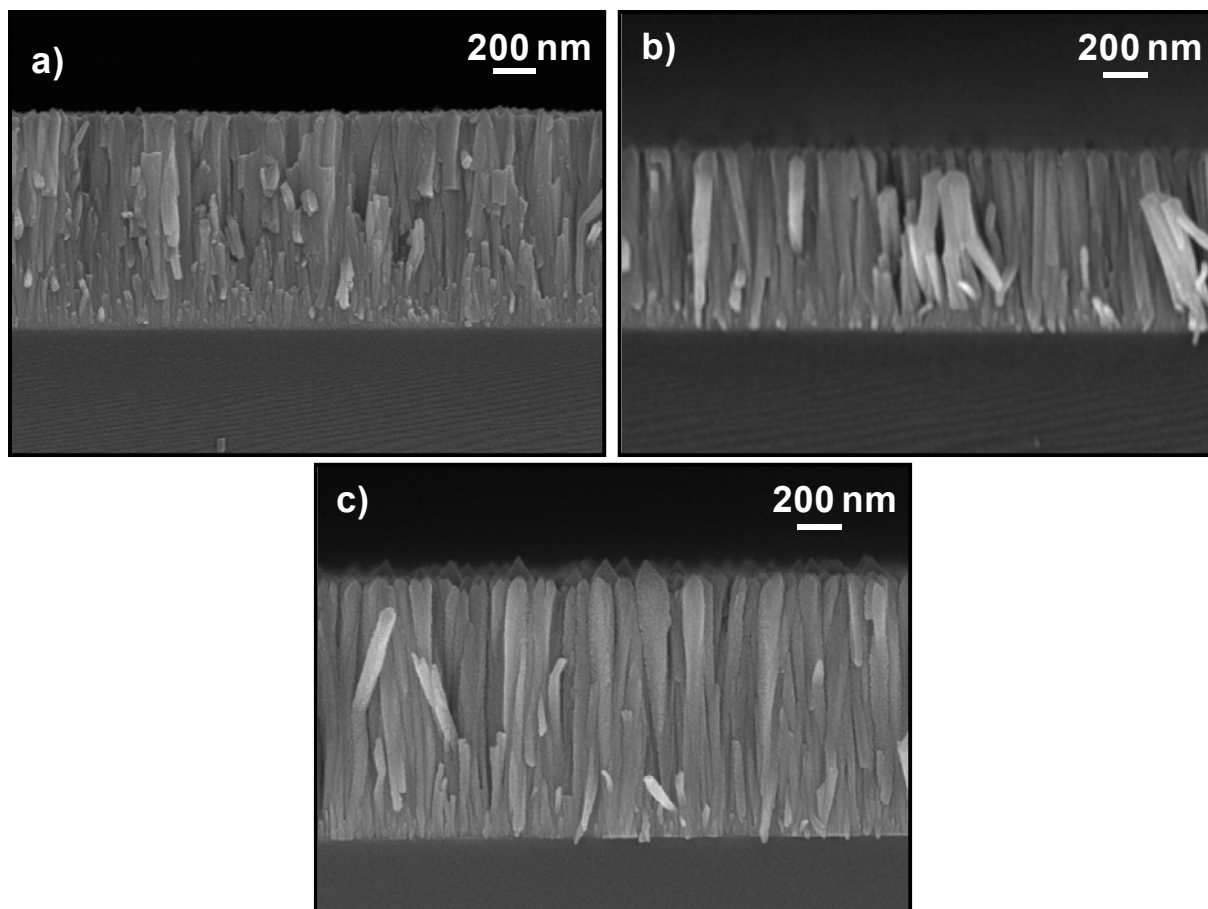


Figure II-28 : images MEB des sections de couches minces préparées en configuration inclinée (concentration d'oxygène de 12 %) à TA et sous une pression totale de a) 0,5 Pa, b) 1 Pa et c) 1,5 Pa. Ces couches minces sont déposées sur un substrat en silicium.

La surface de ces couches minces (figure II-29) montre que les têtes de colonnes sont formées d'agrégats dont la taille peut atteindre 100 nm.

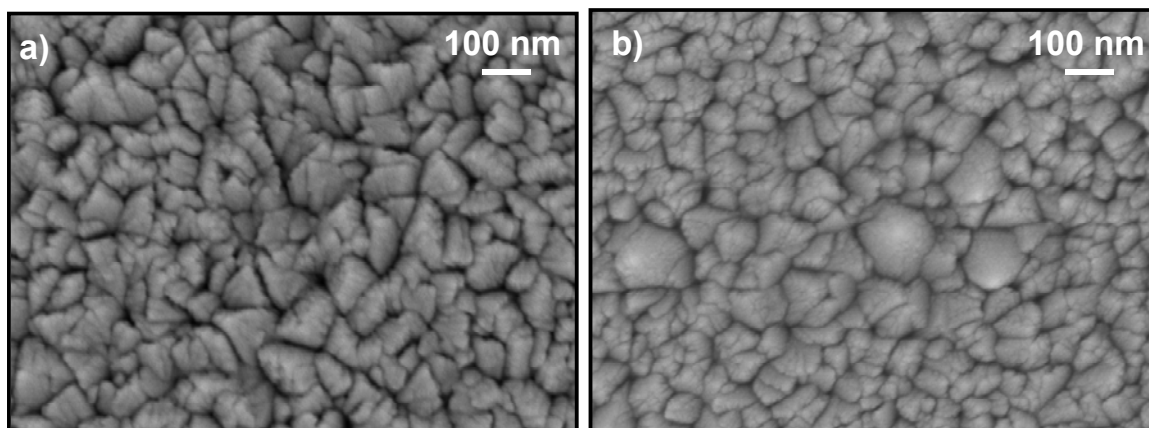


Figure II-29 : surface des couches minces déposées sur un substrat en inox et préparées en configuration inclinée (concentration d'oxygène de 12 %), à TA et sous une pression totale de a) 1 Pa et b) 1,5 Pa.

La figure II-30 présente les diffractogrammes de ces couches minces. De même que précédemment, nous observons la présence d'une forte orientation préférentielle des plans (00 ℓ) ou (-hhh) et une intensité très forte des raies {(002), (-111)} et {(004), (-222)} pour les couches minces préparées sous une pression totale de 1 Pa. Avec l'augmentation de la pression totale utilisée lors de leur dépôt, les couches minces obtenues présentent une augmentation de la largeur à mi-hauteur, ce qui induit une diminution de l'intensité, des réflexions (110), {(111), (200)}, (022), {(-311), (310)}, {(113) ; (220)}. Nous observons aussi un élargissement de la largeur à mi-hauteur des raies {(002) ; (-111)}, (202) et {(004) ; (-222)}. Ceci montre que l'augmentation de la pression totale induit dans ce cas une moins bonne cristallisation des couches minces, ce qui s'explique par le fait qu'avec une plus forte pression totale, la mobilité de surface des adatoms est plus faible, ce qui n'est pas favorable aux phénomènes de croissance et à la bonne cristallinité du dépôt. En revanche nous observons une augmentation importante de l'intensité de la raie (202).

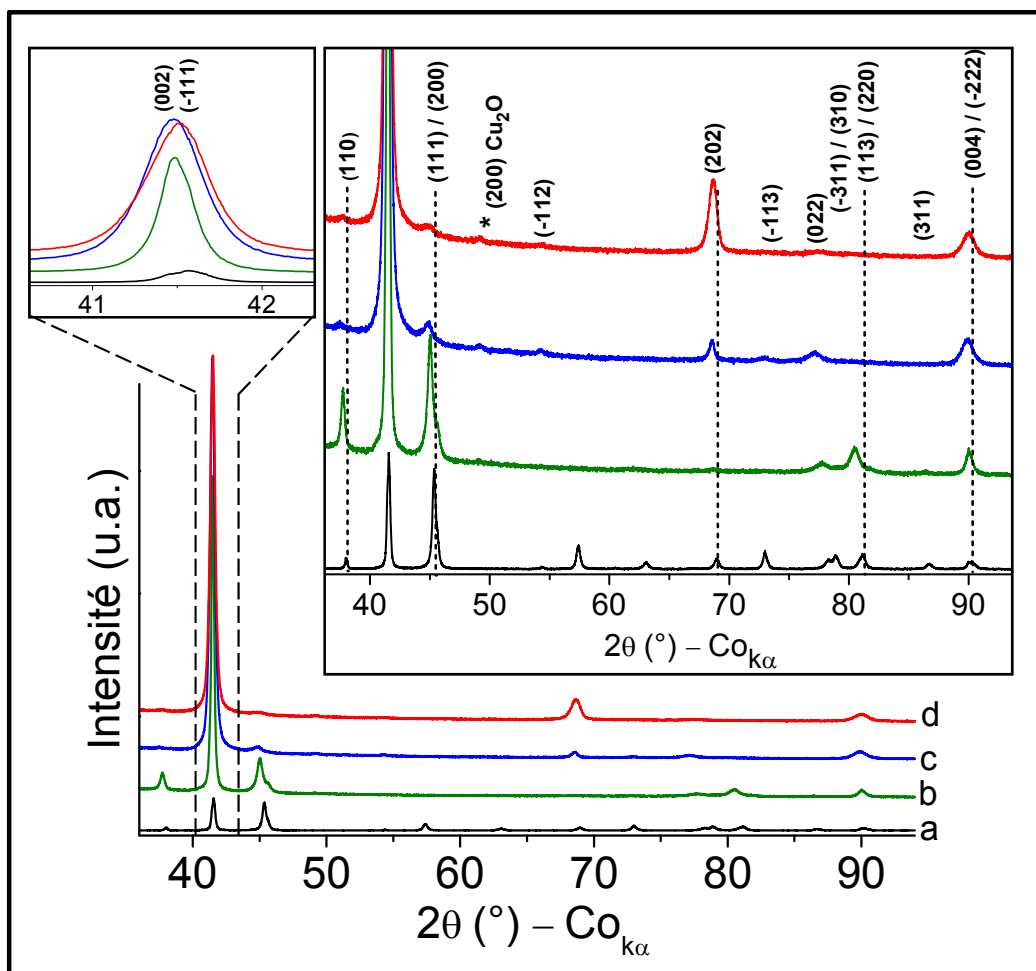


Figure II-30 : Diffractogramme de rayons X des couches minces préparées en configuration inclinée (concentration d'oxygène de 12 %) à TA et sous une pression totale de a) 0,5 Pa, b) 1 Pa et c) 1,5 Pa. Le diffractogramme obtenu pour une poudre commerciale de CuO est donné pour comparaison (a).

3.3.3.2) Influence de la température

Le dépôt des couches minces à 350 °C ou bien à TA permet d'obtenir des couches minces ayant une morphologie et une structure différentes. La figure II-31 montre les morphologies obtenues dans le cas de couches minces préparées avec une cible inclinée sous une pression totale de 1,5 Pa. Les colonnes obtenues à 350°C présentent un aspect très facetté avec un diamètre moyen d'environ 100 à 150 nm. Les couches minces déposées sur un substrat non chauffé présentent des colonnes moins facettées et davantage arrondies avec un diamètre plus petit d'environ 70 nm, dû à des processus de nucléation dans le volume moins favorisés à température ambiante. Le dépôt de ces couches minces sur un substrat inox a également permis de vérifier que la nature du substrat (inox ou silicium) ne modifie pas la morphologie des couches minces déposées.

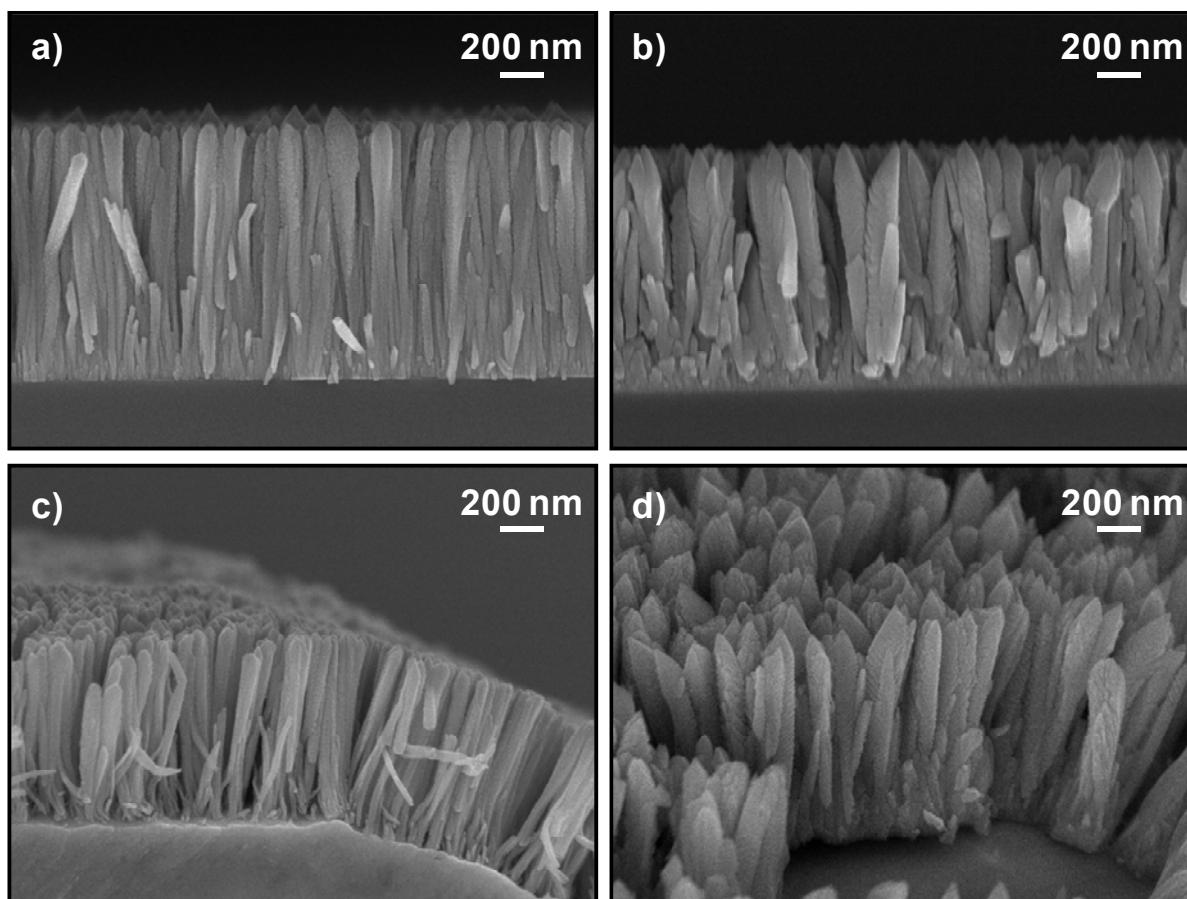


Figure II-31 : Images MEB des sections de couches minces préparées en configuration inclinée (concentration d'oxygène de 12 %) à une pression totale de 1,5 Pa et déposées a, c) à TA ou b, d) à 350°C. Les couches minces ont été déposées sur un substrat silicium (images a et b) et sur un substrat inox (images c et d).

La figure II-32 montre la microstructure de ces couches minces, observée par microscopie électronique en transmission. Pour cette analyse, les couches minces ont été déposées sur des grilles de MET en carbone recouvertes d'une fine couche d'or. Dans les deux cas, la couche mince est homogène et constituée de particules quasi-sphériques. En revanche, nous observons une différence de taille de grain notable pour ces deux dépôts, de l'ordre de 30-40 nm dans le cas des couches minces déposées à 350°C tandis que celle-ci avoisine 10 nm dans le cas des couches déposées à TA. La microstructure de ces deux couches minces est donc différente et en accord avec la meilleure cristallinité des couches minces déposées à 350°C (figure II-33).

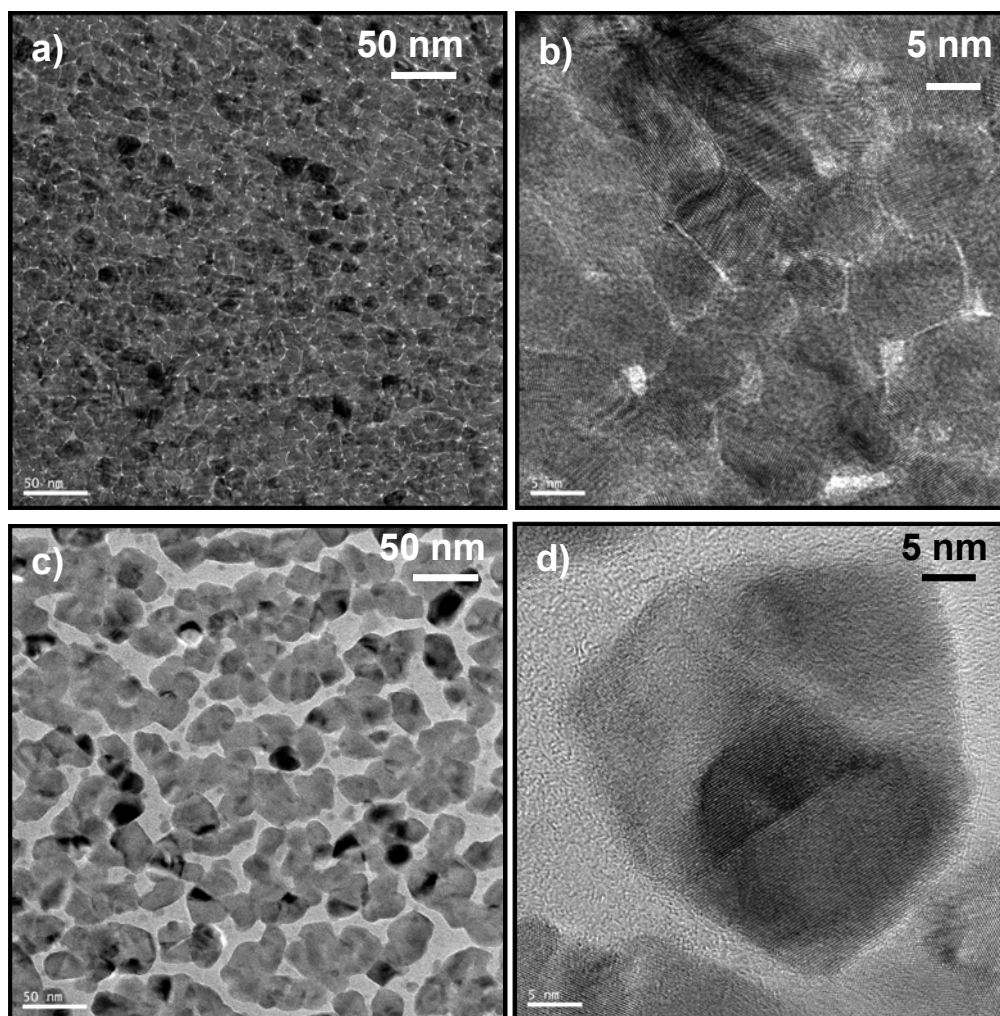


Figure II-32 : Images MET des couches minces préparées en configuration inclinée (concentration d'oxygène de 12 %) à une pression totale de 1,5 Pa et déposées a, b) à TA ou c, d) à 350°C.

Nous pouvons aussi remarquer que ces deux couches minces diffèrent par leur texturation : la réflexion (202), de très faible intensité dans les couches minces préparées à 350°C, présente une forte intensité dans le cas des couches minces préparées à TA. De même les réflexions (110), {(111) ; (200)}, (022), {(-311), (310)} et {(113) ; (220)} sont de très faible intensité pour les couches minces déposées à TA.

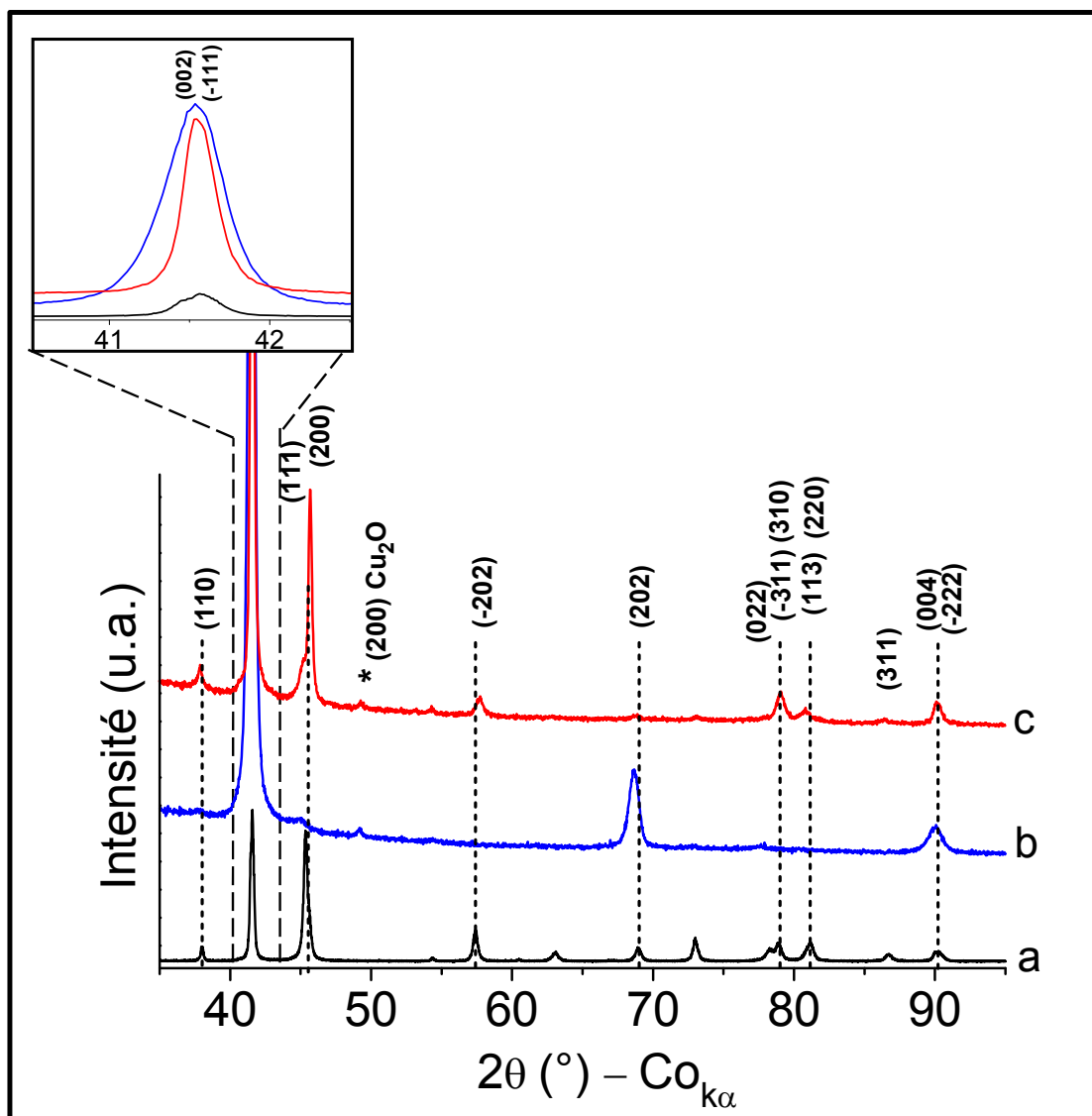


Figure II-33 : Diffractogramme des couches minces préparées en configuration inclinée (concentration d'oxygène de 12 %) à une pression totale de 1,5 Pa et déposées à b) TA et c) 350°C. Le diffractogramme obtenu pour une poudre commerciale de CuO est donné pour comparaison (a).

Les couches minces obtenues en configuration parallèle ont une morphologie colonnaire et présentent une orientation préférentielle des plans (00 ℓ) ou (-hhh). Cette orientation préférentielle est renforcée dans le cas des couches minces préparées sous une plus forte pression totale et/ou avec une plus grande distance cible-substrat. Les couches minces obtenues avec une cible inclinée ont une morphologie colonnaire, moins dense si elles sont préparées sous une plus grande pression totale. Celles-ci sont aussi plus fortement texturées.

Bien que la densité de ces différentes couches minces soit délicate à estimer, à cause de l'incertitude importante sur la mesure de leur épaisseur et sur la masse du dépôt, nous

avons pu observer des densités allant d'environ $5,2 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les couches minces les plus denses, préparées en configuration parallèle avec une distance cible-substrat de 8 cm, à une densité de $4,8 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les couches minces préparées en configuration inclinée. Ces valeurs de densité correspondent respectivement à une compacité de 82 % et 76 %.

3.3.4) Affinement du profil des diffractogrammes des rayons X

Pour chacune de ces couches minces, nous avons pu observer sur les diffractogrammes de rayons X un décalage des positions de certaines raies par rapport à celles de la poudre. Ceci peut s'expliquer par un changement des paramètres de maille et/ou par la présence de contraintes. Ces dernières peuvent avoir plusieurs origines :

- **des contraintes thermiques** : dans le cas des couches minces déposées à 350°C , des contraintes se développent lors du refroidissement du fait de la différence des coefficients de dilatation thermique de la couche mince et du substrat ; dans notre cas l'utilisation d'un substrat en verre permet, par rapport à un substrat en silicium, de minimiser ces contraintes.

- **des contraintes intrinsèques** dues aux forces de tension exercées lors de la croissance colonnaire et aux forces d'adhésion du substrat. Les défauts de ce dernier peuvent également induire des contraintes dans les couches minces. Des contraintes peuvent aussi être générées lors du dépôt de la couche mince, du fait que celle-ci est soumise, lors du procédé de pulvérisation, au bombardement des particules incidentes ; dans notre cas, cet effet est vraisemblablement faible car avec ces conditions de dépôt, les particules arrivent sur le substrat avec une énergie modérée.

- **des contraintes extrinsèques** dues à l'incorporation de molécules d'eau, d'hydroxydes ou d'atomes d'argon. Les analyses par spectroscopie RBS de ces couches minces ont montré que des atomes d'argon n'y sont pas présents, ce qui s'explique par le fait que l'énergie avec laquelle les atomes d'argon bombardent le substrat n'est pas assez élevée pour provoquer leur incorporation dans la couche mince. En revanche, comme nous le verrons dans le chapitre 3, les analyses XPS réalisées en extrême surface de certaines de ces couches minces ont montré la présence d'hydroxydes. Nous n'avons pas réussi à les mettre en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ce qui suggère que les groupements $-\text{OH}$ sont vraisemblablement présents en faible quantité dans ces couches minces et localisés uniquement en extrême surface.

Nous avons rencontré une autre difficulté pour l'interprétation des diffractogrammes de nos couches minces, à savoir la présence dans le diffractogramme de plusieurs raies situées à des

positions très proches. De plus, étant donné le faible nombre de raies, nous n'avons pas pu estimer précisément une taille de domaine de cohérence à partir de la largeur à mi-hauteur des pics.

Afin de pouvoir attribuer avec une plus grande précision chacun des pics de nos diffractogrammes et connaître les paramètres de maille de ces couches minces, nous avons entrepris un affinement du profil des diffractogrammes des rayons X grâce au programme Fullprof. Pour cette étude, les diffractogrammes ont été réalisés avec un temps de comptage de 500 s et un pas de $0,008^\circ$. La cristallinité des couches minces préparées à TA étant moins bonne, nous nous sommes uniquement intéressés aux couches minces préparées à 350°C . Dans un premier temps, nous avons essayé d'affiner le profil du diffractogramme des couches minces préparées à 350°C en configuration parallèle, sous une pression totale de 0,5 Pa. L'affinement du profil du diffractogramme des rayons X a été réalisé par la méthode de Le bail (ou Full pattern matching) : les paramètres de maille et les paramètres de profil de raies sont affinés, l'intensité relative des raies n'est pas considérée. Nous avons essayé d'affiner le profil de raie de nos diffractogrammes par deux méthodes différentes :

1) en utilisant la fonction pseudo-Voigt : le profil de raies est décrit par une fonction pseudo-Voigt (pV), qui est une combinaison linéaire des fonctions gaussiennes (G) et lorentziennes (L) :

$$pV = \eta L + (1-\eta) G$$

Le facteur de forme η définit la forme des pics et varie avec l'angle de diffraction 2θ selon la formule :

$$\eta = \eta_0 + X (2\theta)$$

où X prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de 2θ .

2) en utilisant la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting : le profil de raies est une convolution de composantes gaussiennes et lorentziennes. L'élargissement à mi-hauteur des composantes gaussiennes, H_G , et lorentziennes, H_L , du profil de raie de diffraction est donnée par :

$$H_G^2 = [U + (1-\xi)^2 D_{ST}^2 (\alpha_D)] \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W + I_G / \cos^2 \theta$$

$$H_L = [X + \xi D_{ST}(\alpha_D)].\tan\theta + [Y + F(\alpha_Z)]/\cos\theta$$

Les paramètres U, V, W, X, Y et I_G sont les paramètres à ajuster ; U et X sont relatifs aux contraintes présentes dans l'échantillon, Y et I_G , aux tailles des cristallites, V et W à la contribution de l'instrument à l'élargissement des raies. Dans notre cas, nous n'avons pas affiné ces deux derniers paramètres car la fonction instrumentale a été déterminée au préalable avec un échantillon de LaB_6 . Les fonctions $D_{ST}(\alpha_D)$ et $F(\alpha_Z)$ dépendent du modèle choisi pour la contribution des effets anisotropes de taille ou de contrainte à l'élargissement des raies.

La fonction pseudo-Voigt n'a pas permis d'obtenir un affinement de profil satisfaisant à cause du déplacement angulaire trop important de certains pics, de la présence d'une très forte orientation préférentielle des plans (00ℓ) ou (-hhh) et de différences trop importantes entre les largeurs à mi-hauteur des différents pics. Nous avons donc essayé un affinement avec la fonction pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting, en ne considérant dans un premier temps que les effets de contraintes. Les premiers résultats obtenus ne sont pas satisfaisants et cette étude est actuellement poursuivie.

3.3.5) Etude par goniométrie de texture

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'affinement du profil de raie de nos diffractogrammes n'est pas aisé à cause du déplacement angulaire trop important de certaines raies, de la très forte orientation préférentielle selon les plans (00ℓ) ou (-hhh) et des largeurs à mi-hauteur très importantes en fonction des pics considérés. De plus, les diffractogrammes des couches minces préparées à TA (notamment celles préparées avec une cible inclinée) présentent trop peu de raies pour pouvoir envisager un affinement de leur profil grâce au programme Fullprof. Une étude de la texture des couches minces préparées à TA ou à 350°C, en configuration inclinée sous une pression totale de 1,5 Pa, a donc été entreprise, en collaboration avec Olivier Sicardy du CEA-LITEN (Grenoble). Le diffractogramme des rayons X de ces couches minces est rappelé sur la figure II-34. Elles ont été déposées sur un substrat en verre.

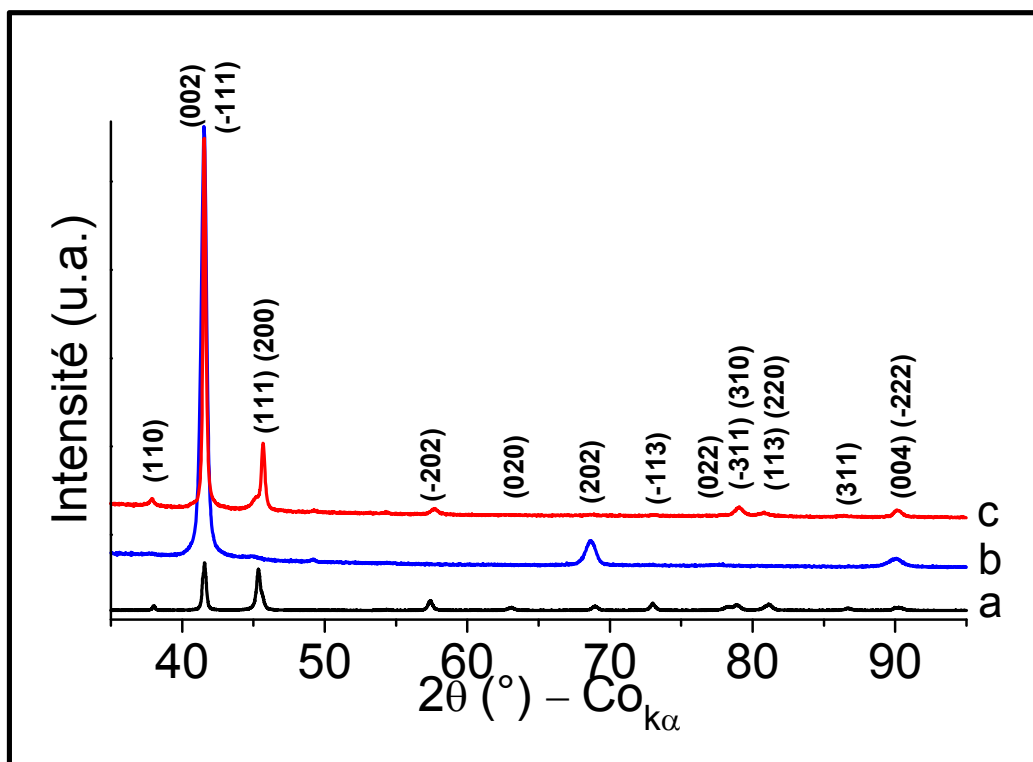


Figure II-34 : b) Diffractogrammes des rayons X des couches minces de CuO préparées en configuration inclinée sous une pression totale de 1,5 Pa b) à TA ou à c) 350°C. a) Le diffractogramme de la poudre commerciale de CuO est montré pour comparaison.

Cette étude a été réalisée avec les diffractomètres Panalytical X'Pert et Bruker D8 Discover équipés d'anticathodes de cuivre. Les figures de pôle ont été obtenues en orientant l'échantillon, grâce à un berceau d'Euler, suivant deux angles de rotation : φ et χ (figure II-35). L'azimut, φ , a été scanné de 0° à 360° par pas de $2,5^\circ$; cet angle correspond à une rotation de l'échantillon autour de la normale à celui-ci. La déclinaison χ a été scannée de 0° à 85° par pas de 1° ou $2,5^\circ$ et correspond à une inclinaison de l'échantillon par rapport au plan de référence du goniomètre.

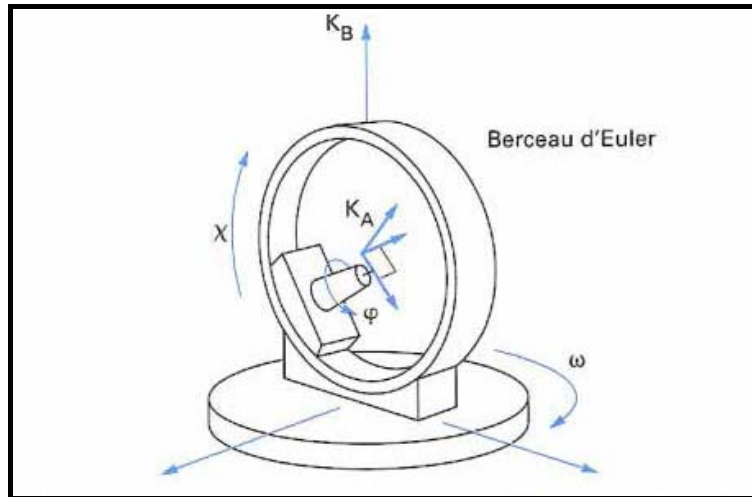


Figure II-35 : Principe du goniomètre de texture avec orientation de l'échantillon par un berceau d'Euler [12].

- Couches minces préparées à TA :

Les figures de pôles réalisées sur les raies (110) et (020) présentent une symétrie de révolution. Ceci signifie que les cristaux n'ont pas d'orientation préférentielle en azimut dans le plan de la couche et suggère une (des) texture(s) de fibre (figure III-36).

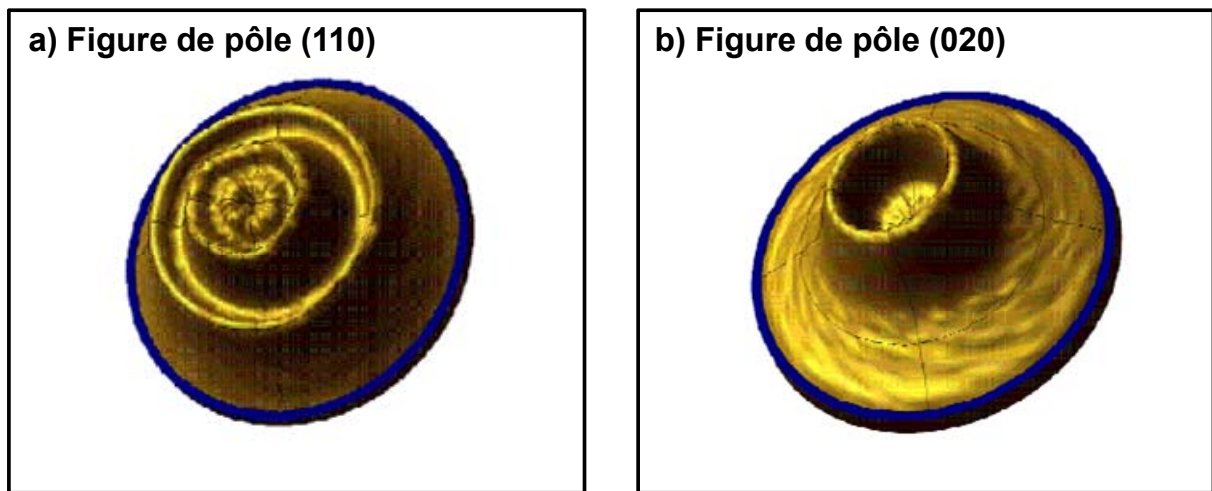


Figure II-36: Figures de pôle obtenues pour les raies a) (110) et b) (020).

En déclinaison, 3 maxima ont été observés pour les plans ($\ell\ell 0$), respectivement à $\chi = 10^\circ$, $\chi = 30^\circ$ et $\chi = 60^\circ$. Un maximum a aussi été observé à $\chi = 32,5^\circ$ pour les plans ($0\ell 0$). Ces maxima ne sont pas très marqués et une désorientation d'environ 10° autour de chacune de ces directions est observée (figure II-37).

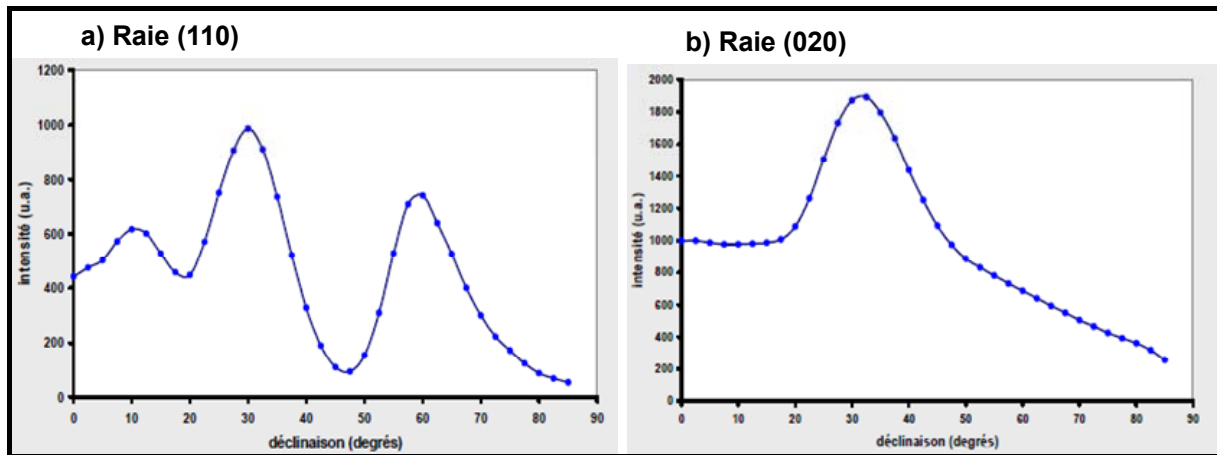


Figure II-37 : Intensité brute en fonction de la déclinaison, χ , obtenue pour la raie a) (110) ou b) (020).

Les profils obtenus pour les réflexions (-111) et (202) montrent que les plans (-hhh) sont préférentiellement orientés avec une inclinaison de 11° par rapport à la surface de la couche mince et que les plans ($\ell\ell\ell$) sont majoritairement parallèles au plan de la couche (figure II-38).

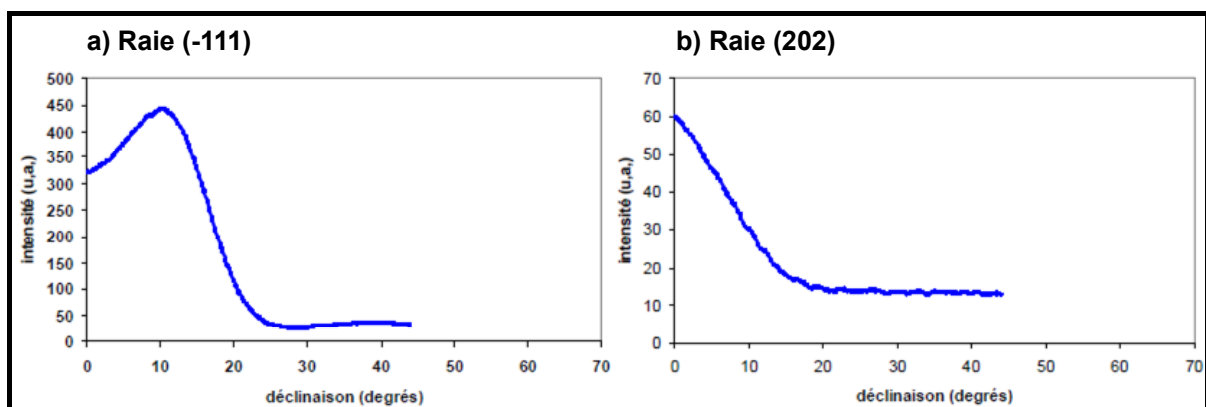


Figure II-38: Intensité brute en fonction de la déclinaison, χ , obtenue pour la raie a) (-111) ou b) (202).

Le calcul montre que la majorité des maxima observés s'explique par une orientation des cristaux de la couche mince selon une fibre d'axe normal au plan (61, 100, -78). Il existe cependant d'autres familles d'orientation dans la couche mince car la direction de croissance identifiée n'explique pas le renforcement de ($\ell\ell 0$) à 10° ni celui de ($\ell 0 \ell$) à 0° . Une désorientation autour de l'axe de fibre (61, 100, -78) est possible et est estimée à environ 10° . Ceci peut s'expliquer par les conditions de dépôts employés. En effet, l'emploi d'une cible inclinée peut expliquer l'inclinaison des plans (-hhh) par rapport à la surface de la couche mince. La mise en rotation du porte-substrat pendant le dépôt est aussi sans doute à l'origine de la

désorientation observée autour de chacun des axes de croissance identifiés pour cette couche mince.

- Couches minces préparées à 350°C :

Les figures de pôles réalisées sur les raies (-111), (111), (-202) et (-113) présentent une symétrie de révolution. Ces couches minces présentent donc également une (des) texture(s) de fibre. Les profils obtenus pour les réflexions (-111), (111), (-202) et (-113) sont représentés sur la figure II-39. Les maxima mis en évidence ne sont pas très marqués et une désorientation d'au moins 10° autour de chacune de ces directions préférentielles est observée.

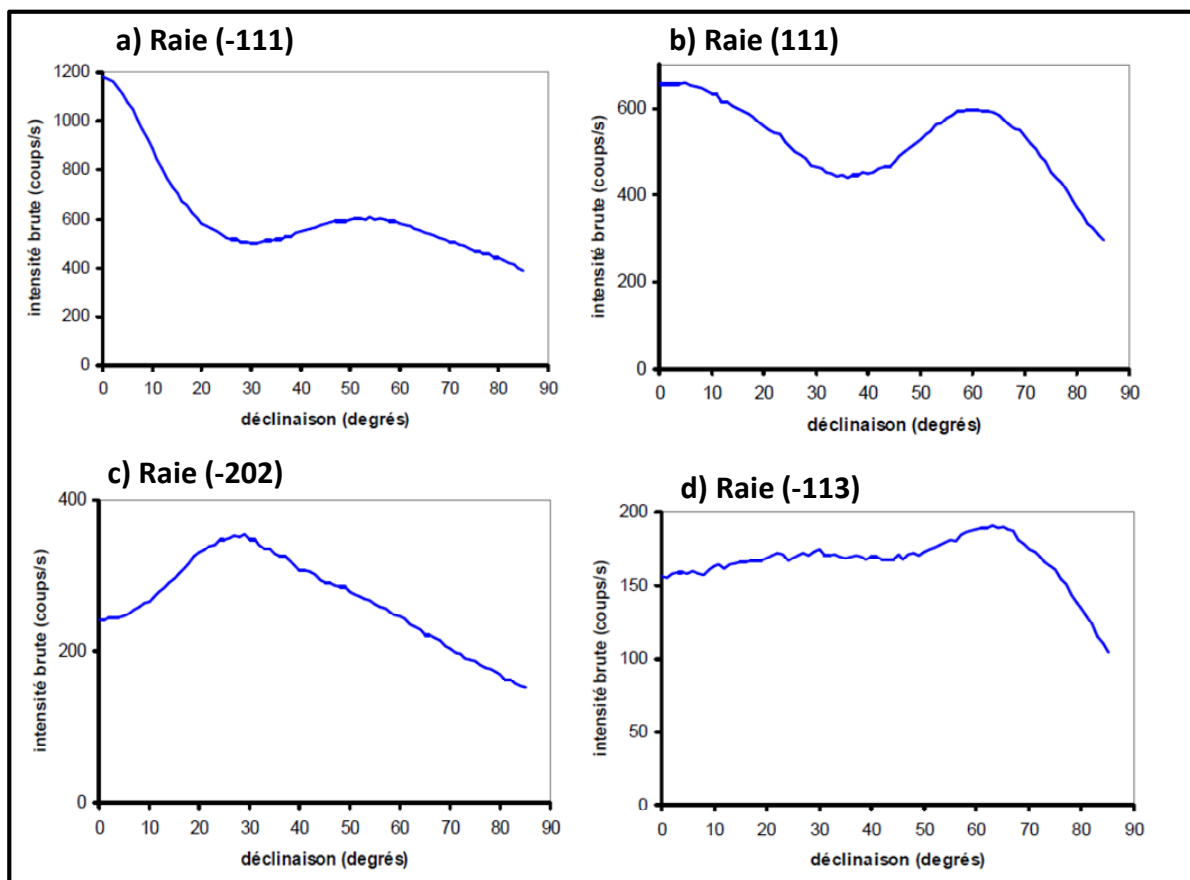


Figure II-39 : Intensité brute en fonction de la déclinaison, χ , obtenue pour la raie a) (-111), b) (111), c) (-202) ou d) (-113).

L'axe de fibre majoritaire est différent de celui des couches minces préparées à TA et correspond à la normale au plan (100, 4, -32). Cette direction de croissance n'expliquant pas tous les renforcements observés, la texture de cette couche mince n'est pas constituée d'une fibre unique. La désorientation autour de l'axe de croissance est plus élevée que celle des couches minces préparées à TA.

4) Conclusion

Dans un premier temps, les couches minces ont été déposées en configuration parallèle, avec une distance cible-substrat de 8 cm et une pression totale de 0,5 Pa. Différentes concentrations d'oxygène ont été utilisées lors de la croissance des couches minces et les résultats des mesures de conductivité électronique et des caractérisations par diffraction des rayons X et par spectroscopie RBS ont permis de montrer qu'une concentration d'oxygène de 12 % est nécessaire pour obtenir des couches minces stœchiométriques de CuO ayant une bonne conductivité électronique ($9,3 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$, à température ambiante). L'influence des autres paramètres de dépôt, tels que la température, la distance cible-substrat et la pression totale, a ensuite été étudiée. Les couches minces préparées à 350°C présentent une meilleure cristallinité. L'augmentation de la distance cible-substrat et/ou de la pression totale induit une vitesse de dépôt plus faible et favorise un mode de croissance colonnaire. De plus, la mobilité de surface des adatoms est dans ce cas moindre et la faible vitesse de dépôt permet à ces adatoms de relaxer vers les positions minimisant les énergies de surface. Ceci se traduit par la présence d'effets de texturation dans ces couches minces et par le renforcement d'une orientation préférentielle correspondant à une famille de plans. Il apparaît également qu'avec une distance cible substrat élevée et/ou une pression totale élevée, les couches minces présentent quelques impuretés de Cu_2O , malgré une pression partielle d'oxygène importante. Les résultats obtenus par spectroscopie Auger suggèrent que cette phase minoritaire de Cu_2O n'est présente qu'en surface.

Nous avons également étudié dans un second temps l'influence de la configuration de la cible dans le cas d'une cible inclinée de 67° par rapport au porte-substrat. L'influence de la pression totale et de la température a également été étudiée dans cette configuration. De même qu'en configuration parallèle, la température et la pression totale influencent la morphologie et la cristallinité des couches minces obtenues. Par rapport aux couches minces préparées en configuration parallèle, le recours à une cible inclinée permet l'obtention de dépôts présentant une morphologie et une structure légèrement différentes. En effet, la morphologie colonnaire poreuse et les effets de texturation sont davantage prononcés.

Cette étude a donc permis de mettre en exergue la possibilité d'obtenir des couches minces stœchiométriques de CuO et de moduler, suivant les paramètres de dépôts utilisés, leurs propriétés structurales et morphologiques.

Références

- [1] J.F. Pierson, D. Wiederkehr, and A. Billard, *Thin Solid Films*, vol. 478, no. 1-2, pp. 196 – 205, 2005
- [2] A. J. Wagner, D. H. Fairbrother, K. J. Bloebaum, D. Van Heerden, and T. P. Weihsa, *Journal of Materials Research*, vol. 18, pp. 1535–1542, 2003
- [3] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 3, no. 1-2, pp. 19–23, July 1989
- [4] M.-H. Lincic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P.-E. Petit, and G. Ouvrard, *Thin Solid Films*, vol. 484, no. 1-2, pp. 113 – 123, 2005
- [5] J. F. Pierson, A. Thobor-Keck, and A. Billard, *Applied Surface Science*, vol. 210, no. 3-4, pp. 359 – 367, 2003
- [6] <http://home.rzg.mpg.de/~mam/index.html>.
- [7] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Gonçalves, N. Franco, E. Alves, S. Park, R. Martins, and E. Fortunato, *Physica Status Solidi (a)*, vol. 206, no. 9, pp. 2143–2148, 2009
- [8] B. N. Roy and T. Wright, *Crystal Research and Technology*, vol. 31, no. 8, pp. 1039–1044, 1996
- [9] A. Parreta, M. K. Jayaraj, A. Di Nocera, S. Loreti, L. Quericia, and A. Agati, *Physics of the Solid State*, vol. 155, pp. 399–404, 1996
- [10] John A. Thornton and D.W. Hoffman, *Thin Solid Films*, vol. 171, no. 1, pp. 5–31, 1989
- [11] Milton Ohring, *Materials Science of Thin Films - Deposition and Structure (Second Edition)*, Elsevier, 2004
- [12] H.J. Bunge and C. Esling, *Texture et anisotropie des matériaux*, Techniques de l'Ingénieur, M 605, 1997

Chapitre 3 : Etude du comportement électrochimique de CuO en couche mince

Sommaire

1) Conditions des tests électrochimiques	113
1.1) Montage des piles bouton.....	113
1.2) Cyclage électrochimique	114
1.3) Cyclage galvanostatique d'une pile bouton témoin	115
2) Influence des paramètres de dépôt sur le comportement électrochimique des couches minces	116
2.1) Couches minces préparées en configuration horizontale	116
2.2) Couches minces préparées en configuration inclinée	124
2.3) Conclusion.....	133
3) Etude du comportement en cyclage.....	135
3.1) Influence des bornes de potentiel	135
3.2) Influence du régime de courant	136
3.3) Influence de l'épaisseur des couches minces	139
4) Etude approfondie du comportement électrochimique des couches minces préparées en configuration inclinée	143
4.1) Evolution de la morphologie au cours du cyclage	143
4.2) Etude des mécanismes liés à l'insertion/désinsertion du lithium au cours du cyclage	151
5) Protection de l'électrode par un dépôt de LiPON	172
6) Evaluation des performances d'une micropile Li/CuO	174
7) Intégration des couches minces de CuO dans une microbatterie au lithium	175
7.1) Elaboration du système tout solide	175
7.2) Etude du système CuO/LiPON/Li	176
8) Conclusion	179
Références	182

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence la forte influence des paramètres de dépôt sur la composition chimique, la morphologie et la structure des couches minces. A une concentration d'oxygène de 12 %, nous avons pu obtenir des couches minces de CuO stoechiométrique et présentant une bonne conductivité électronique. Ce chapitre vise maintenant à étudier de manière approfondie les performances électrochimiques de ces couches minces.

Dans un premier temps, l'influence des paramètres de dépôt tels que la température, la pression totale, la distance cible-substrat et la configuration de la cible est étudiée. Le comportement électrochimique des couches minces ayant permis l'obtention des résultats électrochimiques les plus intéressants est ensuite détaillé et confronté aux résultats de la littérature. L'étude des mécanismes d'insertion/désinsertion, menée *ex-situ*, par spectroscopie XPS et par des techniques de microscopie (MET, MEB), sur différentes couches minces au cours du cyclage, est ensuite présentée.

Enfin, ce chapitre s'achève avec les premiers résultats des caractérisations électrochimiques obtenus sur des microbatteries tout solide de type CuO/LiPON/Li.

1) Conditions des tests électrochimiques

1.1) Montage des piles boutons

Les caractérisations électrochimiques des dépôts ont été réalisées avec un électrolyte liquide et en pile bouton. L'électrolyte utilisé est constitué d'un sel de lithium (LiPF_6 , 1M) dissout dans un mélange de solvants organiques EC/PC/DMC en proportions volumiques 1 : 1 : 3. Cet électrolyte contient 2 % (massique) de carbonate de vinyle comme additif. Comme illustré sur la figure III-1, la pile-bouton comprend l'électrode positive, constituée de la couche mince déposée sur un substrat inox de 14 mm de diamètre, un non tissé en polypropylène (Viledon®, Freudenberg) servant de réserve d'électrolyte, un séparateur microporeux également en polypropylène de type Celgard®2400 (isolant électronique) ayant la propriété d'endiguer la pénétration de dendrites de lithium, l'électrode négative constituée d'un disque de lithium (grade batterie, Chemetall) de 15 mm de diamètre, une cale, un ressort et un joint polypropylène permettant d'assurer une bonne étanchéité. Le montage de la pile bouton s'effectue en boîte à gants et à l'aide d'une presse manuelle (Hohsen).

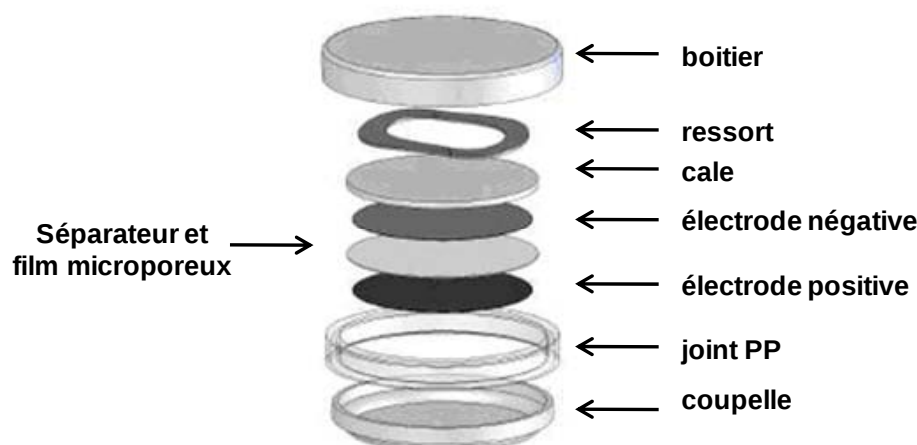


Figure : III-1 : Schéma en vue éclatée des divers éléments constituant une pile bouton.

1.2) Cyclage électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées sur un galvanostat-potentiostat VMP Biologic, les piles bouton étant placées en enceinte thermostatée à 25°C.

Lors d'un cyclage galvanostatique, un courant constant est appliqué lors de la décharge et lors de la charge tandis que le potentiel est enregistré au cours du temps. Dans notre cas, sauf mention contraire, le cyclage galvanostatique est réalisé avec un courant de 10 μA . La surface de chacune des électrodes positives étant de 1,5 cm^2 , cela correspond à une densité de courant de 6,6 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Mais des densités de courant plus faibles (1,6 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$, 3,3 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) ou plus élevées (16,6 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$, 33,3 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$, 66,6 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) ont également été utilisées. Une relaxation de 5 min est imposée à la fin de chaque charge et décharge. Les valeurs d'hystérésis (ou de polarisation) de potentiel indiquées dans ce manuscrit correspondent à la différence entre le potentiel correspondant à l'insertion de la moitié des ions Li^+ (réduction) et celui lu après la désinsertion de la moitié des ions Li^+ (oxydation), pour un cycle ou une étape électrochimique donnés.

Les cyclages voltamétriques consistent à imposer une variation linéaire de potentiel en fonction du temps et à enregistrer les variations de courant induites. Chaque pic de courant est caractéristique d'une réaction d'insertion du lithium (pic cathodique en décharge) ou d'une réaction de désinsertion du lithium (pic anodique en charge). Dans cette étude nous avons utilisé une vitesse de balayage lente de 5 $\mu\text{V/s}$.

La capacité représente la quantité d'électricité fournie et est donnée par la relation suivante :

$$Q = \int_0^t I . dt$$

où I , donné en ampère, est le courant traversant le système et t la durée en heure de la charge (pour le calcul de la capacité obtenue lors de la charge, Q_{charge}) ou de la décharge (pour le calcul de la capacité obtenue lors de la décharge, $Q_{décharge}$). Dans ce qui suit, le rendement coulombien, η , a été calculé à partir de la relation suivante :

$$\eta = \frac{Q_{charge}}{Q_{décharge}} \times 100$$

1.3) Cyclage galvanostatique d'une pile bouton témoin

Nous avons réalisé, comme préalable à l'étude électrochimique des couches minces de CuO, un cyclage galvanostatique du substrat inox seul (diamètre de 14 mm), en électrolyte liquide, avec une électrode négative de lithium (figure III-2).

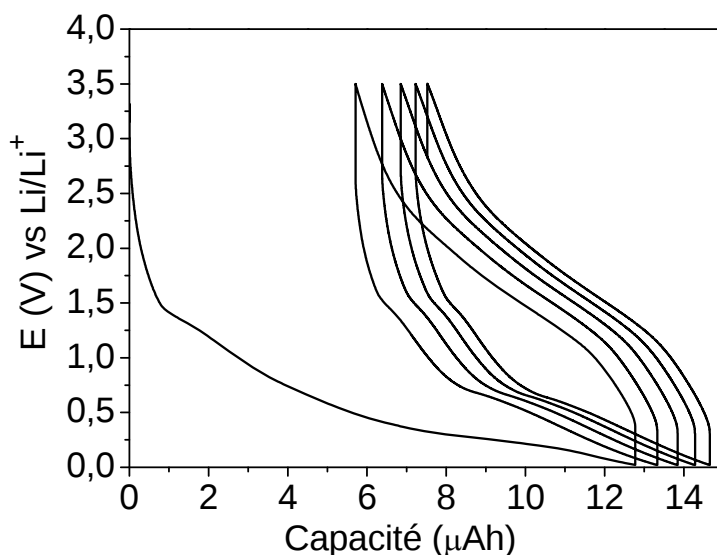


Figure III-2 : Allure des cinq premiers cycles galvanostatiques obtenus avec un système substrat inox/électrolyte liquide/Li et à une densité de courant de 6,6 $\mu A.cm^{-2}$.

Comme nous allons le voir par la suite, la comparaison de ces résultats, en particulier des capacités obtenues par les réactions de réduction et d'oxydation du substrat inox, avec celles obtenues lors du cyclage de couches minces de CuO, permet de vérifier que le comportement électrochimique observé correspond bien aux réactions d'insertion/désinsertion du lithium dans CuO. Par exemple, la capacité obtenue avec des couches minces de CuO de 500 nm d'épaisseur est au moins 30 fois plus élevée que celle obtenue avec le substrat inox seul. Dans ce cas, les réactions parasites (formation de SEI sur les parties inox du boîtier et sur le substrat inox,

réduction de Cr_2O_3) sont négligeables par rapport aux réactions d'insertion/désinsertion du lithium dans CuO, ce qui n'est plus le cas pour des électrodes de très faible épaisseur.

2) Influence des paramètres de dépôt sur le comportement électrochimique des couches minces

Dans cette partie est présentée l'influence des différents paramètres de dépôt, en particulier la température, la pression totale, la distance cible-substrat et la configuration de la cible sur le comportement électrochimique des couches minces préparées à une concentration d'oxygène de 12 %. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ces différents paramètres de dépôt permettent de moduler les propriétés structurales et morphologiques des couches minces de CuO.

En configuration parallèle, les couches minces préparées à 350°C présentent une meilleure cristallinité que celles préparées à TA (sans chauffage intentionnel des substrats lors du dépôt). L'augmentation de la pression totale et/ou de la distance cible-substrat induit une morphologie colonnaire moins dense et une orientation préférentielle plus prononcée.

L'utilisation d'une cible inclinée permet, grâce aux effets d'ombrages particuliers qui sont induits et à la mise en rotation du porte-substrat lors du dépôt, l'obtention de couches minces présentant une morphologie et une structure différentes. Celles-ci présentent une morphologie colonnaire moins dense et une texturation encore plus prononcée. Les couches minces préparées à 350°C sont mieux cristallisées que celles préparées à TA et ont une texture différente. L'augmentation de la pression totale induit également dans cette configuration des couches minces de moins en moins denses et le renforcement de l'orientation préférentielle.

2.1) Couches minces préparées en configuration horizontale

2.1.1) Influence de la température

Les couches minces préparées en configuration parallèle, à une distance cible-substrat de 8 cm et à une pression totale de 0,5 Pa ont été les premières à être caractérisées électrochimiquement. Les couches minces ont été préparées sans chauffer les substrats (TA) ou bien en les chauffant à 350°C lors du dépôt.

La figure III-3 présente l'évolution au cours du cyclage de la capacité volumique obtenue pour chacune de ces couches minces. Les trois premiers cycles correspondent aux capacités

obtenues par voltamétrie cyclique à une vitesse de balayage de $50 \mu\text{V/s}$ dans la gamme de potentiel $[3,5 \text{ V} - 0,8 \text{ V}]$ vs Li/Li^+ . Les cycles suivants ont été réalisés en mode galvanostatique à une densité de courant de $6,6 \mu\text{A.cm}^{-2}$ dans la même gamme de potentiel. Lors de la première décharge, environ deux ions lithium sont insérés par unité formulaire CuO , pour chacune de ces couches minces, ce qui conduit à une capacité volumique voisine de $370 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$. L'irréversibilité obtenue lors du premier cycle est importante puisque seuls $0,4$ ions Li^+ (couches minces préparées à TA) ou $0,5$ ions Li^+ (couches minces préparées à 350°C) sont désinsérés lors de l'oxydation. Nous observons également un comportement en cyclage différent pour ces deux couches minces avec une augmentation de la capacité plus importante dans le cas des couches préparées à 350°C .

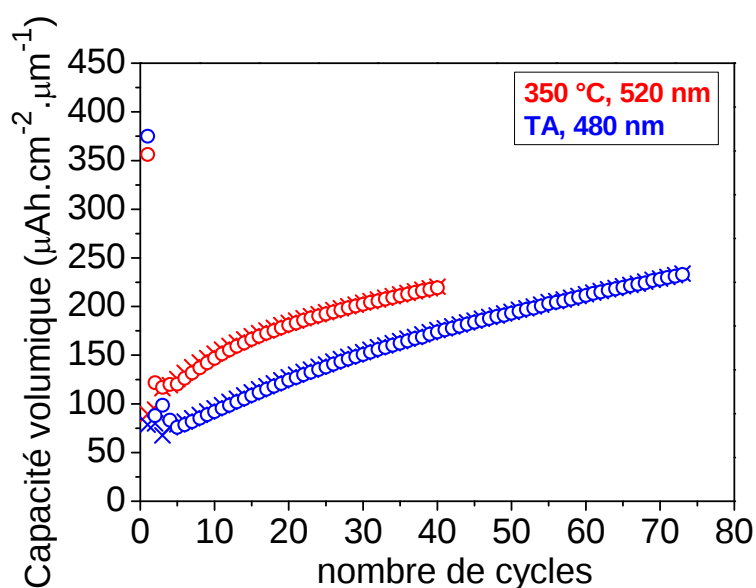


Figure III-3 : Evolution de la capacité volumique des couches minces préparées en configuration parallèle sous une pression totale de $0,5 \text{ Pa}$ à TA (en bleue) ou à 350°C (en rouge) en fonction du nombre de cycles. Les ronds correspondent aux capacités volumiques obtenues en décharge, les croix à celles obtenues en charge.

La figure III-4 présente les courbes de charge/décharge obtenues lors du cyclage galvanostatique. Les courbes sont similaires pour chacune des deux couches minces avec lors de la décharge un premier pseudo-plateau à environ $2,2 \text{ V}$ suivi d'un plateau plus marqué à environ $1,4 \text{ V}$ et d'un troisième plateau à environ $0,9 \text{ V}$. Lors de la charge, un seul plateau est visible à environ $2,7 \text{ V}$. Ce dernier devient de plus en plus marqué au cours du cyclage galvanostatique, ce qui traduit l'augmentation au cours des cycles du nombre d'ions lithium pouvant être désinsérés lors de la charge. L'augmentation de la capacité au cours du cyclage est donc liée à une amélioration des processus de désinsertion des ions Li^+ .

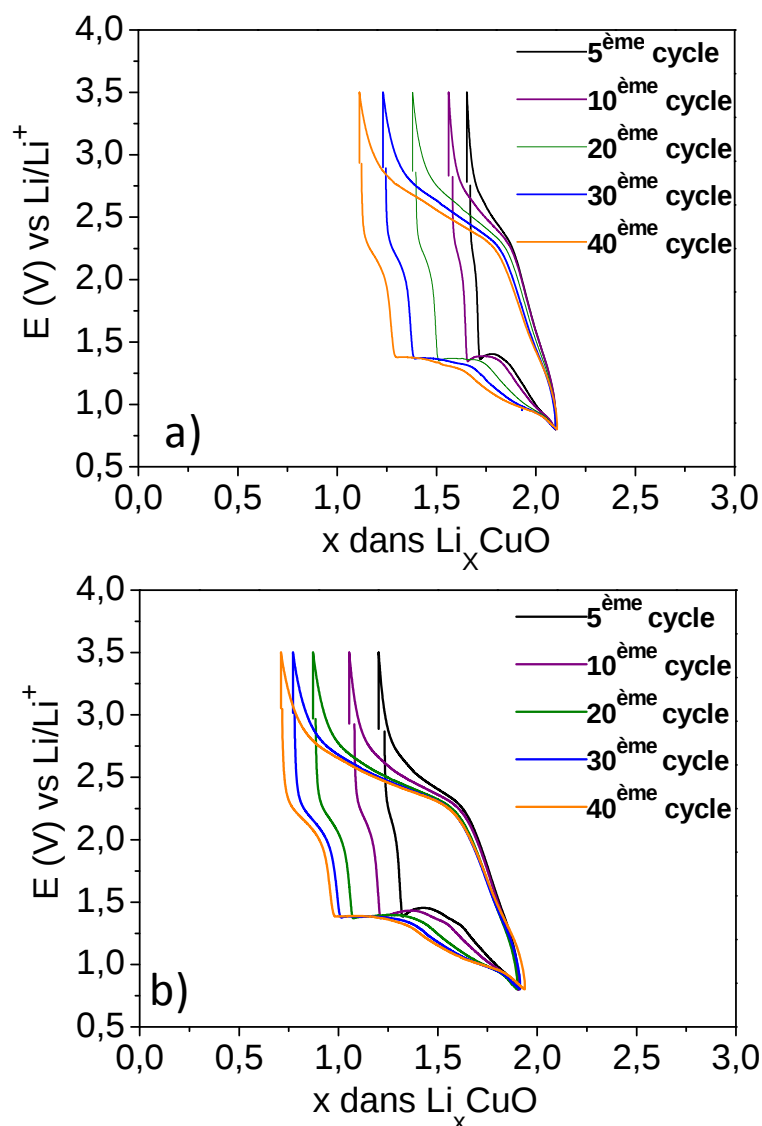


Figure III-4 : Courbes de cyclage galvanostatique des couches minces préparées en configuration parallèle sous une pression totale de 0,5 Pa et a) à TA ou b) à 350°C.

La figure III-5 montre les trois premiers cycles obtenus en voltamétrie sur ces couches minces à une vitesse de balayage de 50 $\mu\text{V/s}$. Les voltampérogrammes obtenus sont similaires, ce qui confirme que les processus électrochimiques mis en jeu sont identiques. La première réduction a lieu en une seule étape, à 0,9 V, alors que l'oxydation a lieu suivant trois étapes, à environ 1,4 V (léger épaulement) puis à 2,4 V et 2,7 V. Lors des deux cycles suivants, trois pics de réduction respectivement à 2,2 V, 1,2 V et 0,8 V sont présents, en accord avec les différents plateaux observés sur les courbes de charge/décharge obtenues en cyclage galvanostatique. Lors de l'oxydation, nous observons à nouveau les trois étapes mentionnées précédemment. Il faut noter que l'allure du voltampérogramme obtenu lors du premier cycle est différente de celle du second et du troisième cycle, ce qui indique que le composé obtenu à la fin du premier cycle n'est pas identique au composé de départ. Nous observons également, dans le cas des couches minces

préparées à 350°C, que l'intensité des pics d'oxydation situés à 2,4 V et 2,7 V augmentent lors du second et troisième cycle, ce qui signifie que le nombre d'ions Li^+ désinsérés augmente. De plus, comme le montre l'augmentation de l'intensité du pic de réduction situé à 1,2 V, davantage d'ions Li^+ sont insérés lors de la décharge suivante. Cette amélioration des mécanismes d'oxydation au cours du cyclage conduit donc à une augmentation de la capacité en cours de cyclage.

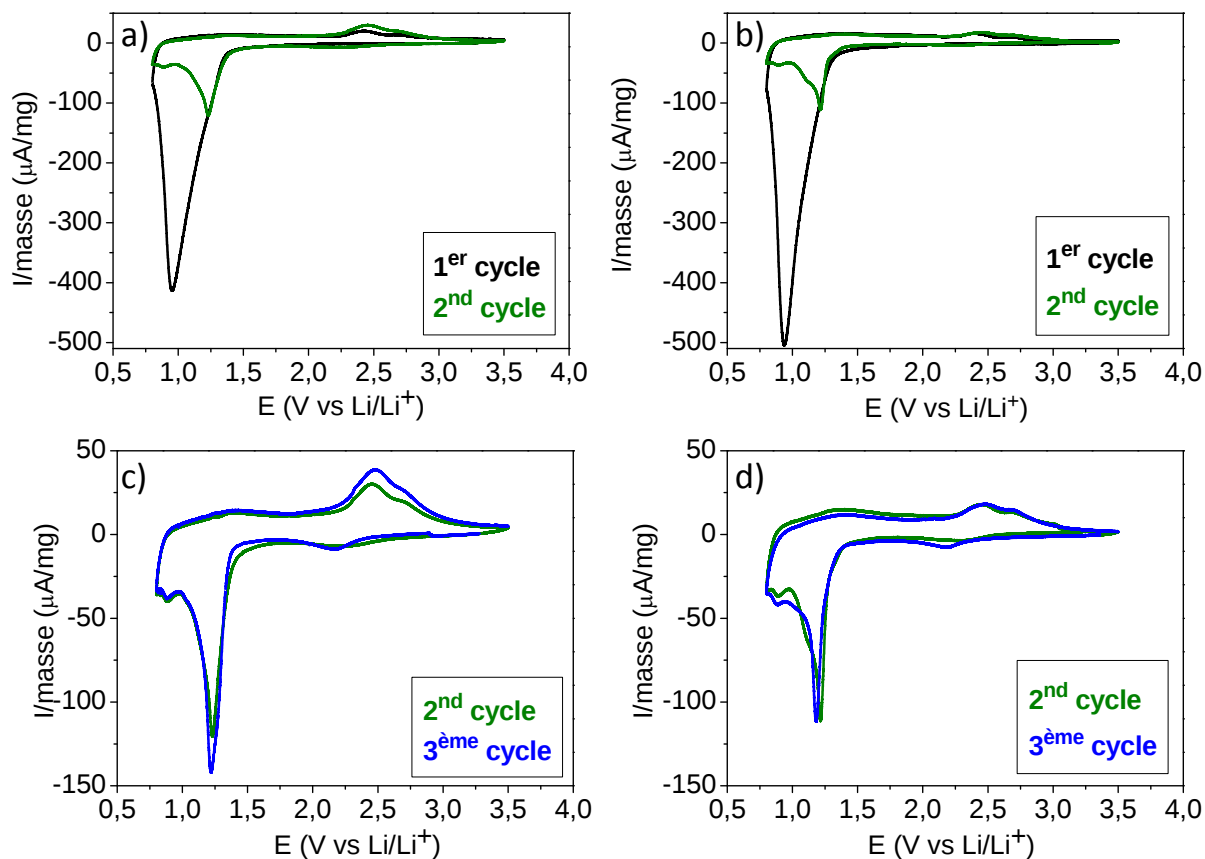


Figure III-5 : courbes de voltamétrie cyclique obtenues avec les couches minces préparées à 350°C (a et c) et celles préparées à TA (b et d).

Les couches minces préparées en configuration horizontale avec une distance cible-substrat de 8 cm, à une pression totale de 0,5 Pa et à TA ou à 350°C permettent d'obtenir lors de la première décharge une capacité volumique proche de la capacité théorique grâce à l'insertion de 2 ions Li^+/CuO . Néanmoins, l'irréversibilité lors de la charge est très importante. Cependant, nous observons de manière inattendue une augmentation de la capacité au cours du cyclage. Cette dernière est plus importante dans le cas des couches minces préparées à 350°C. Les courbes de charge/décharge obtenues en cyclage galvanostatique et les voltampérogrammes indiquent que cette augmentation de la capacité est due à une amélioration des processus de désinsertion du lithium lors de la charge. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, les couches minces préparées à 350°C

sont mieux cristallisées que celles préparées à TA. Ces premiers résultats suggèrent donc que les propriétés structurales des couches minces de CuO influent bien sur leur comportement électrochimique. Nous avons par la suite étudié l'influence des autres paramètres de dépôt, à savoir la pression totale et la distance cible-substrat, sur le comportement électrochimique des couches minces préparées en configuration parallèle à 350°C.

2.1.2) Influence de la pression totale

Les figures III-6a et III-6b présentent les courbes galvanostatiques obtenues pour les couches minces préparées à 350°C en configuration parallèle avec une distance cible-substrat de 8 cm et sous une pression totale de 0,5 Pa ou de 1 Pa. Ces deux couches minces permettent l'insertion d'environ deux ions Li^+/CuO lors de la première décharge. Nous observons également que l'allure de la première décharge est légèrement différente pour ces deux couches minces, avec la présence de deux plateaux respectivement à 1,35 V et 1,15 V pour les couches minces préparées à 1 Pa alors qu'un pseudo-plateau unique vers 1,2 V est observé pour les couches préparées à 0,5 Pa. L'irréversibilité de la réaction au cours du premier cycle est légèrement plus importante dans le cas des couches minces préparées à 0,5 Pa puisque seuls 0,4 ions Li^+ sont désinsérés contre 0,5 ions Li^+ désinsérés avec les couches minces préparées à 1 Pa. L'évolution de la capacité au cours du cyclage est similaire avec une augmentation de la capacité au cours du cyclage (figure III-6c), sur plus de 50 cycles. Néanmoins, nous pouvons remarquer sur les courbes de charge/décharge (figures III-6a et III-6b) que l'augmentation du nombre d'ions Li^+ désinsérés semble plus importante dans le cas des couches minces préparées à 1 Pa. Les capacités volumiques obtenues pour ces deux couches minces restent néanmoins très proches, due à une plus faible densité des couches minces préparées à 1Pa (figure III-6c).

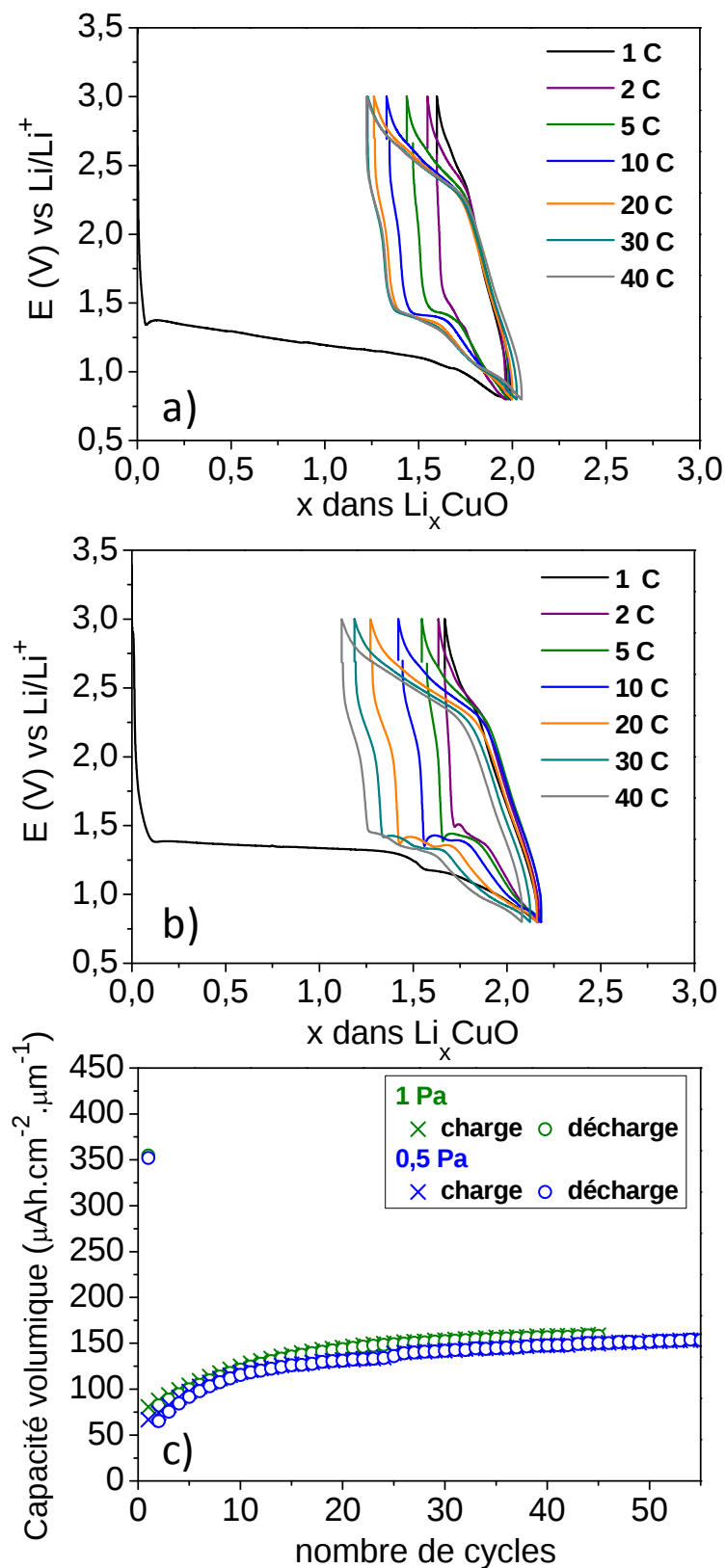


Figure III-6 : Courbes de cyclage galvanostatique obtenues avec les couches minces préparées à 350°C , en configuration parallèle avec une distance cible-substrat de 8 cm et sous une pression totale de a) 0,5 Pa (950 nm) et b) 1 Pa (500 nm). c) Evolution de la capacité volumique en fonction du nombre de cycles. Les ronds correspondent aux capacités volumiques obtenues en décharge, les croix à celles obtenues en charge.

2.1.3) Influence de la distance cible-substrat

La figure III-7 présente les courbes galvanostatiques obtenues pour les couches minces préparées sous une pression totale de 1 Pa, à 350°C et avec une distance cible-substrat de 8 cm ou 12 cm. Lors de la première décharge, environ deux ions lithium sont insérés par unité formulaire, à un potentiel de 0,8 V. Le nombre d'ions lithium désinsérés lors de la première charge varie de 0,5 ions Li^+ (couches minces préparées à une distance cible-substrat de 8 cm) à 0,7 ions Li^+ (couches minces préparées à une distance cible-substrat de 12 cm). La réversibilité de la réaction, dès le premier cycle, est donc meilleure dans le cas des couches minces préparées à une distance cible-substrat plus importante.

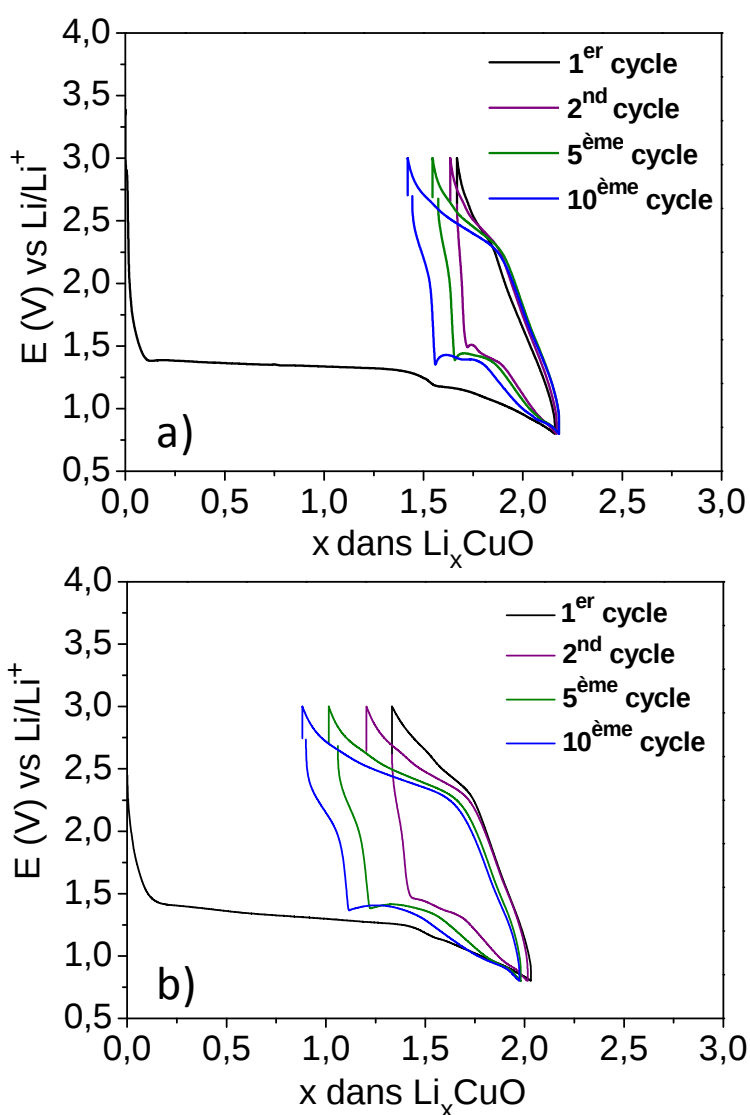


Figure III-7 : Courbes de cyclage galvanostatique obtenues avec les couches minces préparées en configuration parallèle à 350°C, à une pression totale de 1 Pa et avec une distance cible-substrat de a) 8 cm et b) 12 cm.

L'augmentation de la capacité au cours du cyclage est ensuite similaire pour ces deux couches minces avec une augmentation de la capacité d'environ 0,56 % par cycle (figure III-8).

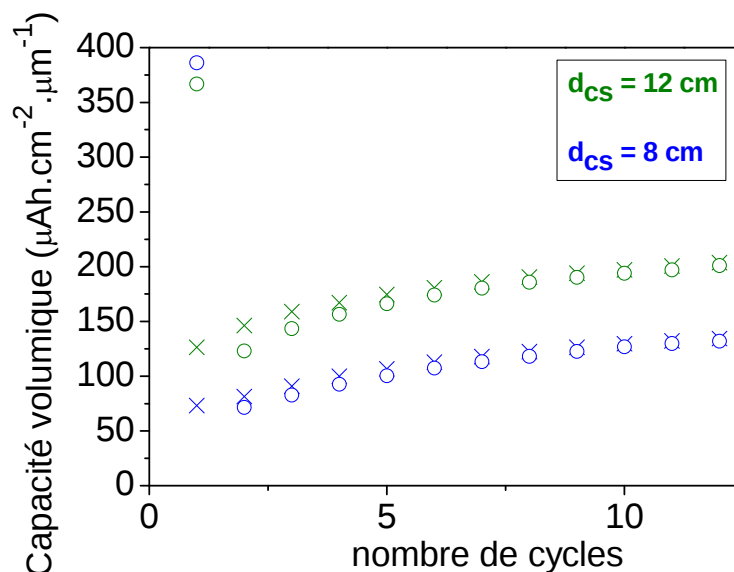


Figure III-8 : Evolution de la capacité volumique des couches minces préparées en configuration parallèle à 350°C, à une pression totale de 1 Pa et avec une distance cible-substrat de a) 8 cm et b) 12 cm. Les ronds correspondent aux capacités volumiques obtenues en décharge, les croix à celles obtenues en charge.

Les caractérisations électrochimiques menées sur les couches minces préparées en configuration horizontale montrent que lors de la décharge environ deux ions Li^+/CuO sont insérés. En revanche, l'irréversibilité de la réaction de conversion est importante puisque seulement 0,4 à 0,7 ions Li^+ peuvent être désinsérés lors de la première charge. De plus, pour chacune des couches minces étudiées, nous observons au cours du cyclage une augmentation de la capacité qui correspond à une amélioration des processus d'oxydation et ainsi à une augmentation du nombre d'ions Li^+ désinsérés. Cette augmentation de la capacité au cours du cyclage est plus importante dans le cas des couches minces préparées à 350°C, à une pression totale de 1 Pa et à une distance cible-substrat de 12 cm. De plus, l'irréversibilité de la réaction lors du premier cycle est plus faible pour ces couches minces. Ces premiers résultats montrent donc l'influence des paramètres de dépôt tels que la température, la pression totale et la distance cible-substrat sur les performances électrochimiques. En particulier, il semble que les processus de désinsertion des ions Li^+ , et ainsi la réversibilité de la réaction, soient améliorés dans le cas de couches minces présentant une forte orientation préférentielle et une morphologie colonnaire moins dense. Ces premières observations nous ont donc

incité à étudier le comportement électrochimique des couches minces préparées en configuration inclinée.

2.2) Couches minces préparées en configuration inclinée

2.2.1) Influence de la pression totale

2.2.1.1) Couches minces déposées sur un substrat chauffé à 350 °C

Dans le cas des couches minces déposées en configuration inclinée à 350°C sous différentes pressions totales, nous observons qu'environ 2 ions Li^+/CuO sont insérés lors de la première décharge (figure III-9). Le nombre d'ions lithium pouvant être désinsérés lors de la première charge est plus important pour les couches minces ayant été préparées à une pression totale élevée, c'est-à-dire les moins denses, avec un rendement coulombien lors du premier cycle d'environ 58 % pour les couches minces préparées à 1,5 Pa contre 35 % dans le cas des couches minces préparées à 0,5 Pa (figure III-9). Nous remarquons également que la capacité de ces couches minces augmente au cours du cyclage, ce qui est directement lié à l'augmentation du nombre d'ions lithium désinsérés. Dans le cas des couches minces préparées à 1 Pa ou 1,5 Pa, cette augmentation de capacité se produit pendant les 20 premiers cycles et est suivie d'une diminution progressive (environ 1,4 % de perte de capacité par cycle) (figure III-10). Dans le cas des couches minces préparées à 0,5 Pa, nous observons une augmentation très rapide de la capacité due à une amélioration des processus d'oxydation. Ceci conduit à une augmentation progressive de la capacité au cours du cyclage et permet l'obtention d'un nombre important d'ions Li^+ insérés réversiblement (1,6 ions Li^+ réversibles au 40^{ème} cycle). Enfin l'allure de la première décharge est dans les trois cas différente de celle des cycles suivants. En effet, nous observons deux plateaux à environ 1,3 V et 1,1 V tandis que lors des cycles suivants, trois plateaux, respectivement à 2,2 V, 1,4 V et 1,0 V peuvent être observés lors de la décharge.

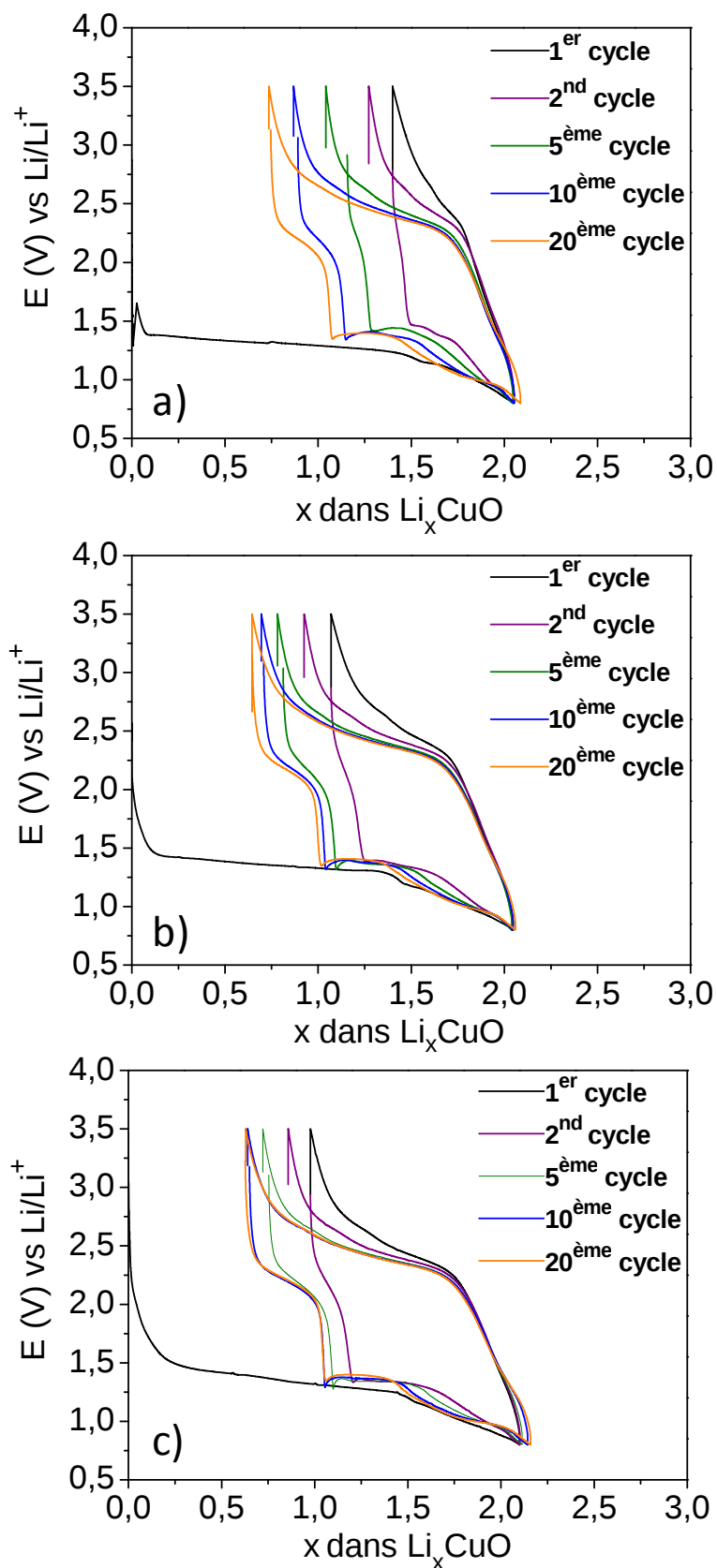


Figure III-9 : Courbes de cyclage galvanostatique obtenues avec les couches minces préparées à 350°C en configuration inclinée, à une pression totale de a) 0,5 Pa, b) 1 Pa et c) 1,5 Pa.

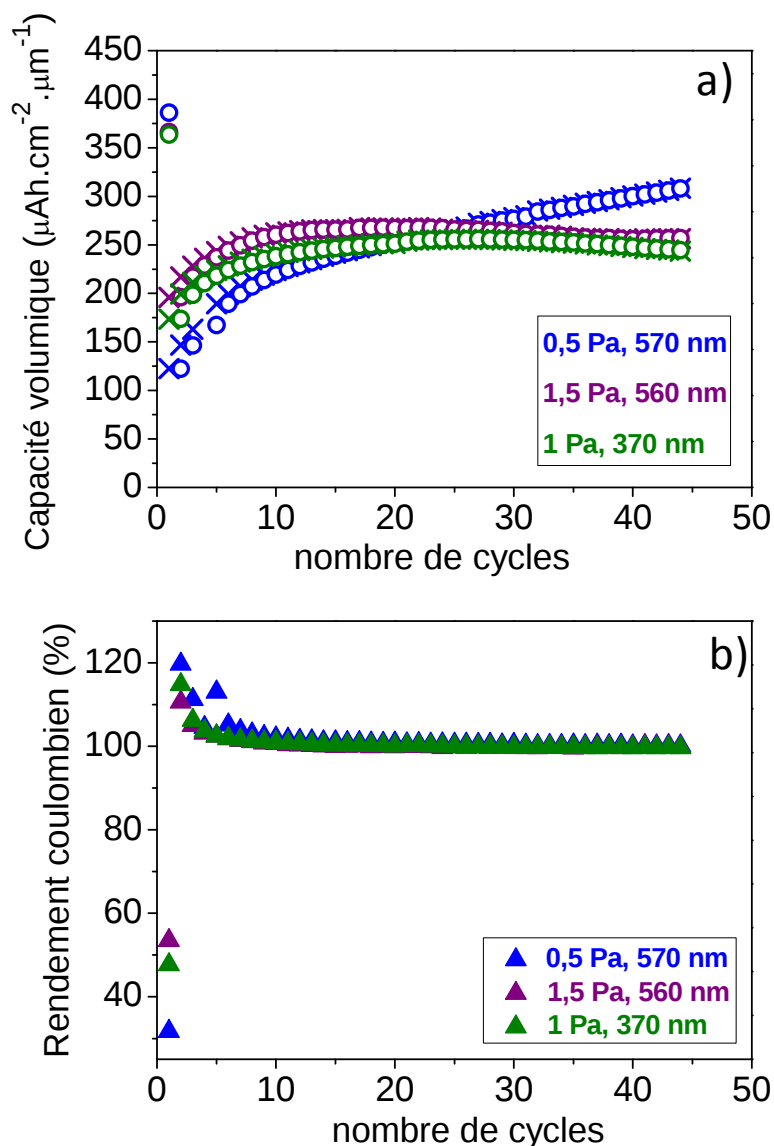


Figure III-10 : a) Evolution de la capacité volumique au cours du cyclage (les ronds correspondent aux capacités volumiques obtenues en décharge, les croix à celles obtenues en charge) et b) rendement coulombien correspondant obtenus lors du cyclage galvanostatique des couches minces préparées à 350°C en configuration inclinée, à une pression totale de 0,5 Pa, 1 Pa et 1,5 Pa.

2.2.1.2) Couches minces déposées sur un substrat non chauffé

Dans le cas des couches minces préparées à TA en configuration inclinée, on observe également, comme précédemment, que la réversibilité de la réaction au 1^{er} cycle est meilleure dans le cas des couches minces les moins denses (figure III-11 et III-12). Ainsi, pour les couches minces préparées à 1,5 Pa, 2 ions Li^+/CuO sont insérés lors de la première décharge et 1,6 ions Li^+ sont désinsérés lors de la première charge, ce qui conduit à une capacité irréversible de $68 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}^{-1}$ (0,4 ions Li^+) et à l'obtention du meilleur rendement coulombien

pour le 1^{er} cycle (figure III-11). Nous observons également que la capacité des couches les moins denses, préparées sous une pression totale de 1,5 Pa, diminue au cours du cyclage, et ce dès le premier cycle, tandis que cette diminution de capacité se produit à partir du 10^{ème} cycle pour celles préparées à une pression totale de 1 Pa. En ce qui concerne les couches minces préparées à 0,5 Pa, la capacité augmente très rapidement durant les 10 premiers cycles puis de façon progressive au cours des cycles suivants (figure III-11), ce qui conduit au 25^{ème} cycle à l'insertion réversible de 1,7 ions Li⁺.

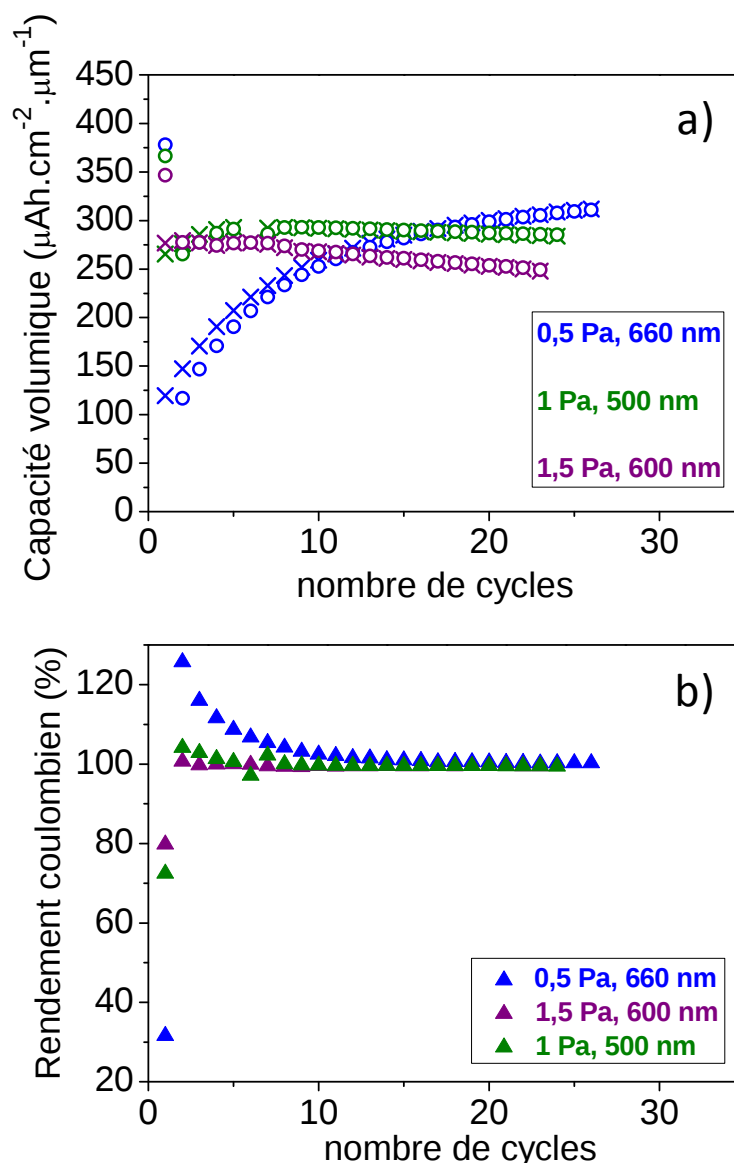


Figure III-11 : a) Evolution de la capacité volumique au cours du cyclage (les ronds correspondent aux capacités volumiques obtenues en décharge, les croix à celles obtenues en charge) et b) rendement coulombien correspondant obtenus lors du cyclage galvanostatique des couches minces préparées à TA en configuration inclinée, à une pression totale de 0,5 Pa, 1 Pa et 1,5 Pa.

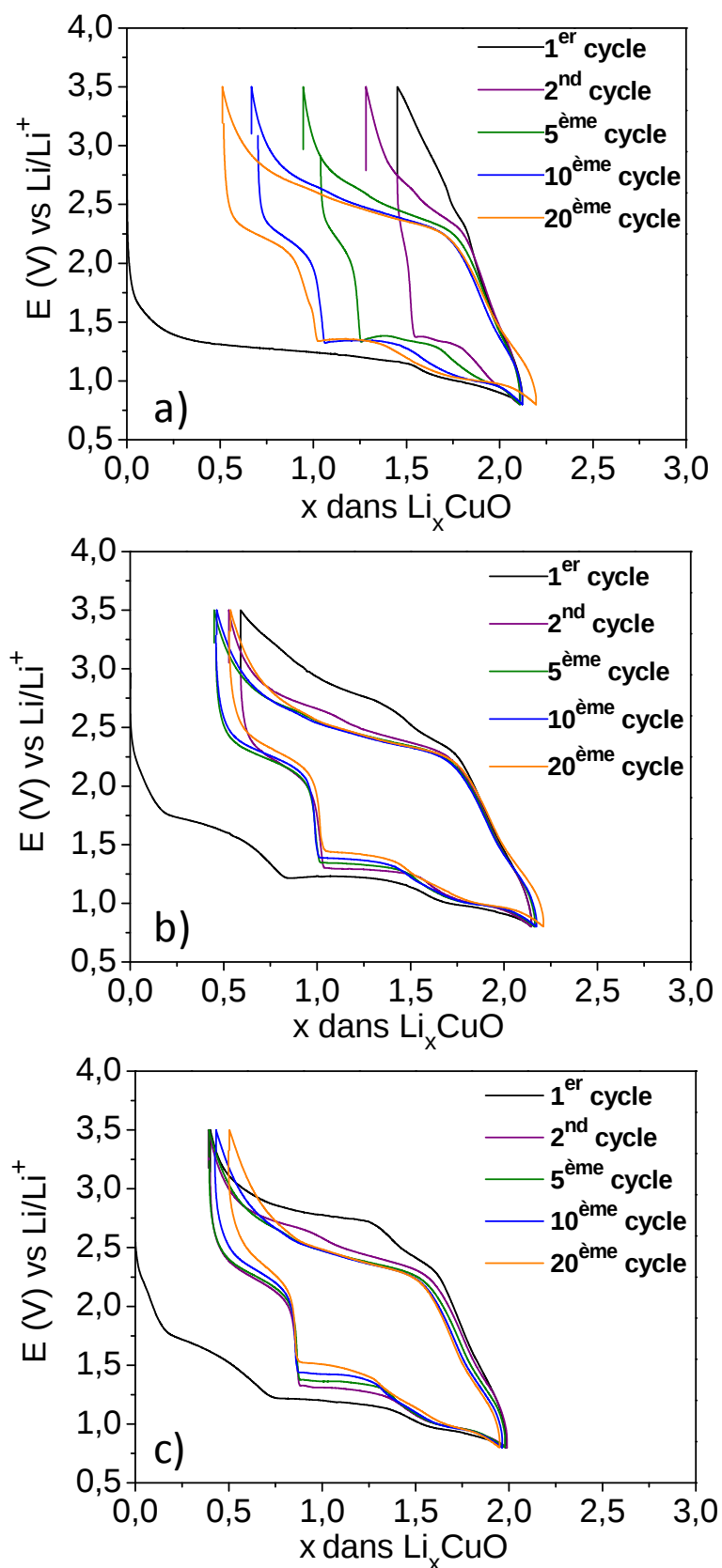


Figure III-12: Courbes de cyclage galvanostatique obtenues avec les couches minces préparées à TA en configuration inclinée, à une pression totale de a) 0,5 Pa, b) 1 Pa et c) 1,5 Pa.

Nous pouvons aussi remarquer des différences en ce qui concerne l'allure des courbes de charge/décharge obtenues avec ces couches minces (figure III-12). En particulier, l'allure de la courbe de première décharge obtenue avec les couches minces préparées à 0,5 Pa est différente et rappelle celle obtenue avec les couches minces préparées à 350°C. En effet, nous observons seulement deux plateaux situés respectivement à environ 1,3 V et à 1 V. Le premier pseudo-plateau vers 2,0 V et le plateau à environ 1,6 V qui apparaissent sur les courbes de première décharge des couches minces préparées à TA sous une pression totale de 1 Pa ou de 1,5 Pa ne sont pas présents. Pour ces couches minces, nous observons également que l'allure des courbes de décharge des $n^{\text{ièmes}}$ cycles est différente de celle de la première décharge. Lors de l'oxydation, nous observons trois plateaux, respectivement à 1,4-1,5 V, 2,4 V et 2,7 V. L'amélioration de la réaction de conversion, au premier cycle, semble liée à l'étape électrochimique ayant lieu vers 2,7 V (présence plus marquée du plateau à 2,7 V pour les couches minces préparées à 1,5 Pa).

2.2.2) Influence de la température

La figure III-13 illustre le comportement en cyclage des couches minces déposées en configuration inclinée sous une pression totale de 1,5 Pa en fonction de la température à laquelle a eu lieu le dépôt (TA ou 350°C). Comme nous l'avons vu précédemment, deux ions Li^+/CuO sont insérés dans chacune de ces couches minces lors de la première décharge et une capacité volumique voisine de $350 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ est obtenue. L'irréversibilité lors de la charge est plus importante dans le cas des couches minces préparées à 350°C puisque 1,0 ion Li^+ est désinséré contre 1,58 ions Li^+ pour les couches minces préparées à TA. Cette irréversibilité importante témoigne de la difficulté de la réaction d'oxydation et de désinsertion des ions Li^+ et peut s'expliquer par une forte limitation cinétique, attribuable à une moins bonne diffusion des ions Li^+ et/ou O^{2-} et éventuellement par une moins bonne conduction électronique dans le matériau à l'état déchargé. En revanche, la capacité augmente durant les 20 premiers cycles jusqu'à atteindre une valeur maximale de $262 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ (couches minces préparées à 350°C) correspondant à 1,5 ions Li^+ réversibles. Dans le cas des couches minces préparées à TA, on observe une diminution progressive de la capacité en cours de cyclage (environ 0,45% de perte de capacité par cycle sur les 20 premiers cycles).

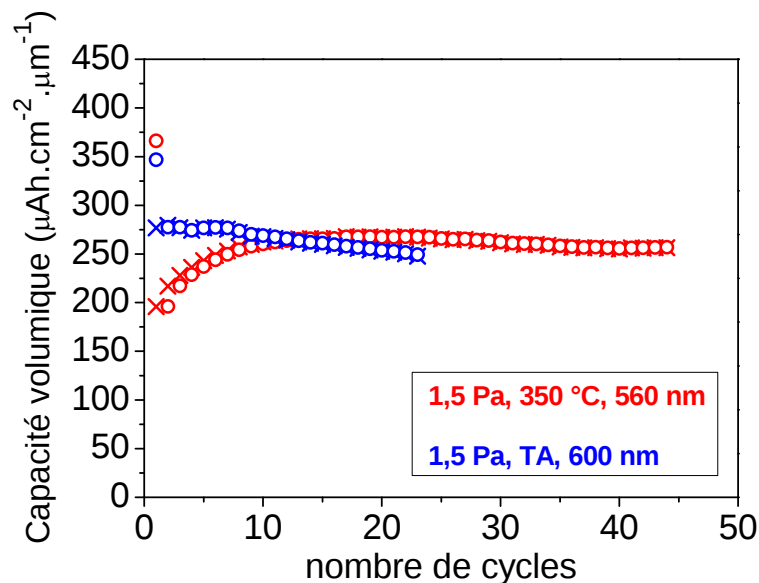


Figure III-13 : Evolution de la capacité volumique en cours de cyclage galvanostatique (à une densité de courant de $6,6 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) des couches minces préparées en configuration inclinée à une pression totale de $1,5 \text{ Pa}$ et à TA (en bleue) ou à 350°C (en rouge). Les ronds correspondent aux capacités volumiques obtenues en décharge, les croix à celles obtenues en charge.

La figure III-14 montre les courbes galvanostatiques obtenues à $6,6 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ pour les couches minces préparées à TA et à 350°C . L'allure de la première décharge est différente avec un seul plateau marqué à $1,3 \text{ V}$ environ pour les couches minces préparées à 350°C alors que quatre plateaux sont visibles pour les couches minces préparées à TA : deux pseudo-plateaux à $2,2 \text{ V}$ et $1,6 \text{ V}$, suivis d'un plateau plus marqué à $1,2 \text{ V}$ et d'un quatrième à $0,9 \text{ V}$. De plus, une meilleure réversibilité est obtenue avec les couches minces préparées à TA , ce qui montre que lorsque quatre plateaux sont présents sur la courbe de première décharge, alors la réversibilité de la réaction est d'emblée plus importante. L'allure de la 1^{ère} charge est également différente avec un plateau bien visible à $2,7 \text{ V}$ et une polarisation plus importante de $1,5 \text{ V}$ pour les couches minces préparées à TA alors que celle-ci est de $1,1 \text{ V}$ pour les couches minces préparées à 350°C . Lors des cycles suivants, les courbes de charge/décharge sont quasi-similaires pour ces deux couches minces. Nous pouvons remarquer que la valeur du potentiel du plateau de réduction, d'environ $1,2 \text{ V}$, augmente en cours de cyclage pour les couches minces préparées à TA , ce qui conduit à une diminution progressive de la valeur d'hystérésis (cette dernière est de $1,2 \text{ V}$ au second cycle alors qu'elle est de $1,5 \text{ V}$ au 1^{er} cycle). Dans le cas des couches minces préparées à 350°C , l'augmentation de la capacité en cours de cyclage est corrélée lors de la charge à l'existence d'un plateau de mieux en mieux défini à environ $2,4 \text{ V}$.

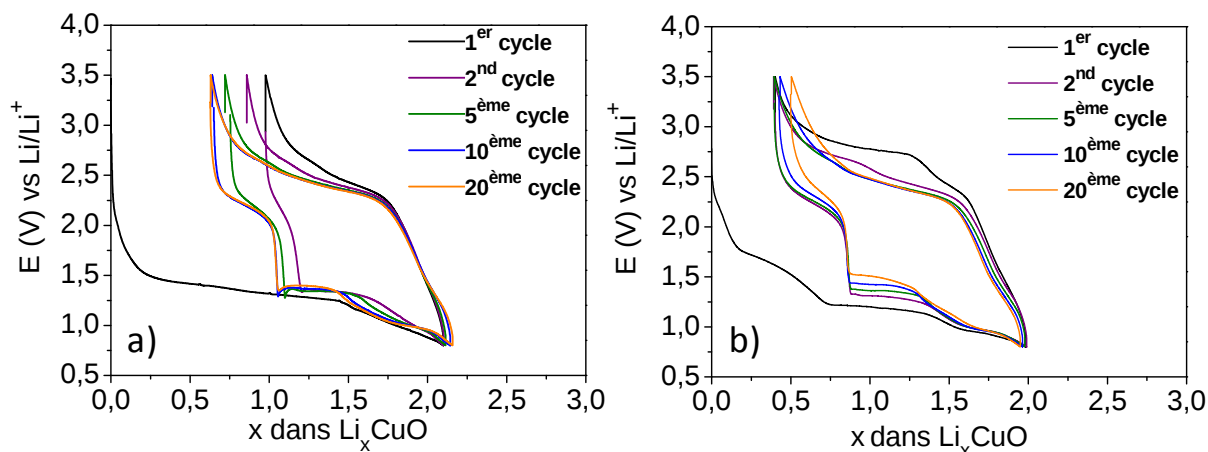


Figure III-14 : Courbes galvanostatiques obtenues avec les couches minces préparées en configuration inclinée à une pression totale de 1,5 Pa et à a) 350°C ou b) TA.

Les voltampérogrammes des 5 premiers cycles obtenus pour ces couches minces (figure III-15) montrent la présence de trois pics de réduction (respectivement à 1,6 V, 1,1 V et 0,9 V au premier cycle) et de trois pics d'oxydation (respectivement à 1,1 V, 2,4 V et 2,7 V). Lors des $n^{\text{ièmes}}$ cycles suivants, le premier pic de réduction est à 2,1 V au lieu de 1,6 V. Ces voltampérogrammes justifient notre choix d'effectuer la plupart de nos cyclages électrochimiques dans la fenêtre de potentiel [0,8 V – 3,5 V]. Ils sont aussi en accord avec les résultats obtenus par cyclage galvanostatique :

- l'allure des deux voltampérogrammes est similaire, ce qui confirme que les processus d'oxydo-réduction mis en jeu sont identiques,
- l'hystérésis obtenue à partir du second cycle (en particulier pour les couches préparées à TA) est plus faible que celle observée lors du premier cycle,
- pour chacune de ces deux couches minces, l'allure du premier cycle est différente de celle des cycles suivants ; ce qui signifie que le matériau obtenu à la fin de la première charge est différent du matériau de départ, que ce soit en termes de nature chimique, de morphologie et/ou de structure,
- l'amélioration de la capacité en cours de cyclage pour les couches minces préparées à 350°C s'explique par l'amélioration des processus d'oxydation comme le montre l'augmentation progressive de l'intensité du pic d'oxydation situé à 2,4 V.

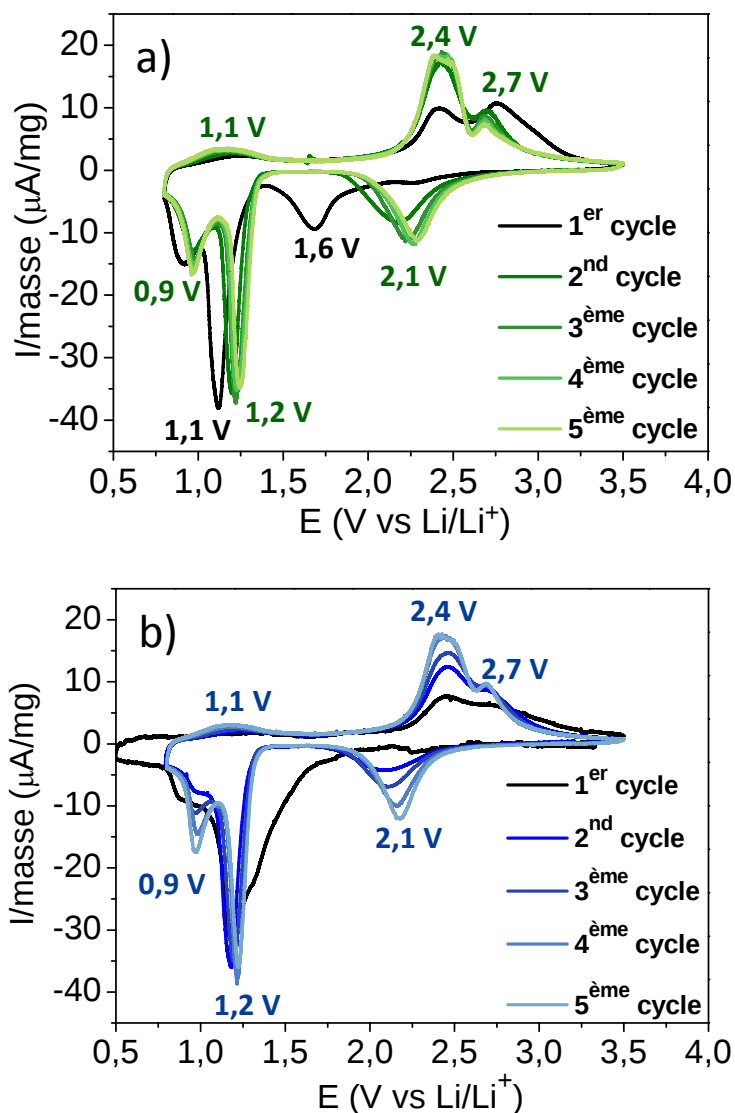


Figure III-15 : Courbes de voltamétrie cyclique obtenues à une vitesse de balayage de $5 \mu\text{V/s}$ avec les couches préparées en configuration inclinée à une pression totale de $1,5 \text{ Pa}$ et a) à TA et b) à 350°C .

Par ailleurs, le voltampérogramme des couches minces préparées à 350°C (figure III-15b) montre lors de la première décharge un premier pic vers $1,3 \text{ V}$, confondu avec un second pic à $1,1 \text{ V}$ et un troisième à $0,9 \text{ V}$. De plus, sur les courbes galvanostatiques de ces couches minces, nous observons uniquement deux plateaux lors de la première décharge, respectivement à environ $1,3 \text{ V}$ et $1,1 \text{ V}$. Ceci suggère que les limitations cinétiques sont plus importantes pour ces couches minces, à cause d'un transfert de charge et/ou de masse plus lents.

Les différents résultats électrochimiques obtenus avec les couches minces préparées en configuration inclinée montrent la forte influence à la fois de la pression totale et de la température auxquelles celles-ci ont été préparées sur leurs performances électrochimiques. Ces résultats confirment qu'une morphologie colonnaire moins dense

contribue à diminuer fortement l'irréversibilité observée au cours du premier cycle. En revanche, il apparaît que la tenue au cyclage de couches minces légèrement plus denses (préparées à une pression totale de 0,5 Pa, aussi bien à TA qu'à 350°C) et présentant une forte irréversibilité lors du premier cycle, s'améliore notablement au cours des cycles ; il est ainsi possible d'insérer réversiblement au moins 1,6 ions Li^+ après plusieurs dizaines de cycles.

2.3) Conclusion

L'étude électrochimique de ces différentes couches minces met en évidence qu'il est possible d'atteindre lors de la première décharge, et dans toutes les conditions de dépôt de couches de CuO stœchiométrique, une capacité volumique très proche de la valeur théorique grâce à l'insertion de 2 ions Li^+/CuO . Cependant, différents types de comportement électrochimique ont été observés. Il apparaît ainsi que les performances électrochimiques de ces couches minces peuvent être décrites suivant les différents critères suivants :

- la réversibilité de la réaction au cours du premier cycle,
- la tenue au cyclage,
- la valeur d'hystérésis observée,
- et comme nous le verrons par la suite (partie 3.3.2), le maintien de bonnes performances électrochimiques sous de plus forts régimes de courants.

En termes de réversibilité au premier cycle, il apparaît que celle-ci dépend très fortement de la morphologie et de la structure initiale des couches minces. En effet, les meilleurs résultats ont été obtenus avec les couches minces présentant une morphologie colonnaire peu dense et des effets de texturation prononcés ; il s'agit des couches minces préparées à TA en configuration inclinée et sous une pression totale de 1 Pa ou 1,5 Pa. Ce sont également avec ces couches minces que nous observons une courbe de première décharge présentant quatre plateaux. Néanmoins, nous observons également avec ce type de couche mince une diminution progressive de la capacité au cours du cyclage.

En revanche, une très bonne tenue au cyclage, avec une augmentation de la capacité au cours du cyclage, est observée avec les couches minces préparées à 350°C, quelles que soient les autres conditions de dépôt, mais aussi avec les couches minces préparées à TA et à une pression totale de 0,5 Pa. Ces couches minces présentent globalement une morphologie légèrement plus dense et une texture différente. La courbe de première décharge présente un premier plateau à environ 1,3 V, correspondant à l'insertion d'un grand nombre d'ions Li^+ et un second à environ 1,1 V.

L'irréversibilité observée avec ces couches minces est plus importante. Il semble donc que la réversibilité de la réaction, au premier cycle, est liée à l'allure de la courbe de première décharge, la meilleure réversibilité étant obtenue avec les couches minces pour lesquelles quatre plateaux sont présents. En ce qui concerne l'augmentation de la capacité observée avec certaines couches minces, il est possible que leurs propriétés chimiques, morphologiques et/ou structurales évoluent au cours du cyclage, et deviennent de plus en plus favorables aux processus d'insertion et de désinsertion du lithium.

Les voltampérogrammes obtenus pour les couches minces préparées en configuration inclinée, sous une pression totale de 1,5 Pa, à TA ou à 350°C, montrent que les processus d'oxydo-réduction mis en jeu sont identiques et que le produit obtenu à la fin de la 1^{ère} charge n'est pas identique au matériau de départ. Le voltampérogramme des couches minces préparées à 350°C, comparé à l'allure des courbes galvanostatiques, suggère l'existence pour ces couches minces de limitations cinétiques plus importantes que pour les couches préparées à TA. De plus, nous observons une diminution de l'hystérésis au cours du cyclage, uniquement pour les couches minces préparées à TA. Ces premiers résultats électrochimiques nous ont amené par la suite à nous intéresser plus particulièrement aux couches minces présentant une faible irréversibilité au premier cycle et une diminution de l'hystérésis au cours du cyclage, et à celles ayant, malgré une moins bonne réversibilité de la réaction au cours du premier cycle, une bonne tenue au cyclage. Nous allons ainsi présenter dans ce qui suit une étude électrochimique plus détaillée des couches minces préparées en configuration inclinée, sous une pression totale de 1 Pa ou 1,5 Pa, et à TA ou à 350°C.

3) Etude du comportement en cyclage

3.1) Influence des bornes de potentiel

Cette étude a été réalisée avec les couches minces préparées en configuration inclinée à TA sous une pression totale de 1 Pa. La figure III-16 regroupe les courbes de charge/décharge obtenues pour ces couches minces cyclées à $6,6 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$ avec trois fenêtres de potentiel différentes, ainsi que l'évolution au cours du cyclage des capacités volumiques correspondantes. Comme attendu, les capacités volumiques les plus élevées sont obtenues sur la plus large fenêtre de potentiel [0,02 V - 3,5 V] *vs* Li^+/Li , soit $425 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ (ce qui correspond à l'insertion de 2,5 ions Li^+/CuO). Poizot et *al.* ont obtenu l'insertion de 2,7 ions Li^+ dans CuO massif lors d'une décharge jusqu'à 0,02 V et à un régime de courant C/5 et ont pu identifier par microscopie électronique en transmission la présence d'une couche importante de SEI [1]. Dans notre cas, les 0,5 ions Li^+ insérés supplémentaires correspondent à une capacité d'environ 56 μAh . Lors de la décharge jusqu'à 0,02 V d'un substrat inox témoin (sans dépôt de CuO), la capacité obtenue est de 12 μAh . L'insertion de plus de deux ions Li^+ lors d'une décharge jusqu'à 0,02 V pourrait donc être liée pour une part minoritaire à la formation de la SEI et pour la plus large part à un processus intrinsèque au matériau (vraisemblablement un phénomène d'accumulation de charges). Lors de la charge, 1,8 ions Li^+ sont désinsérés, ce qui équivaut à une irréversibilité de 0,7 ions Li^+ . De plus, nous observons une augmentation continue de la capacité en cours de cyclage sur cette fenêtre de potentiel.

Pour les fenêtres de potentiel plus réduites, la capacité passe par un maximum après 7-8 cycles puis décroît lentement au cours des cycles suivants. Nous observons une irréversibilité plus importante lors du premier cycle pour la fenêtre de potentiel [0,8 V - 3,0 V]. Ceci s'explique par le fait que les processus d'oxydation (et de désinsertion du lithium) sont encore en cours à 3,0 V et qu'il est nécessaire d'atteindre lors de la charge un potentiel de 3,5 V pour achever ces mécanismes (en accord avec les données de voltamétrie cyclique).

Cette étude confirme aussi que la fenêtre de potentiel [0,8 V – 3,5 V] est adaptée pour réaliser nos cyclages électrochimiques.

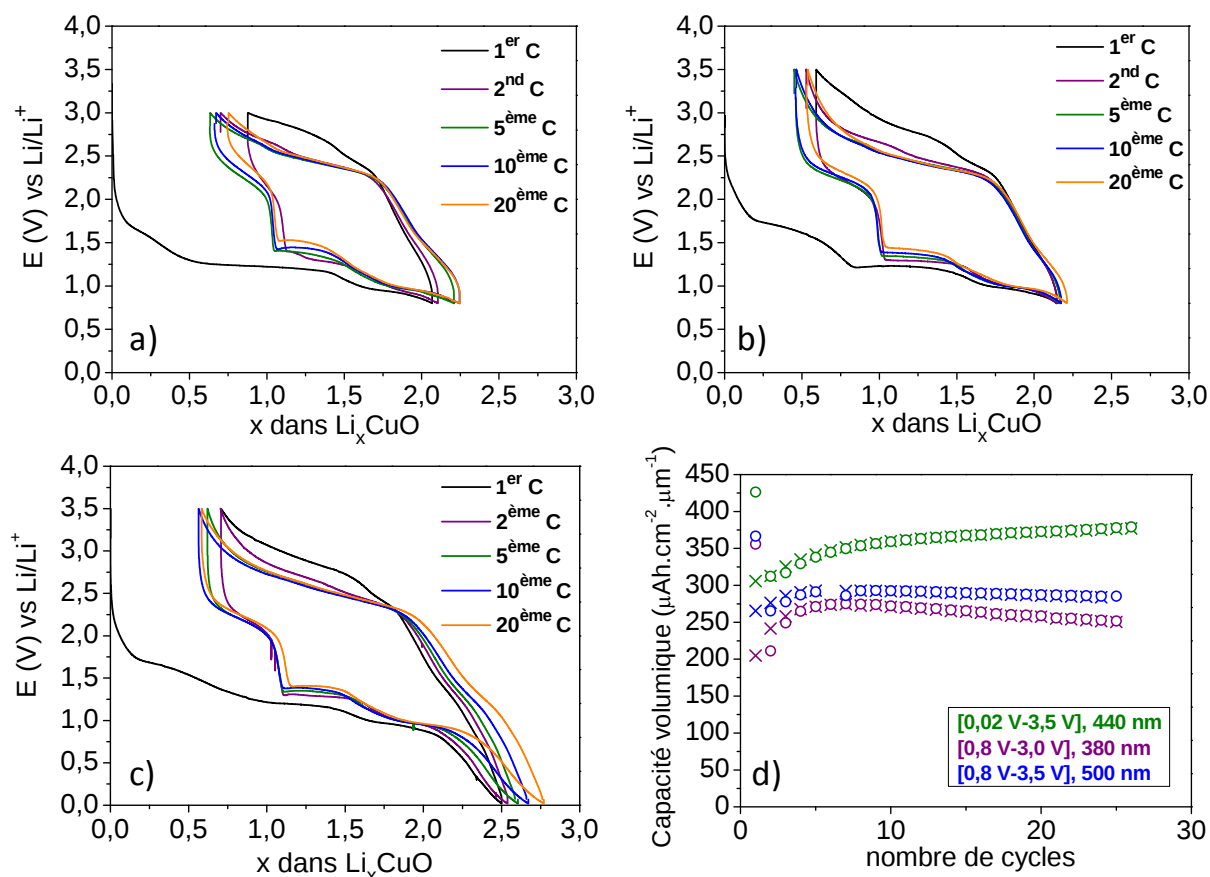


Figure III-16 : courbes galvanostatiques des couches minces préparées à TA en configuration inclinée (sous une pression totale de 1 Pa) et cyclées avec les fenêtres de potentiel a) [0,8 V - 3,0 V], b) [0,8 V - 3,5 V] et c) [0,02 V - 3,5 V] à un courant de $6,6 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ et d) évolution de la capacité en cours de cyclage obtenue avec chacune de ces trois fenêtres de potentiel (les ronds correspondent aux capacités volumiques obtenues en décharge, les croix à celles obtenues en charge).

3.2) Influence du régime de courant

La figure III-17 montre les courbes de charge/décharge et l'évolution de la capacité obtenues avec les couches minces préparées à TA en configuration inclinée (sous une pression totale de 1,5 Pa) et cyclées à deux régimes de courant, respectivement à C/25 ($6,6 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) et C/100 ($1,6 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$). La valeur d'hystérésis à bas régime de courant est plus faible que celle obtenue à C/25. Elle est de 1,4 V lors du premier cycle (au lieu de 1,5 V dans le cas d'un régime de courant C/25) puis d'environ 1,0 V lors des cycles suivants (au lieu de 1,1 V pour un régime de courant C/25). Ceci confirme que les paramètres cinétiques (transfert de masse et/ou de charge) contribuent minoritairement au phénomène d'hystérésis observé et que celui-ci est majoritairement intrinsèque au mécanisme de conversion et au matériau étudié [2]. L'évolution de la capacité au cours du cyclage montre également que la réversibilité de la réaction est favorisée à

bas régime de courant avec une capacité réversible de $292 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ (1,7 ions Li^+ réversibles) à un régime de C/100 au lieu de $275 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ (1,6 ions Li^+ réversibles) à un régime de C/25 au 1^{er} cycle.

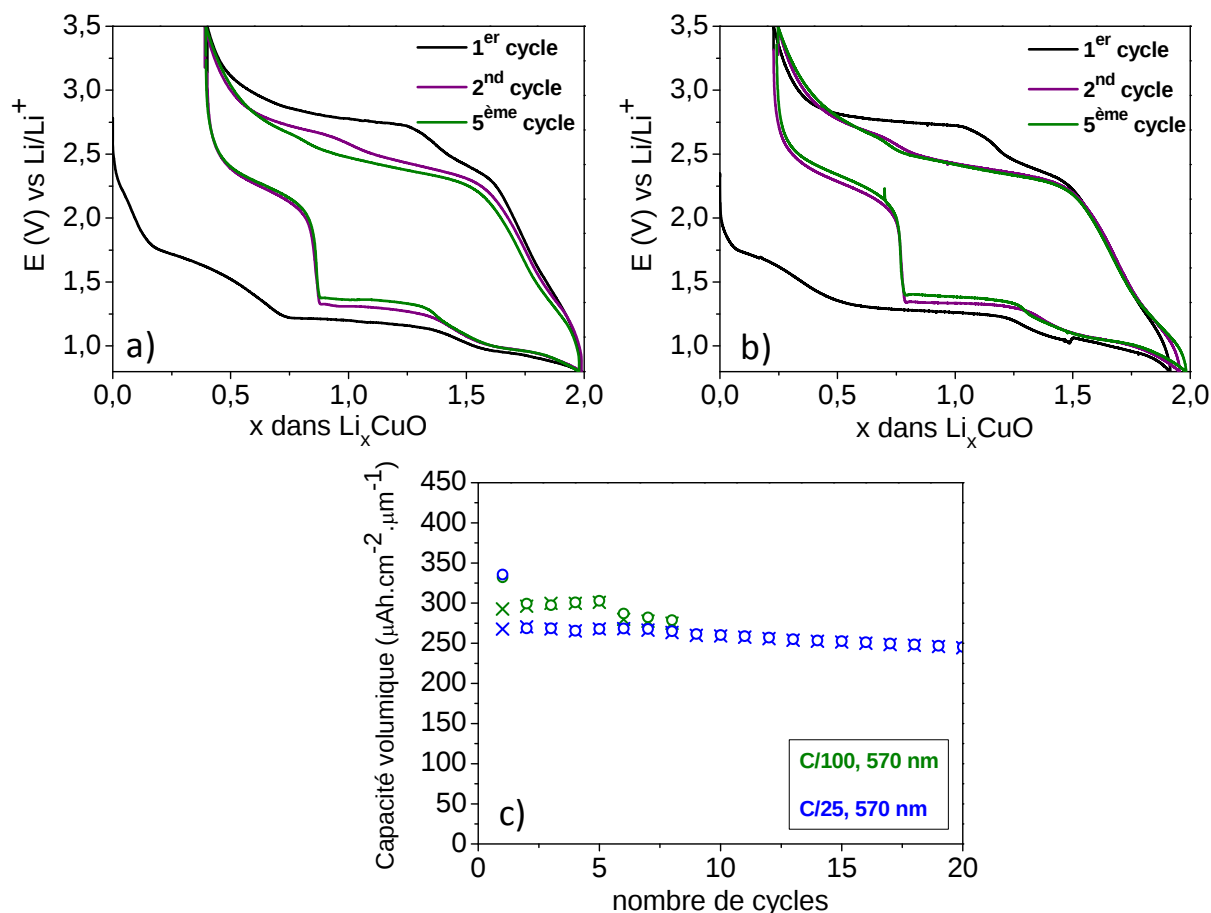


Figure III-17 : courbes galvanostatiques des couches minces de 570 nm d'épaisseur préparées à TA en configuration inclinée (sous une pression totale de 1,5 Pa) cyclées à un régime de courant de a) C/25 ($6,6 \mu\text{A.cm}^{-2}$) et b) C/100 ($1,6 \mu\text{A.cm}^{-2}$) et d) évolution de la capacité en cours de cyclage correspondant à ces deux régimes de courant (les ronds correspondent aux capacités volumiques obtenues en décharge, les croix à celles obtenues en charge).

La figure III-18 permet de comparer l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour les couches minces préparées en configuration inclinée à TA (sous une pression totale de 1,5 Pa) et à 350°C (sous une pression totale de 1,5 Pa) lors d'un cyclage multi-régimes. Pour cette étude, 5 cycles de voltamétrie ont été effectués à une vitesse de balayage de $5 \mu\text{V/s}$ sur la fenêtre de potentiel [0,8 V - 3,5 V] puis les couches minces ont été cyclées en mode galvanostatique à un courant de $5 \mu\text{A}$ ($3,3 \mu\text{A.cm}^{-2}$) sur 8 cycles. De plus fort courants ont été appliqués, sur une vingtaine de cycles : $10 \mu\text{A}$ ($6,6 \mu\text{A.cm}^{-2}$), $25 \mu\text{A}$ ($16,6 \mu\text{A.cm}^{-2}$) et $100 \mu\text{A}$ ($66,6 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Avant chaque nouvelle augmentation du régime de courant, 8 cycles ont été effectués à faible régime de courant ($5 \mu\text{A}$ puis $10 \mu\text{A}$).

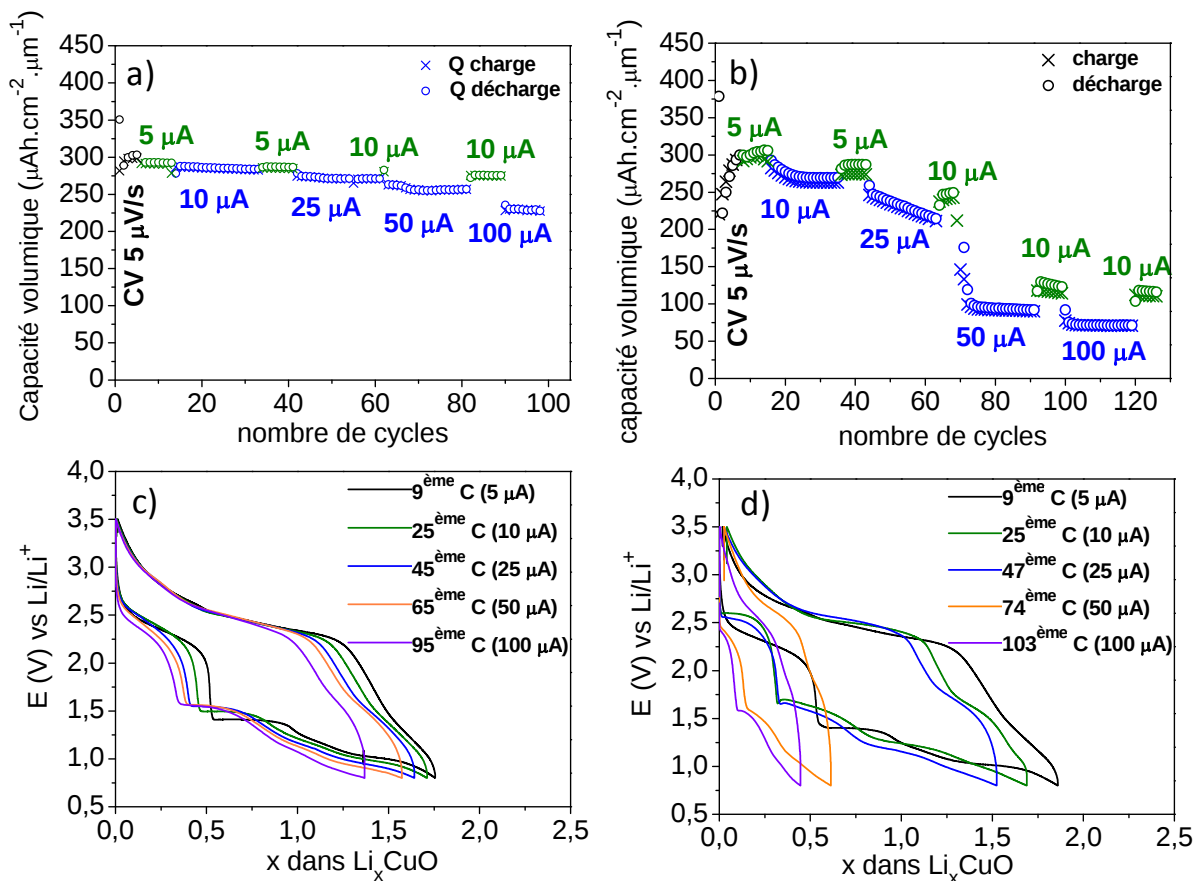


Figure III-18 : Evolution de la capacité volumique et courbes de charge/décharge obtenues lors du cyclage multi-régime des couches minces préparées en configuration inclinée sous une pression totale de 1,5 Pa et a, c) à TA (films épais de 630 nm) ou b, d) à 350°C (films épais de 530 nm).

Nous remarquons que la capacité des couches minces préparées à TA diminue faiblement lorsque la densité de courant appliquée augmente. Les couches minces préparées à 350°C présentent une capacité stable à de faibles densités de courant mais une chute très importante de celle-ci est observée pour un courant supérieur ou égal à 25 μA. De plus, l'allure des courbes galvanostatiques obtenues montrent une augmentation de l'hystérésis plus ou moins importante en fonction du régime de courant. Ceci suggère que les limitations cinétiques sont plus importantes pour ces couches minces. Ces résultats montrent aussi qu'il est difficile de choisir de façon univoque les conditions de dépôt qui conduisent aux meilleures performances électrochimiques. En effet, alors que les couches minces préparées à 350°C conduisent à de meilleurs résultats lorsqu'elles sont cyclées avec un courant de 6,6 μA.cm⁻² (cf. figure III-13), leurs performances se dégradent rapidement quand le courant est augmenté.

3.3) Influence de l'épaisseur des couches minces

3.3.1) Couches minces préparées à 350 °C (configuration inclinée, 1 Pa)

La figure III-19 montre l'influence de l'épaisseur des couches minces sur la réversibilité de la réaction au cours du premier cycle et sur l'évolution de la capacité en cours de cyclage.

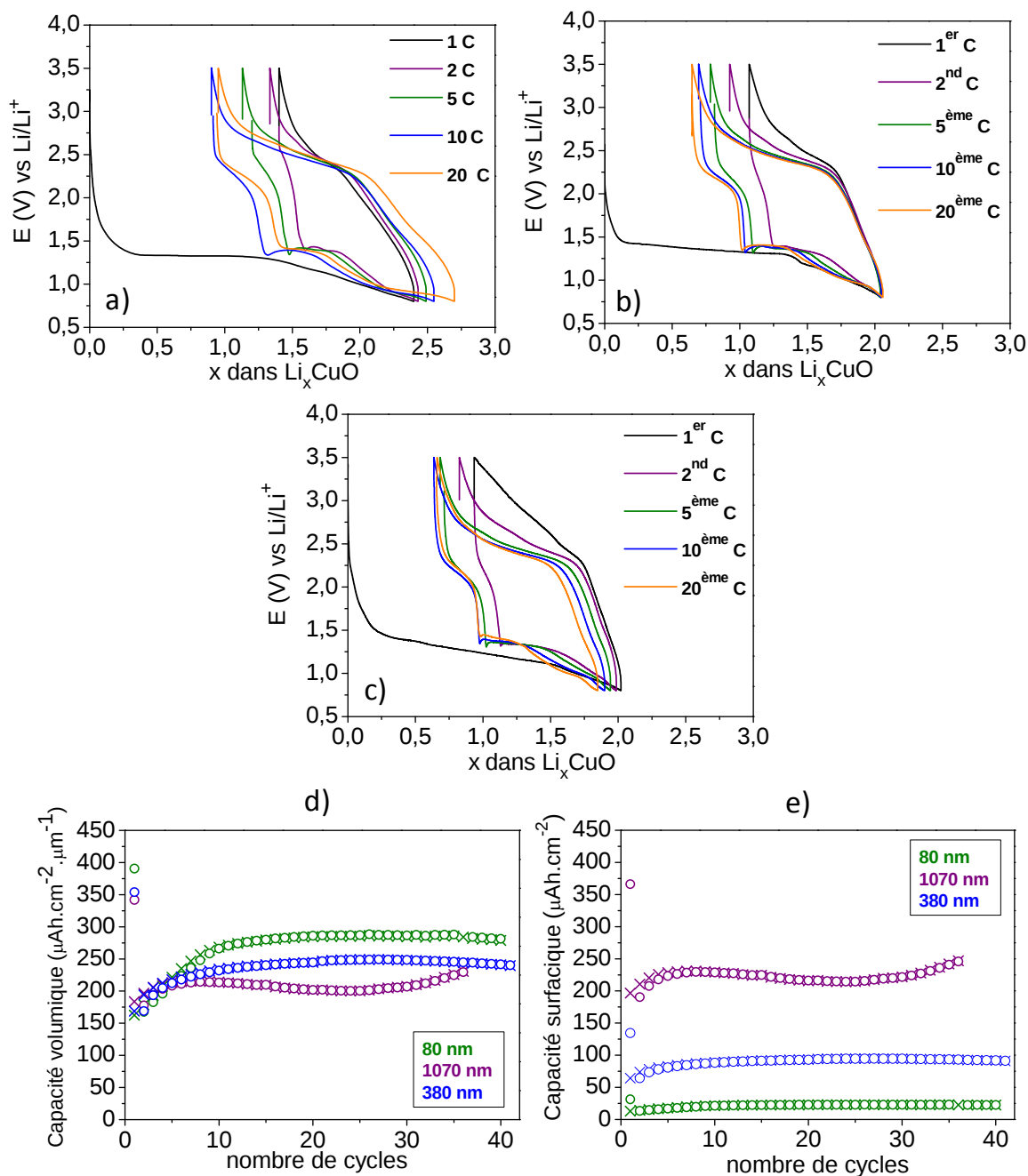


Figure III-19 : Courbes de cyclage galvanostatique ($6,6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) des couches minces préparées à 350°C et à une pression totale de 1 Pa en fonction de leur épaisseur : a) 80 nm, b) 380 nm et c) 1070 nm. Evolution de la capacité d) volumique et e) surfacique correspondant à ces couches minces (les ronds correspondent aux capacités volumiques obtenues en décharge, les croix à celles obtenues en charge).

Nous observons qu'avec les couches de 80 nm d'épaisseur, 2,4 ions Li^+ sont insérés lors du premier cycle, ce qui conduit à une capacité surfacique importante. Néanmoins avec un dépôt de 80 nm, la masse active déposée est faible (environ 58 μg) et l'incertitude sur la mesure de cette dernière est plus grande, ce qui conduit à une incertitude sur le nombre d'ions Li^+ insérés ou désinsérés d'environ 12 % (équivalent lors de la première décharge à une incertitude de 0,2 ions Li^+). De plus, la capacité obtenue avec un substrat inox (sans dépôt de CuO) lors de la première décharge jusqu'à 0,8 V conduit à une capacité d'environ 4 μAh , ce qui correspond pour les couches minces de 80 nm à l'insertion de 0,2 ions Li^+ . La contribution des réactions parasites (réduction de Cr_2O_3 , formation de SEI sur les parties métalliques du boîtier de la pile) ne peut donc pas être négligée dans le cas des dépôts de très faible épaisseur (et de très faible masse). Pour ces raisons, l'insertion lors de la première décharge, de 0,4 ions Li^+ supplémentaires, dans le cas des couches mince de 80 nm, ne peut pas être uniquement attribuée à la formation d'une couche de SEI. De plus, l'hystérésis de potentiel observé avec ces couches minces lors du premier cycle est respectivement de 0,9 V (couches minces de 80 nm), 1,0 V (couches de 380 nm) et 1,4 V (couches de 1070 nm). Ceci montre qu'une augmentation importante de l'épaisseur conduit à un accroissement des polarisations (d'activation et de concentration), de par une cinétique de transfert de charge et/ou de masse limitée par l'épaisseur de l'électrode. Néanmoins, les capacités volumiques des couches minces de 1070 nm et de 380 nm d'épaisseur sont similaires lors des premiers cycles, ce qui permet d'affirmer que l'amplitude des processus d'insertion et de désinsertion du lithium dépend faiblement de ces limitations cinétiques, pour ce régime de courant et cette fenêtre de potentiel.

3.3.2) Couches minces préparées à TA (configuration inclinée, 1,5 Pa)

En ce qui concerne les couches minces préparées à TA (figure III-20), nous constatons que l'irréversibilité mesurée au premier cycle est légèrement plus importante pour les couches minces de 1 μm ou 2 μm , avec 0,5 ions Li^+ irréversibles contre 0,4 ions Li^+ irréversibles pour les couches minces de 620 nm. De plus, la valeur de l'hystérésis au 1^{er} cycle est plus importante pour les couches les plus épaisses, cette dernière étant respectivement de 1,6 V pour les couches minces de 1000 nm ou 2000 nm et de 1,5 V pour les couches minces de 620 nm. Néanmoins l'hystérésis diminue ensuite au cours du cyclage (elle est par exemple de 0,9 V au 20^{ème} cycle, pour les couches minces de 620 nm). Nous remarquons également que lors de la première décharge, la forme des plateaux est de moins en moins bien définie quand l'épaisseur de la couche mince augmente. Les valeurs d'hystérésis, l'allure de la

première décharge et le nombre d'ions Li^+ irréversibles obtenus avec ces couches minces montrent que, comme attendu, les couches minces plus épaisses présentent des limitations cinétiques plus importantes. Cependant, il semble que l'augmentation des limitations cinétiques avec l'épaisseur de l'électrode (ou une augmentation du courant) soit plus faible que celle observée avec les couches minces préparées à 350°C . De plus, de par l'épaisseur plus importante de ces électrodes nous aurions pu nous attendre à de moins bonnes performances électrochimiques. Bien que les valeurs de capacités surfaciques obtenues avec les couches minces de 2000 nm ne soient pas égales au double de celles obtenues avec les couches minces de 1000 nm d'épaisseur, elles restent relativement élevées et tendent à progresser au cours des cycles. Avec une électrode de $2\text{ }\mu\text{m}$, la meilleure capacité surfacique obtenue est de $500\text{ }\mu\text{Ah.cm}^{-2}$, ce qui semble particulièrement intéressant.

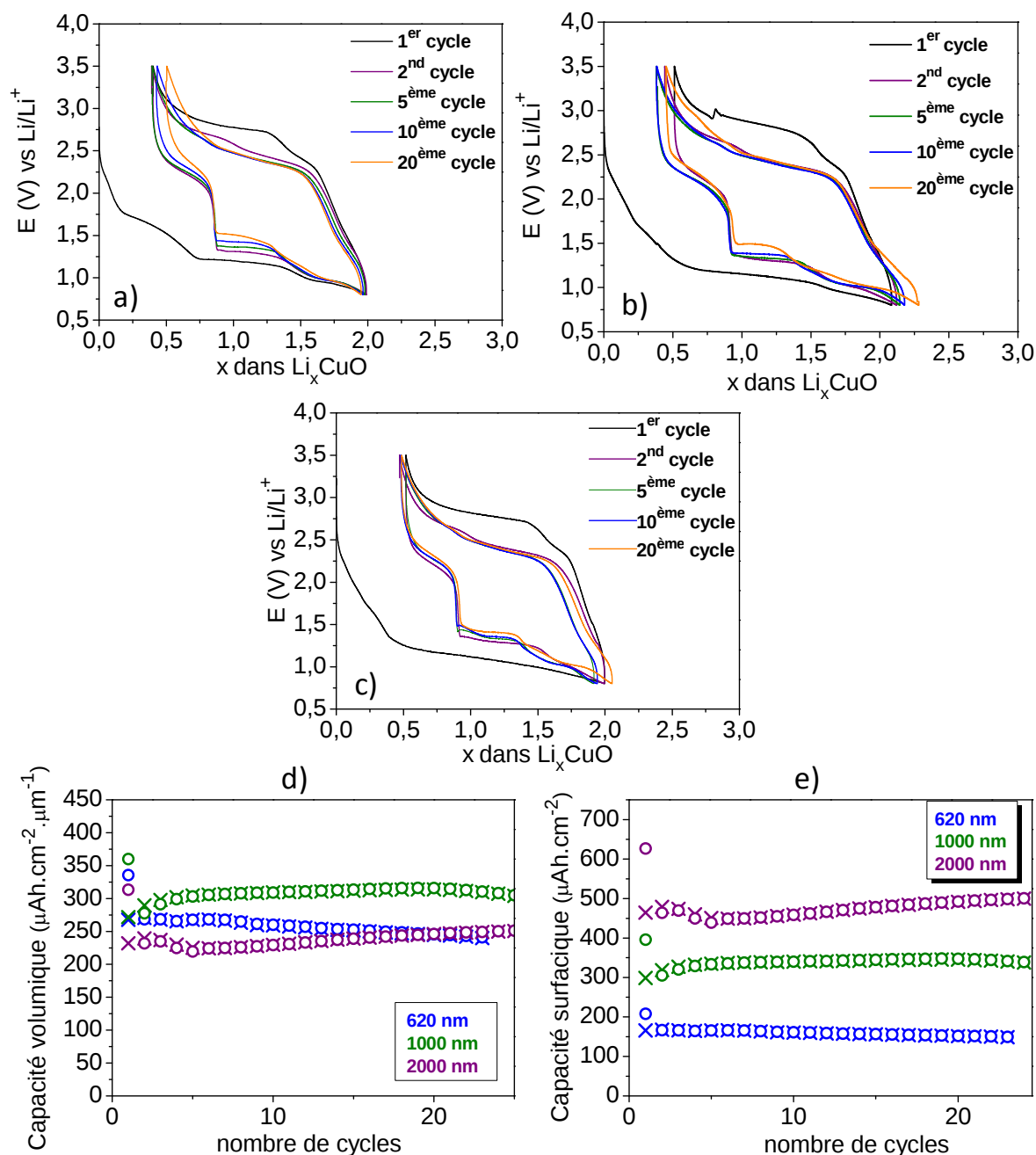


Figure III-20 : courbes de cyclage galvanostatique ($6,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) des couches minces préparées à TA et à une pression totale de 1,5 Pa suivant leur épaisseur : a) 620 nm, b) 1000 nm et c) 2000 nm. Evolution de la capacité d) volumique et e) surfacique correspondant à ces couches minces (les ronds correspondent aux capacités volumiques obtenues en décharge, les croix à celles obtenues en charge).

4) Etude approfondie du comportement électrochimique des couches minces préparées en configuration inclinée

Afin d'étudier de manière approfondie les processus d'insertion et de désinsertion du lithium mis en jeu, nous avons choisi par la suite d'étudier plus amplement les couches minces préparées en configuration inclinée sous une pression totale de 1 Pa, à TA ou à 350°C. La description de leur comportement électrochimique dans le paragraphe précédent permet de mettre en exergue les problématiques suivantes :

- quels sont les mécanismes d'oxydo-réduction impliqués et quelles sont les différentes espèces formées lors des étapes d'insertion et de désinsertion du lithium ?
- quelle est l'origine de l'irréversibilité observée lors du premier cycle ?
- pourquoi la capacité augmente en cours de cyclage pour les couches minces préparées à 350°C alors qu'elle diminue pour les couches minces préparées à TA en configuration inclinée sous une pression totale de 1 Pa ou 1,5 Pa ?
- pourquoi la valeur d'hystérésis diminue en cours de cyclage pour les couches minces préparées à TA ?

Afin de pouvoir répondre à certaines de ces questions, nous avons étudié l'évolution des propriétés chimiques, structurales et morphologiques des couches minces au cours du cyclage. A cette fin, des caractérisations (*ex-situ*) au cours du cyclage ont été réalisées par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) et par microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB).

4.1) Evolution de la morphologie au cours du cyclage

Le comportement en cyclage des couches minces préparées en configuration inclinée sous une pression totale de 1 Pa et à TA ou à 350°C est rappelé sur la figure III-21. Comme indiqué précédemment, ces deux types de couches minces ont permis l'obtention soit d'une faible irréversibilité au cours du premier cycle, suivie d'une baisse de la capacité au cours du cyclage, soit d'une bonne tenue au cyclage malgré la faible réversibilité de la réaction au premier cycle.

Les processus d'insertion et de désinsertion du lithium entraînent un changement de volume de l'électrode estimée à environ 80 % pour la transformation $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu} + \text{Li}_2\text{O}$. Le cyclage de l'électrode engendre donc une alternance de phases d'expansion volumique et de contraction susceptible de modifier progressivement sa morphologie.

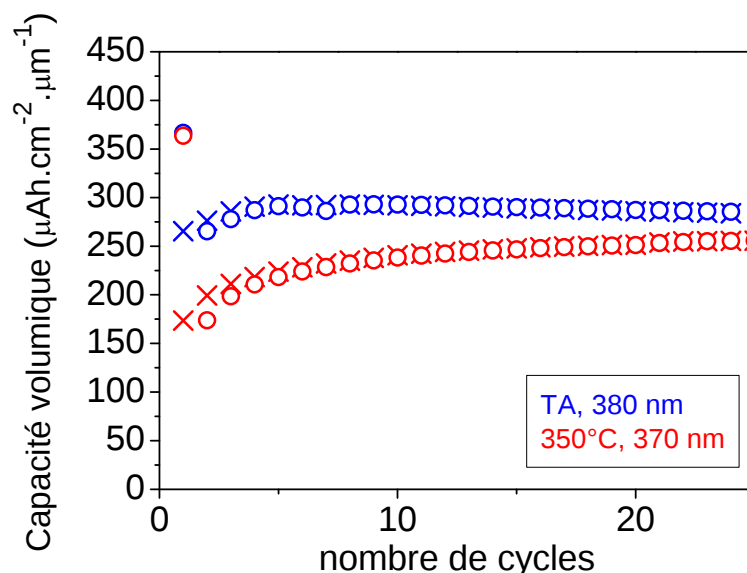


Figure III-21 : Comparaison du comportement en cyclage galvanostatique ($6,6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) des couches minces préparées à TA ou à 350°C (en configuration inclinée à une pression totale de 1 Pa). Les ronds correspondent aux capacités volumiques obtenues en décharge, les croix à celles obtenues en charge.

Comme la plus faible irréversibilité de la réaction a été observée pour les couches minces les moins denses, nous pouvons penser que ce type de morphologie permet à l'électrode une meilleure accommodation des changements volumiques se produisant lors des processus initiaux d'insertion/désinsertion du lithium. Nous pouvons aussi nous interroger quant à l'influence d'éventuelles modifications de la morphologie de l'électrode au cours du cyclage, sur son comportement électrochimique.

Une étude par microscopie électronique à balayage a ainsi été entreprise en collaboration avec Sonia Gomez (ICMCB). Les couches minces ont été cyclées en mode galvanostatique à une densité de courant de $6,6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ou bien en voltamétrie cyclique (vitesse de balayage de $5 \mu\text{V/s}$) jusqu'au point d'analyse souhaité. Après un démontage de la pile bouton, l'électrode positive est récupérée et soigneusement rincée avec du diméthyle carbonate (DMC). Le microscope utilisé est un Jeol 6700-F. Nous n'avons pas pu utiliser de valise de transfert pour transporter ces échantillons de la boîte à gants où ils sont stockés vers le sas du microscope. Néanmoins, des précautions ont été prises afin de raccourcir le temps d'exposition des échantillons à l'air. Avant analyse, les échantillons ont été métallisés par un dépôt d'or de quelques nanomètres d'épaisseur. De plus, pour l'observation des sections d'électrodes nous avons procédé à une métallisation supplémentaire à la laque d'argent sur certaines zones de ces échantillons pour favoriser l'évacuation des charges.

4.1.1) Couches minces préparées à 350°C sous une pression totale de 1 Pa

La figure III-22 montre l'évolution de la morphologie de la surface de l'électrode au cours du cyclage galvanostatique.

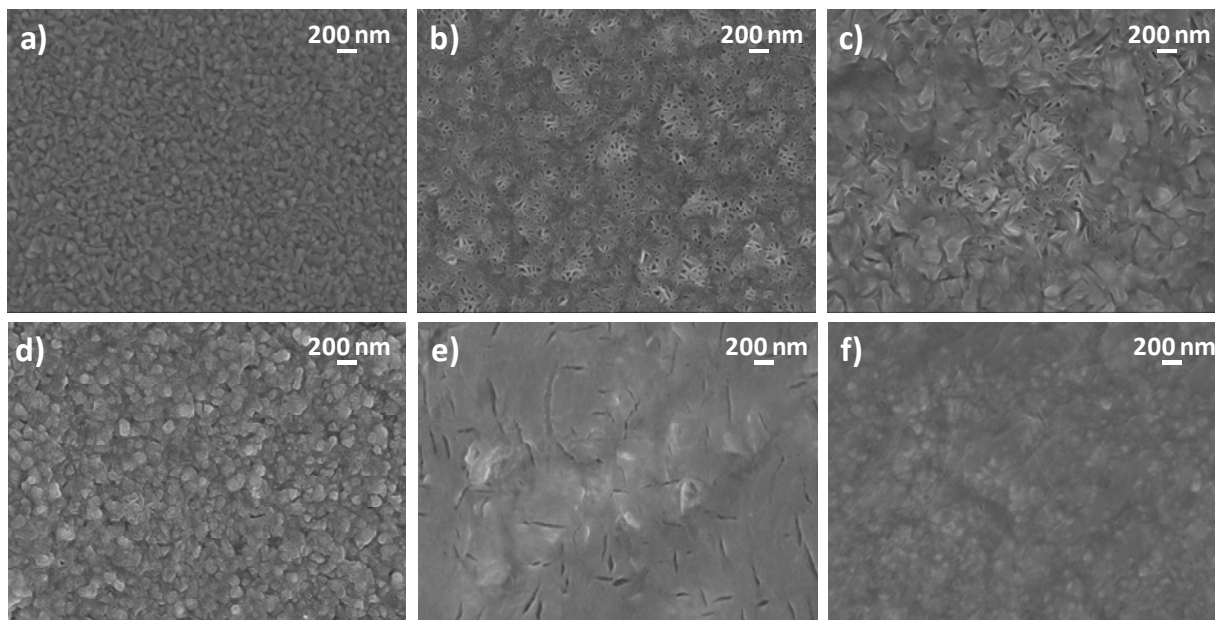


Figure III-22 : Images MEB des couches minces préparées à 350°C en configuration inclinée et sous une pression totale de 1 Pa a) avant cyclage et en cours de cyclage galvanostatique b) en fin de 1^{ère} décharge, c) en fin 1^{ère} charge, d) en fin de 5^{ème} décharge, e) en fin de 20^{ème} charge et f) en fin de 50^{ème} charge. Ces couches minces ont été déposées sur des substrats en inox.

Avant cyclage électrochimique, la surface de l'électrode présente une morphologie granulaire avec des agrégats d'environ 100 nm. Au cours de la décharge, la morphologie de l'électrode évolue notablement avec l'apparition de formes géométriques ayant un aspect de « rose des sables » (figure III-22b). Cette morphologie particulière a également été observée par Bijani et *al.* pour des électrodes de Cu₂O en fin de décharge et a été attribuée à l'agglomération des nanoparticules de cuivre métallique [3]. A la fin de la première charge, nous observons des grains de 200 nm environ et des zones où subsiste l'aspect de rose de sable observé sur l'électrode en fin de décharge (figure III-22c). Il semble également que la surface de l'électrode soit partiellement recouverte d'un film. A la fin de la 5^{ème} décharge, nous observons une morphologie granulaire avec des grains d'environ 100 nm. Des zones ayant une morphologie de type « rose des sables » sont également présentes sur la surface de l'électrode (figure III-22d). A la fin de la 20^{ème} charge, l'électrode semble fortement recouverte d'un film qui masque la surface de l'électrode. Des fissures longues de 200 à 700 nm environ se sont également formées au cours du cyclage

(figure III-22e). Après 50 cycles galvanostatiques, l'électrode semble totalement recouverte d'un film (figure III-22f). Les grains du matériau, d'environ 50 nm sont néanmoins en partie visibles.

La figure II-23 permet de suivre l'évolution de la morphologie suivant la section de l'électrode au cours du premier cycle. Avant cyclage électrochimique, la couche mince présente des colonnes facettées et des têtes de colonnes pyramidales. Lors de l'insertion de 1,6 ions Li^+ , c'est-à-dire, à environ un peu plus de la moitié de la décharge, nous remarquons un changement notable de la morphologie d'électrode. La morphologie colonnaire n'est plus visible et l'aspect de rose des sables qui a pu être observé sur la surface de l'électrode est également présente sur l'épaisseur de l'électrode. En fin de charge, nous pouvons remarquer l'aspect granulaire (ou nodulaire) de la surface de l'électrode alors que le cœur de l'électrode semble englué dans une épaisse couche de SEI. L'estimation à partir de ces images MEB de l'épaisseur des électrodes indique que cette dernière augmente d'environ 80 % au cours de la décharge et varie très peu ensuite au cours de la charge.

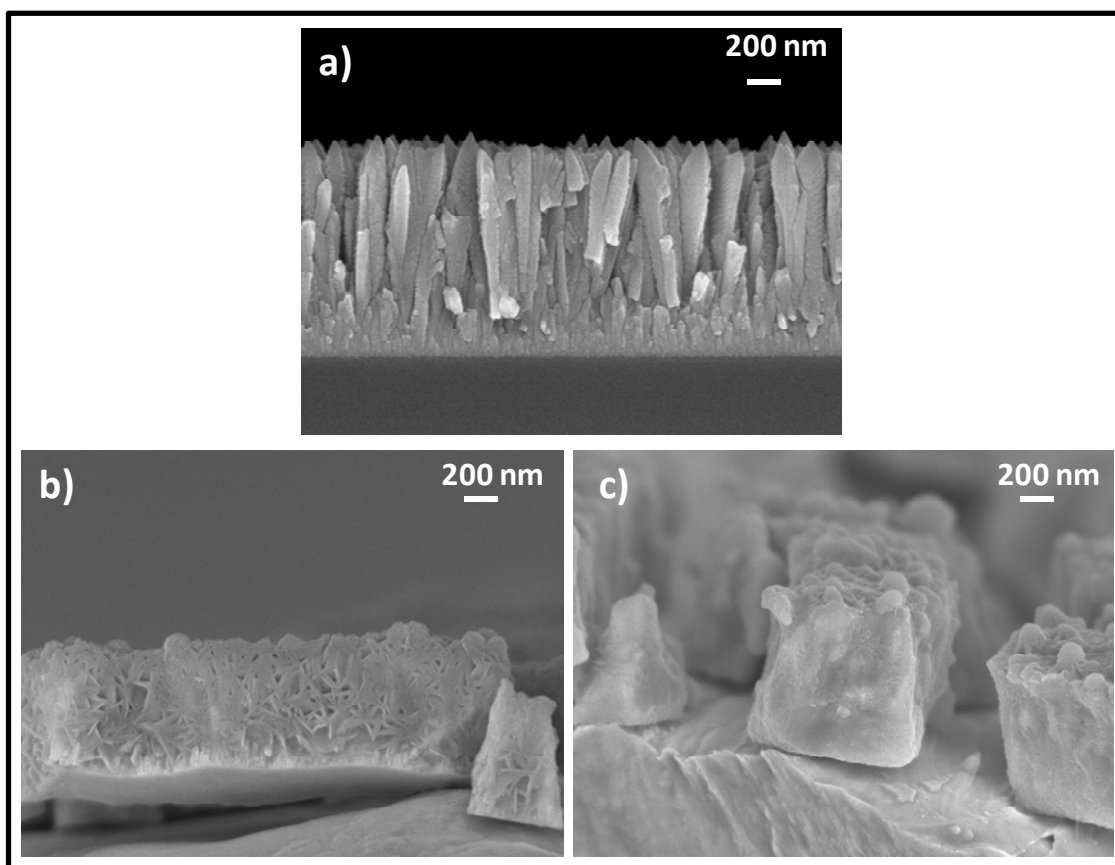


Figure III-23 : Images MEB des sections d'électrodes préparées en configuration inclinée à 350°C et à une pression totale de 1 Pa b) à mi-décharge (1,6 Li^+ insérés) et c) en fin de 1^{ère} charge. a) L'image de la couche mince avant cyclage électrochimique (dépôt sur un substrat Si) est donnée à titre indicatif et son épaisseur (1000 nm) est plus grande que celle des électrodes (500 nm d'épaisseur) utilisées pour le cyclage électrochimique.

4.1.2) Couches minces préparées à TA sous une pression totale de 1 Pa

Dans ce qui suit est présentée l'évolution de la morphologie de l'électrode au cours des deux premiers cycles voltamétriques et au cours du cyclage galvanostatique.

- 1^{er} cycle voltamétrique :

Avant cyclage électrochimique, la surface de l'électrode présente une morphologie granulaire avec des agrégats d'environ 100 nm. Lors de la réduction, nous observons à un potentiel de 1,4 V (figure III-24b) une diminution significative de la taille des agrégats (environ 50 nm). En fin de charge (figure II-24e) l'électrode présente une morphologie granulaire analogue à celle de la couche mince initiale, mais avec des agrégats de plus petite taille (environ 50 nm). Les images MEB montrent que lors de la charge, à 1,7 V (image III-24c) ou 2,6 V (image III-24d), l'électrode est recouverte d'un film polymérique pouvant être attribué à de la SEI [1, 4, 5]. Lors de la décharge, à un potentiel de 1,4 V (image III-24b), ou en fin de charge (image III-24e), certaines zones de l'électrode présentent également un aspect filmogène, ce qui montre que la SEI se forme au cours de la décharge à un potentiel supérieur à 1,4 V et que celle-ci ne se dissout pas totalement lors de la charge. Comme nous le verrons dans la suite, ces observations sont en accord avec les résultats de l'analyse XPS. De plus, nous observons que la surface de l'électrode se fissure lors de la charge à partir d'un potentiel de 2,6 V (figure III-24d et III-24e).

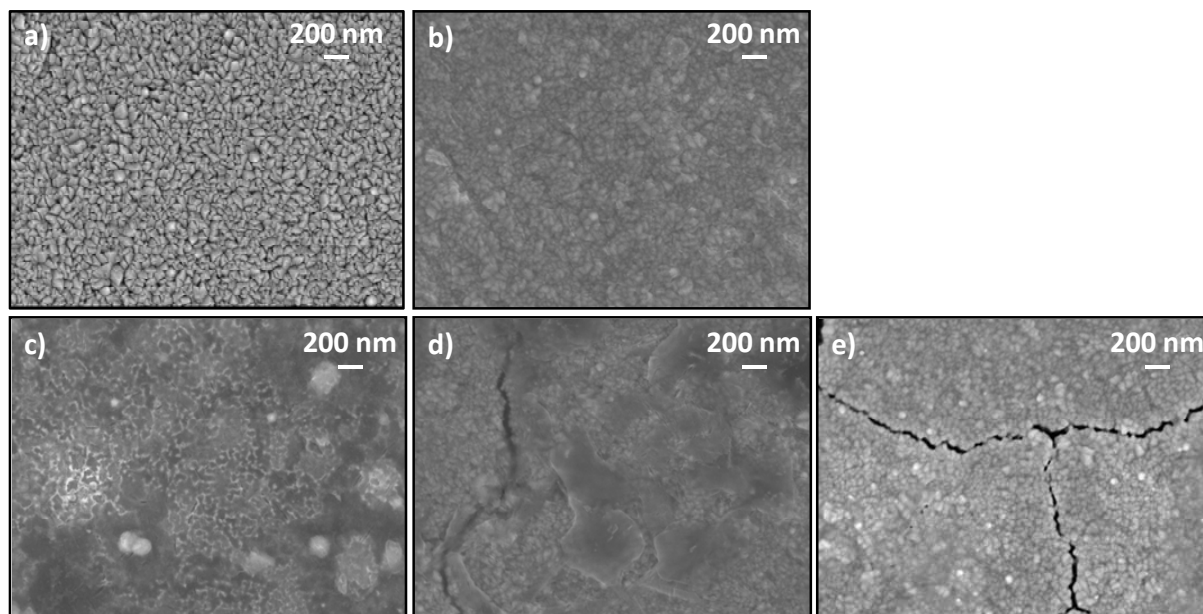


Figure III-24 : Images MEB de la surface des électrodes (couches minces préparées à TA) obtenus a) avant cyclage électrochimique et au cours du premier cycle voltamétrique à un potentiel de b) 1,4 V (décharge) c) 1,7 V (charge), d) 2,6 V (charge) et e) 3,5 V (charge).

La figure III-25 montre la variation de l'épaisseur de ces couches minces au cours du premier cycle voltamétrique. Celle-ci augmente d'environ 100 % au cours de la décharge puis diminue d'environ 25% au cours de la charge. Nous observons également que la morphologie de la section de l'électrode en fin de décharge et en fin de charge, est différente de la morphologie colonnaire observée avant cyclage. En fin de décharge, des zones avec une morphologie de type « rose des sables », correspondant à l'agglomération des nanoparticules de cuivre, sont présentes. L'électrode semble aussi recouverte d'une couche épaisse de SEI. A la fin de la première charge, des plaquettes qui semblent agrégées entre elles sont visibles.

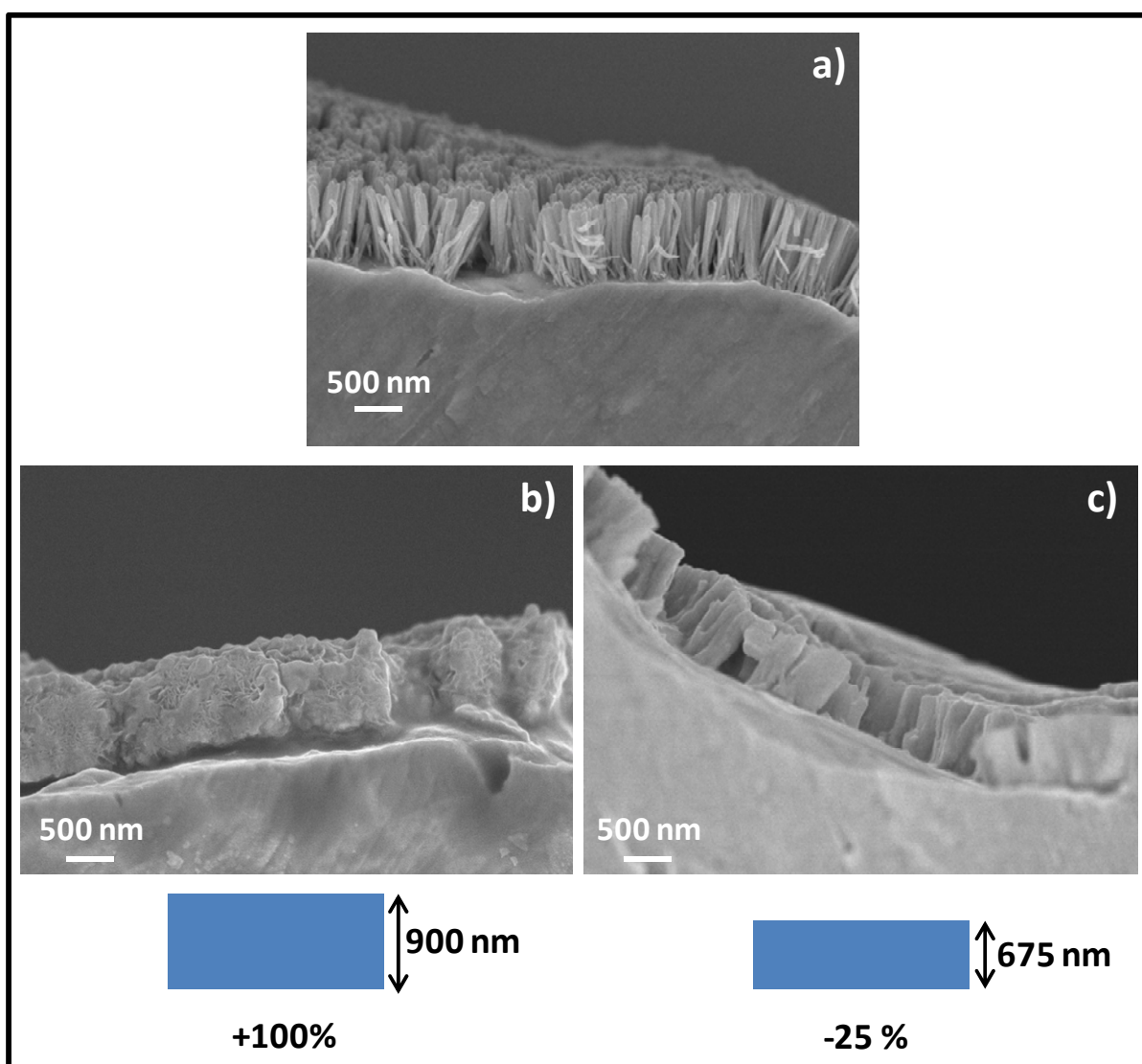


Figure III-25 : Images MEB des sections d'électrodes préparées à TA et à une pression totale de 1 Pa, b) en fin de 1^{ère} décharge et c) en fin de 1^{ère} charge. Les épaisseurs des électrodes avant cyclage sont de 450 nm et celles mesurées sur ces images MEB sont indiquées en-dessous.
a) L'image de la couche mince avant cyclage électrochimique (dépôt sur un substrat Si) est donnée à titre indicatif et son épaisseur (800 nm) est plus grande que celle des électrodes utilisées pour le cyclage électrochimique.

- 2nd cycle voltamétrique :

Les images MEB obtenues lors du second cycle (figure III-26) en fin de décharge et en fin de charge montrent la morphologie granulaire de l'électrode, avec des grains d'environ 40 à 70 nm de diamètre (fin de décharge) ou d'environ 50 nm de diamètre (fin de charge). De plus, aussi bien en fin de décharge qu'en fin de charge, nous pouvons observer que certaines zones de l'électrode sont recouvertes d'un film de SEI. Il apparaît également que les fissures formées lors du premier cycle semblent moins larges en fin de décharge, tandis qu'elles deviennent plus larges et profondes lors de la charge (figure III-26b). Ceci confirme que l'insertion du lithium provoque un gonflement de l'électrode tandis que la désinsertion du lithium s'accompagne d'une contraction du volume de la couche qui est à l'origine des fissures observées.

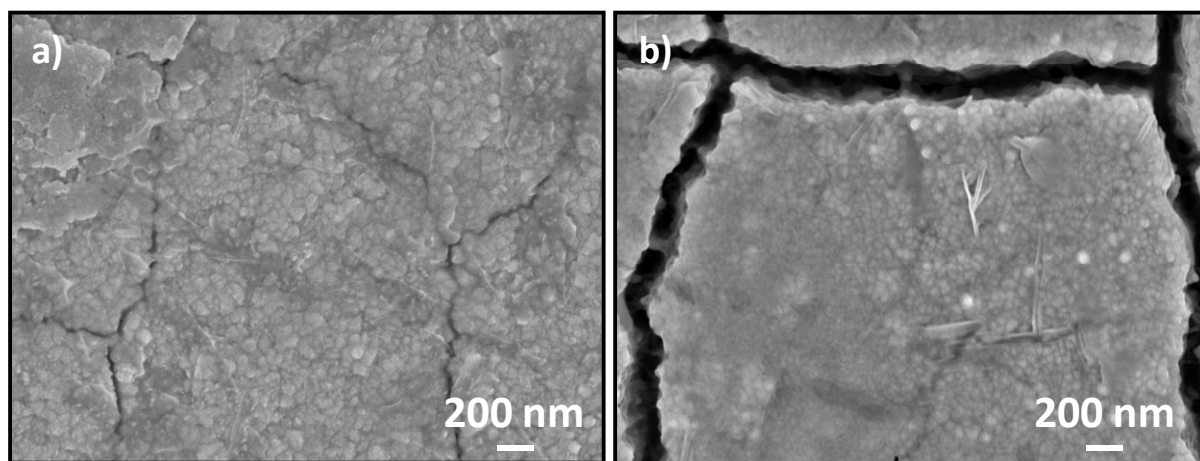


Figure III-26 : Images MEB de la surface des électrodes (couches minces préparées à TA et à une pression totale de 1 Pa) obtenues a) à la fin de la 2^{de} décharge (0,8 V) et b) à la fin de la 2^{de} charge (3,5 V).

- Au cours du cyclage galvanostatique :

Les images de la surface de l'électrode en différents points du cyclage galvanostatique (figure III-27) montrent que la formation des fissures (dès le 1^{er} cycle) s'accroît au cours du cyclage, lors de la charge. En fin de 20^{ème} décharge (figure III-27f) de nombreux agrégats de 1 à 2 μm de diamètre sont observés et la surface paraît beaucoup plus rugueuse. La diminution, lors de la désinsertion du lithium, de la taille de ces agrégats, permet l'observation des fissures en fin de charge.

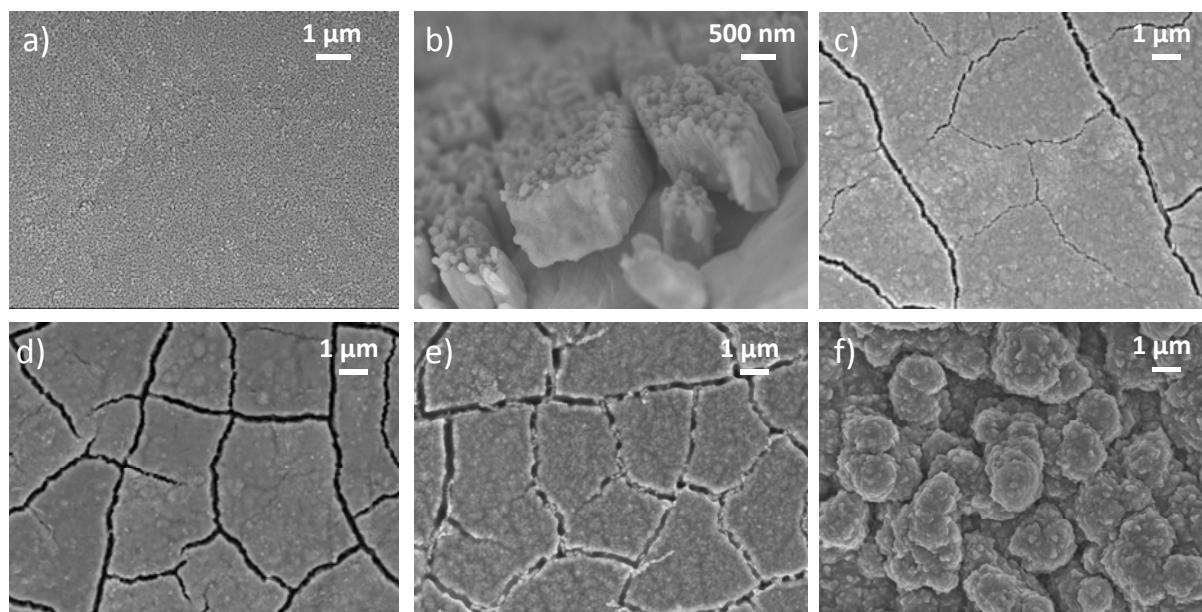


Figure III-27 : Images MEB de la surface des couches minces préparées à TA) a) avant cyclage électrochimique (substrat Si) b) en fin de 1^{ère} décharge, c) en fin de 1^{ère} charge, d) en fin de 2^{ème} charge, e) en fin de 20^{ème} charge et f) en fin de 20^{ème} décharge.

L'étude par microscopie électronique à balayage montre que dans le cas des couches minces préparées à 350°C et à une pression totale de 1 Pa, une couche épaisse de SEI se forme lors de la première décharge. Celle-ci est toujours visible en fin de charge et masque partiellement la morphologie granulaire de la surface l'électrode. Au cours de la décharge, le gonflement de l'électrode s'accompagne de l'apparition d'une morphologie à l'aspect de « rose des sables ». Cette morphologie particulière persiste partiellement en fin de première charge, illustrant le caractère peu réversible de la réaction. Au cours du cyclage galvanostatique des fissures se forment progressivement à cause des variations volumiques répétées et croissantes induites par l'insertion et la désinsertion d'un nombre d'ions lithium de plus en plus important au cours de cyclage.

Concernant les couches minces préparées à TA et à une pression totale de 1 Pa, l'expansion volumique est très importante dès le premier cycle avec une augmentation de l'épaisseur d'environ 100 % au cours de la décharge et une diminution d'environ 25 % lors de la charge. La morphologie, avant cyclage, de ces couches minces est colonnaire et peu dense. Dans ces conditions, il est possible de désinsérer un plus grand nombre d'ions Li^+ , ce qui conduit à la formation des profondes fissures observées en fin de charge. Lors de la décharge, la formation de gros agrégats (jusqu'à 1 µm) masque ces fissures. Ces dernières deviennent de plus en plus importantes au cours du cyclage et sont vraisemblablement à l'origine de la diminution de la capacité observée au cours du

cyclage pour ces couches minces, par la perte de matière active via la déconnection électronique avec le collecteur de courant.

4.2) Etude des mécanismes liés à l'insertion/désinsertion du lithium au cours du cyclage

4.2.1) Rappel de l'état de l'art

Comme cela a été évoqué au chapitre 1, une étude par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission au cours du cyclage a permis à l'équipe du LRCS [1] de proposer un mécanisme pour la réaction de CuO massif avec le lithium. La courbe galvanostatique obtenue lors du premier cycle par cette équipe est rappelée sur la figure III-28.

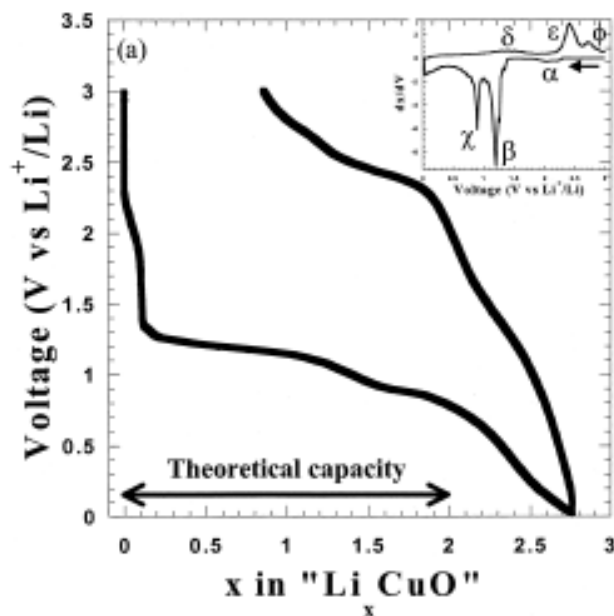
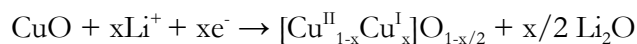
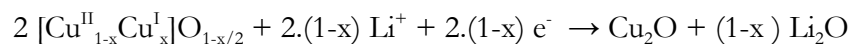


Figure III-28 : Allure de la courbe de décharge d'une cellule Li/CuO [1].

Le premier pseudo-plateau situé à 2,1 V (étape notée α sur le courbe dérivée correspondante) a été attribué à la réaction suivante :



Le second plateau à 1,2 V (étape β) correspondrait à la formation de nanoparticules de Cu_2O suivant la réaction :



Enfin le troisième plateau à 0,8 V (étape χ) correspondrait à la réduction des nanoparticules de Cu_2O en nanoparticules métalliques de Cu. Depuis les travaux réalisés au LRCS, aucune étude similaire, permettant de confirmer ces résultats voire d'apporter de nouvelles informations quant au mécanisme de réaction de CuO avec le lithium n'a été publiée.

Il est également important de souligner que les auteurs ont obtenu sur la fenêtre de potentiel [3 V - 0,02 V] l'insertion de 2,7 ions Li^+ , et une irréversibilité lors de ce premier cycle de 0,7 ions Li^+ . L'insertion d'ions Li^+ en large excès par rapport à la valeur théorique est également mentionnée dans la littérature pour d'autres matériaux de conversion [4]. Les observations par MET d'une épaisse couche de SEI dont une partie peut être "dissoute" lors de la charge, à partir d'un potentiel supérieur à 1,2 V [6]. La nature de cette SEI et les processus de formation/dissolution de celle-ci en cours de cyclage sont encore méconnus pour ce type de matériau, et dépend également de la composition de l'électrolyte utilisé.

4.2.2) Analyse par voltamétrie cyclique des processus redox mis en jeu et comparaison avec la littérature

La figure III-29 présente l'allure des 5 premiers cycles obtenus en voltamétrie cyclique à une vitesse de balayage de 5 $\mu\text{V/s}$. Chaque pic de réduction/d'oxydation observé correspond à une étape électrochimique distincte d'insertion/désinsertion des ions Li^+ .

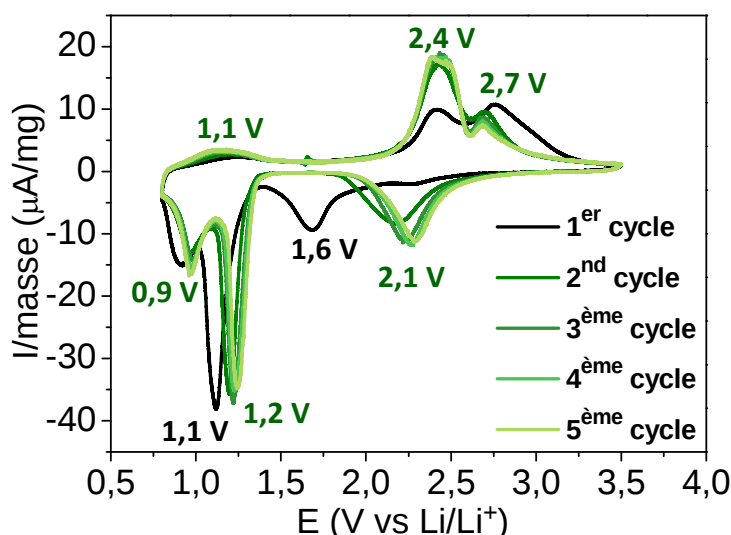


Figure III-29 : Allure des 5 premiers cycles de voltamétrie cyclique obtenues avec les couches minces préparées en configuration inclinée à une pression totale de 1,5 Pa et à TA.

Différents auteurs ont obtenu des courbes de voltamétrie similaires avec des électrodes composites composées de poudre de CuO nanométrique [7, 8, 9, 10, 11].

Le premier pic de réduction observé lors du premier cycle à environ 1,6 V et qui n'apparaît pas lors des cycles suivants est le plus souvent attribué à la première étape d'insertion des ions Li^+ dans CuO, selon le mécanisme proposé par l'équipe du LRCS [1]. Les autres pics sont relatifs aux espèces mentionnées précédemment [1]. Pour certains auteurs [9], le pic à 2,1 V correspond à un décalage vers un plus haut potentiel du pic observé au premier cycle à 1,6 V. Lors de l'oxydation, le pic anodique observé vers 1,1 V est attribué à la décomposition de la SEI, ce qui sous-entend qu'un des pics de réduction doit correspondre à la formation de celle-ci, ce qui n'a pas été clairement établi. Les deux pics d'oxydation suivants sont attribués à l'oxydation des nanoparticules de Cu en Cu_2O (pics d'oxydation situés à 2,4 V) et à l'oxydation (partielle) des nanoparticules de Cu_2O en CuO (pic d'oxydation situé à 2,7 V). Dans le cas où la réversibilité de la réaction au cours du premier cycle est partielle et conduit à l'obtention en fin de charge de Cu_2O , alors les deux premiers pics de réduction à 2,1 V et 1,2 V ne peuvent pas être attribués, respectivement, aux réactions de réduction de CuO en Cu_2O puis de Cu_2O en Cu.

Enfin, certains auteurs mentionnent la présence de quatre pics cathodiques, respectivement à 1,84 V, 1,24 V, 1,06 V et 0,89 V (figure III-30). Ces derniers font référence au mécanisme proposé par l'équipe du LRCS et aucun commentaire n'est fait concernant le pic cathodique supplémentaire à 1,06 V, et présent au premier cycle uniquement.

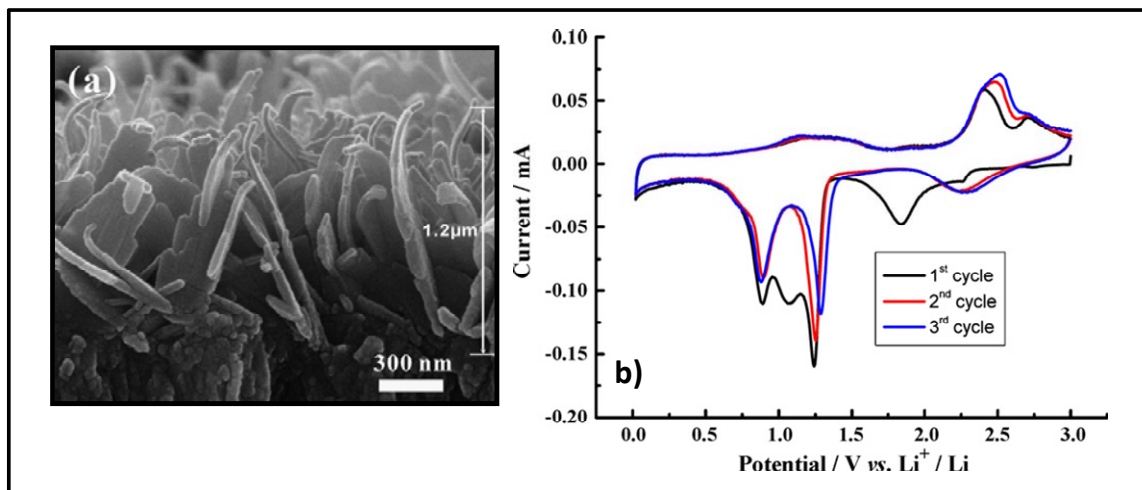


Figure III-30 : Courbes de voltamétrie obtenues avec des nano-rubans de CuO (préparés par oxydation de substrats en cuivre) cyclées à une vitesse de balayage de 0,05 mV/s et avec l'électrolyte 1 M LiPF_6 dans EC/DMC/EC en proportions volumiques 1 : 1 : 1 [10].

Dans le cadre de cette étude, nous avons cherché à associer chacun des pics de réduction à l'étape correspondante en oxydation en considérant une couche permettant d'insérer

réversiblement 2 ions Li^+ . C'est notamment le cas des couches minces préparées en configuration parallèle à 350°C , avec une distance cible-substrat de 10 cm et sous une pression totale de 1 Pa qui, malgré une faible réversibilité de la réaction au 1^{er} cycle, atteint cette valeur au bout d'une quarantaine de cycles. Ces résultats ont été obtenus récemment et une étude électrochimique plus approfondie de ces couches minces est en cours.

La courbe de voltamétrie cyclique (figure III-31) montre que l'insertion des 2 ions Li^+ se fait en quatre étapes électrochimiques. Par intégration de cette courbe, le nombre d'ions Li^+ insérés lors de chacune de ces étapes a pu être déterminé et est voisin de 0,5 ions Li^+ pour chacune d'entre elles (figure III-32).

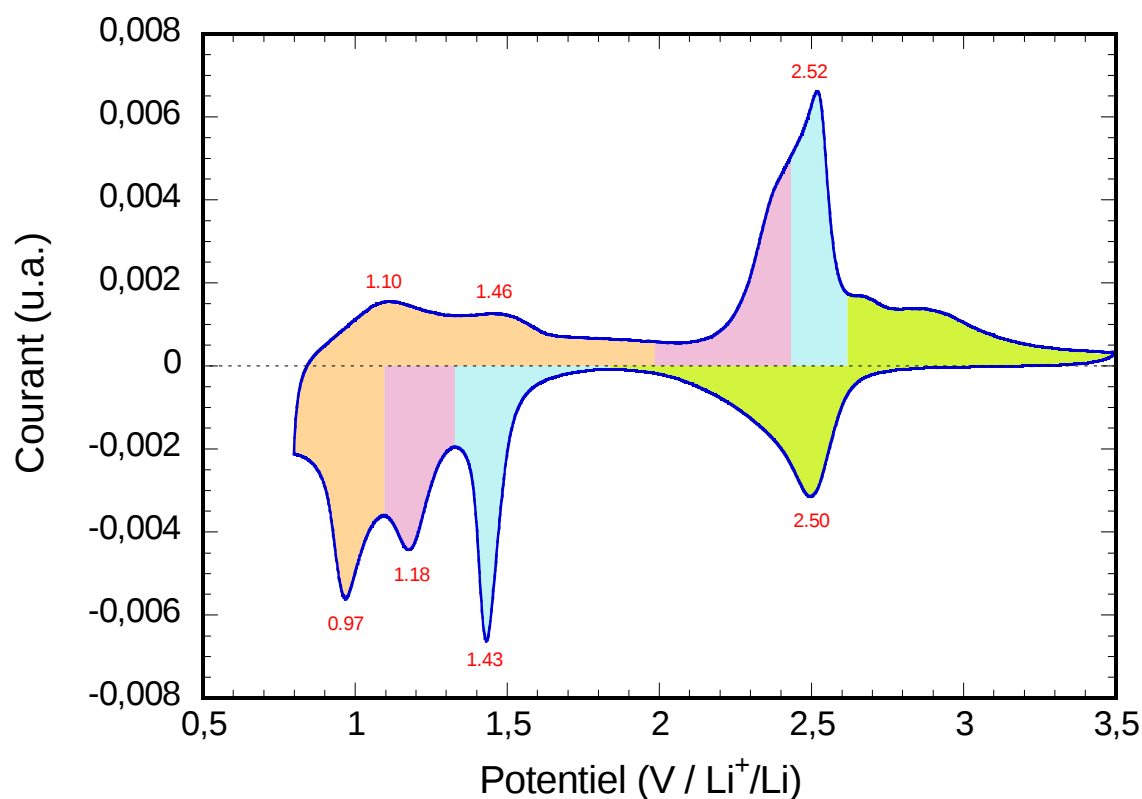


Figure III-31 : Courbe de voltamétrie cyclique obtenue au 40^{ème} cycle avec les couches minces préparées en configuration parallèle à 350°C , avec une distance cible-substrat de 10 cm et sous une pression totale de 1 Pa (500 nm d'épaisseur).

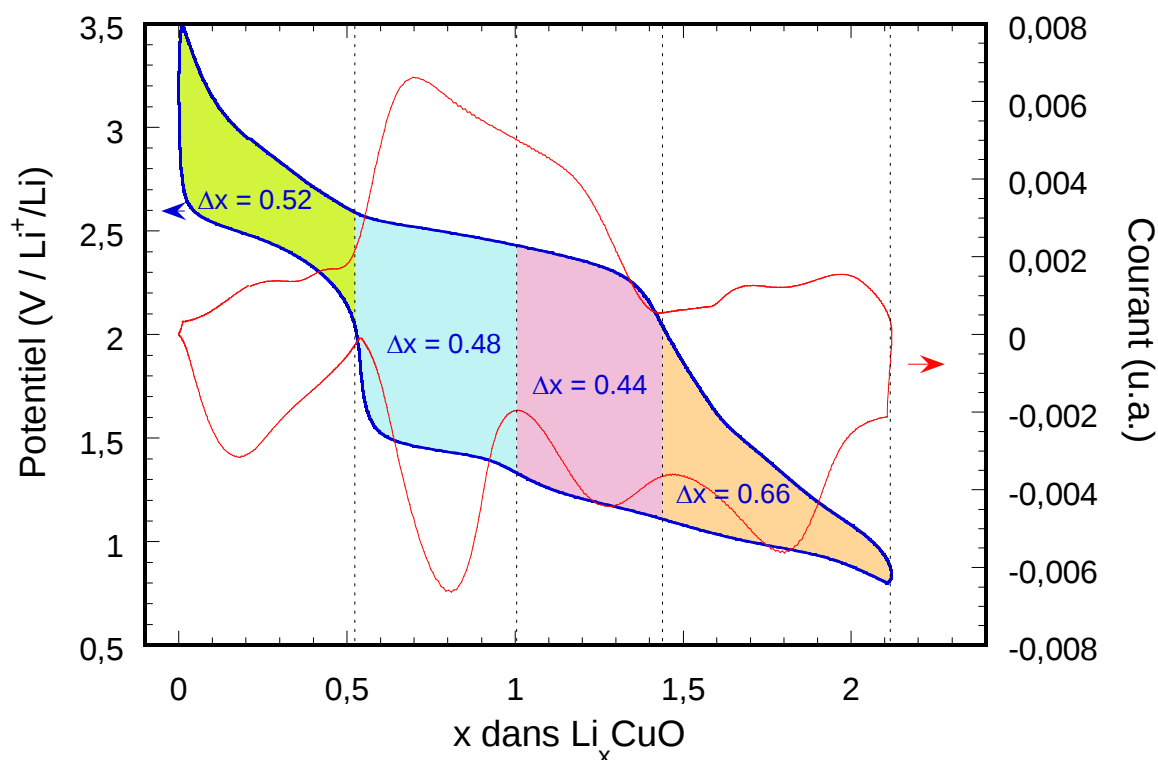


Figure III-32 : Intégration de la courbe de voltamétrie cyclique obtenue après 40 cycles avec les couches minces préparées en configuration parallèle à 350°C, avec une distance cible-substrat de 10 cm et sous une pression totale de 1 Pa (500 nm d'épaisseur). La courbe voltamétrique a été superposée en rouge.

Ainsi le premier pic de réduction, à 2,5 V, correspond à l'insertion de 0,52 ions Li⁺, la partie anodique associée est située à E > 2,6 V. Le second pic de réduction à 1,43 V correspond à l'insertion de 0,48 ions Li⁺, le pic d'oxydation correspondant est à 2,52 V. Le pic de réduction à 1,18 V correspond à l'insertion de 0,44 ions Li⁺, la partie anodique associée est située entre 2 V et 2,4 V. Enfin, le pic de réduction à 0,97 V correspond à l'insertion de 0,66 ions Li⁺ et est lié aux deux pics d'oxydation situés à 1,10 V et 1,46 V. Cette étude permet aussi de montrer que l'insertion réversible de 2 ions Li⁺ conduit à l'apparition d'un 4^{ème} pic de réduction, à 1,18 V, avec un décalage vers un plus haut potentiel du second pic de réduction (à 1,43 V). Par ailleurs, nous remarquons que l'hystérésis observée est différente, suivant le domaine d'insertion/désinsertion du lithium considéré (figure III-32). Nous pouvons ainsi penser que différents processus d'insertion/désinsertion du lithium sont mis en jeu. Ainsi la plus faible valeur d'hystérésis, observée pour le premier domaine d'insertion/désinsertion du lithium (x < 0,5 ions Li⁺), suggère un mécanisme d'insertion/d'intercalation, suivi d'un mécanisme de conversion (0,5 < x < 1,5), caractérisé par une plus grande hystérésis. Le dernier domaine d'insertion/désinsertion du lithium (x > 1,5 ions Li⁺) pourrait correspondre à des phénomènes d'accumulation de charges.

4.2.3) Etude par Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

Les analyses par spectroscopie XPS ont été réalisées en collaboration avec l'IPREM (CNRS UMR 5254) de Pau dans le cadre de la thèse de Lucile Martin encadrée par H. Martinez (IPREM) et Frédéric Le Cras (CEA-LITEN). Les principes généraux de cette technique sont rappelés en annexe.

4.2.3.1) Conditions expérimentales

Diverses analyses XPS ont été menées *ex-situ* sur des couches minces de CuO, au cours du cyclage électrochimique :

- avant décapage mécanique afin d'analyser l'extrême surface des couches minces et étudier l'interface électrolyte liquide/couche mince
- après décapage afin d'analyser le cœur des couches minces (degré d'oxydation, composition chimique...)

Le décapage mécanique a été effectué à l'aide d'un scalpel en boîte à gants avant l'introduction dans la chambre d'analyse. Des analyses complémentaires ont été effectuées sous ultra-vide afin de s'assurer que le décapage en boîte à gants et sous ultra vide conduisait à des résultats similaires. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Thermo L-alpha utilisant la raie $K\alpha$ de l'aluminium, d'énergie 1486,7 eV, pour irradier l'échantillon. Les échantillons ont été analysés dans une chambre d'analyse sous ultravide à une pression de 10^{-7} Pa. Le diamètre de la surface irradiée est de 200 μm . La calibration du spectromètre a été effectuée en utilisant la raie de photoémission de l'or ($\text{Au } 4f_{7/2} = 83,9$ eV, par référence au niveau de Fermi). Dans ce travail, des spectres de contrôle visant à déterminer une possible dégradation des échantillons sous l'impact du flux de photons X ont été effectués, avec différents temps d'irradiation. Ils ont conduit à des résultats identiques.

La désomation des spectres consiste au départ :

- à préciser la nature de la fonction décrivant chaque composante ainsi que les paramètres associés (position énergétique, largeur de bande à mi-hauteur et dans le cas de doublet, écart entre les composantes),
- à utiliser le minimum de composantes pour désommer,

- à effectuer une synthèse de ces pics pour obtenir un spectre recomposé qui sera comparé à la courbe expérimentale.

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussien, dérivé de la fonction du spectre, et à caractère lorentzien venant du processus photoélectronique lui-même (largeur naturelle du niveau associé au temps de vie de l'état ionisé) ; un mélange 80 % de fonction gaussienne, 20 % de fonction lorentzienne a été adopté conformément aux tests réalisés au laboratoire. L'ajustement entre le spectre théorique et la courbe expérimentale s'effectue par une méthode des moindres carrés.

Afin de déterminer les degrés d'oxydation formels des ions cuivre, une étude XPS préliminaire a été menée sur différents composés de référence (feuillard de Cu, poudres et films minces de Cu_2O et CuO). Un soin particulier a été apporté à la préparation des échantillons de référence : les échantillons ont été stockés en boîte à gants sous argon, les poudres ont été broyées et le feuillard de cuivre a été décapé avant analyse.

Il faut noter que dans le cas du cuivre, l'exploitation du pic de cœur $\text{Cu } 2p_{3/2-1/2}$ est complexe. En effet, le pic principal $\text{Cu } 2p_{3/2-1/2}$ relatif aux différents degrés d'oxydation formels Cu^{2+} , Cu^+ et Cu^0 apparaît à des énergies de liaison très proches. Pour Cu^{2+} , la distinction vis-à-vis de Cu^+ et Cu^0 provient de la présence de pics satellites de type « shake-up » localisés à plus haute énergie de liaison, résultant d'un phénomène multiélectronique. Lorsque la photoextraction d'un électron de cœur s'accompagne de la promotion d'un électron de valence vers un niveau non occupé, on rencontre ce type de phénomène, généralement considéré comme un transfert de charge métal-ligand. Ce phénomène, lié aux phénomènes intrinsèques d'états finals, est clairement observable lorsque le cuivre est à son degré d'oxydation +2 [12] (figure III-33a).

La distinction entre les atomes de cuivre métallique et à l'état d'oxydation +1 n'est pas possible à partir de la simple analyse de la position énergétique du pic principal $\text{Cu } 2p_{3/2-1/2}$. Il est nécessaire d'examiner le pic Auger $\text{Cu } L_3M_{4,5}M_{4,5}$, qui fait suite au processus de désexcitation, consécutif de la photoionisation primaire. Un écart d'environ 1 eV est observé (figure III-33b) entre les maxima des pics Auger relatifs aux différents types de Cu (Cu^0 , Cu^+ et Cu^{2+}). Signalons également que la forme des pics relatifs au cuivre métallique et à l'état d'oxydation +1 est clairement différenciée.

La position du pic de cœur $\text{O } 1s$ permet également de différencier les atomes de cuivre à l'état d'oxydation +1 et +2 puisque l'écart entre les deux composantes est de l'ordre de 0,5 eV,

traduisant une différence de liaison iono-covalente entre les composés CuO et Cu₂O (figure III-33c).

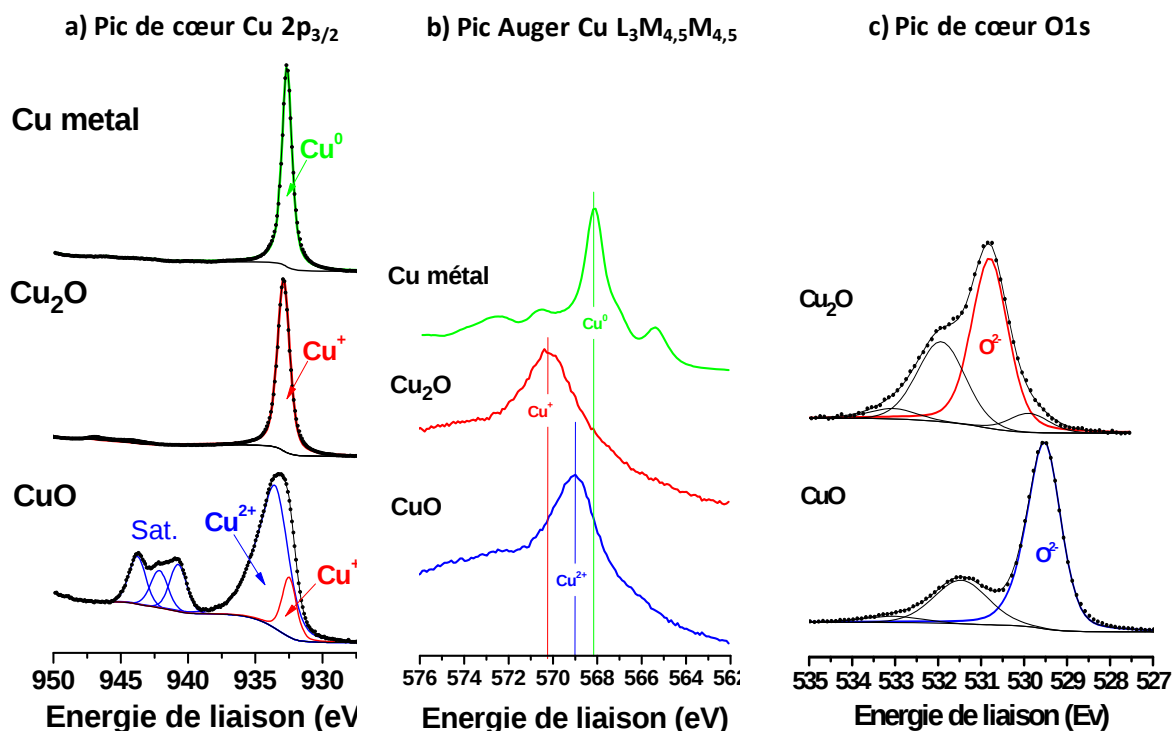


Figure III-33 : Spectres du pic de cœur Cu2p_{3/2} (a), du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} (b) et du pic de cœur O1s (c) caractéristiques des différents matériaux de référence Cu, CuO et Cu₂O.

Le tableau III-1 regroupe les énergies de liaison relatives aux différents composés de référence Cu, Cu₂O et CuO du pic de cœur Cu2p_{3/2}, du pic de cœur O1s et du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5}.

Composés de référence	Cu2p _{3/2} (eV)	O1s (eV)	Cu L ₃ M _{4,5} M _{4,5} (eV)
Cu	932,6	-	568,1
Cu ₂ O	932,8	530,7	570,2
CuO	933,7	529,6	568,9

Tableau III-1 : Energies de liaisons relatives aux différents composés de référence Cu, Cu₂O et CuO du pic de cœur Cu2p_{3/2}, du pic de cœur O1s et du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5}.

Nous avons focalisé nos études XPS sur deux types de couches de CuO présentant des performances électrochimiques intéressantes afin d'appréhender les mécanismes d'oxydo-réduction se déroulant au cours de l'insertion/désinsertion du lithium et d'étudier la formation de la couche de passivation au cours du cyclage ; il s'agit des couches préparées à

température ambiante ou à 350°C sous une pression totale de 1 Pa. Il faut noter que des précautions particulières ont été prises afin d'éviter toute contamination. Après cyclage, les piles bouton ont été démontées en boîte à gants, les électrodes ont été soigneusement rincées dans du DMC puis transférées dans des vacutainers.

4.2.3.2) Etude des couches minces préparées à température ambiante

- Etude des processus d'oxydo-réduction (après décapage mécanique) :

La figure III-34 regroupe les différentes électrodes cyclées par voltamétrie (1^{er} et 2nd cycle) qui ont été analysées par spectroscopie XPS.

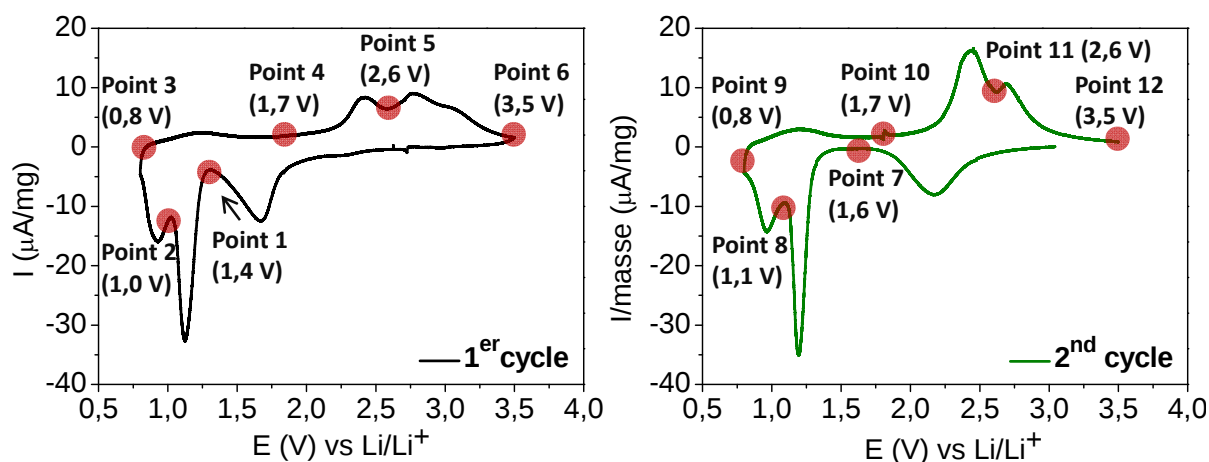


Figure III-34 : points d'analyse lors a) du 1^{er} cycle et b) du 2nd cycle voltamétrique des couches minces préparées à TA et à une pression totale de 1 Pa.

L'analyse du pic Auger $\text{Cu L}_{3}\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ et du pic O1s permet le suivi des processus redox au cours du cyclage. Lors de la première décharge (figure III-35), le cuivre initialement présent sous la forme de Cu^{2+} est rapidement réduit en Cu^0 et Cu^+ dès le point 1 (décharge à 1,4 V). Lorsque la décharge est poursuivie, dès le point 2 (décharge à 1 V), seul le cuivre métallique est détecté. Lors de la charge, le cuivre métallique n'est réoxydé partiellement qu'en toute fin de charge (point 6), malgré la désinsertion de plus d'un ion Li^+ . Coexistent alors du Cu^+ en proportion majoritaire et du Cu^0 . L'analyse du pic de cœur O1s confirme ces résultats. Avant cyclage, l'oxygène est présent sous la forme d'ions O^{2-} environnés de Cu^{2+} comme dans CuO . Une composante localisée à plus haute énergie de liaison rend compte de la présence de groupements hydroxyde ($-\text{OH}$), ces derniers étant systématiquement présents à la surface de CuO [13, 14]. Dès le début de la décharge (point 1), le pic caractéristique du matériau est décalé vers les plus fortes énergies de liaison ; il est attribué à des ions oxygène environnés de Cu^+ comme dans Cu_2O . Par ailleurs, de

nouveaux pics sont observés : un pic de faible intensité à 529,0 eV caractéristique du Li_2O , un pic à 531,3 eV qui pourrait correspondre à une espèce de type Li_xO_y et un pic à 532,0 eV attribuable à la présence de carbonates (observés malgré le décapage). Comme nous le verrons ultérieurement, lors de la décharge se forme une couche d'interphase qui est notamment constituée de Li_2CO_3 . Lorsque la décharge se poursuit, la composante caractéristique des ions oxygène environnés de cuivre n'est plus observée. Néanmoins, les trois autres composantes subsistent avec des proportions qui varient au cours du cyclage (points 2 à 6). La composante caractéristique du matériau n'est observée qu'en fin de charge (point 6) et correspond à des ions oxygène environnés de Cu^+ comme dans Cu_2O .

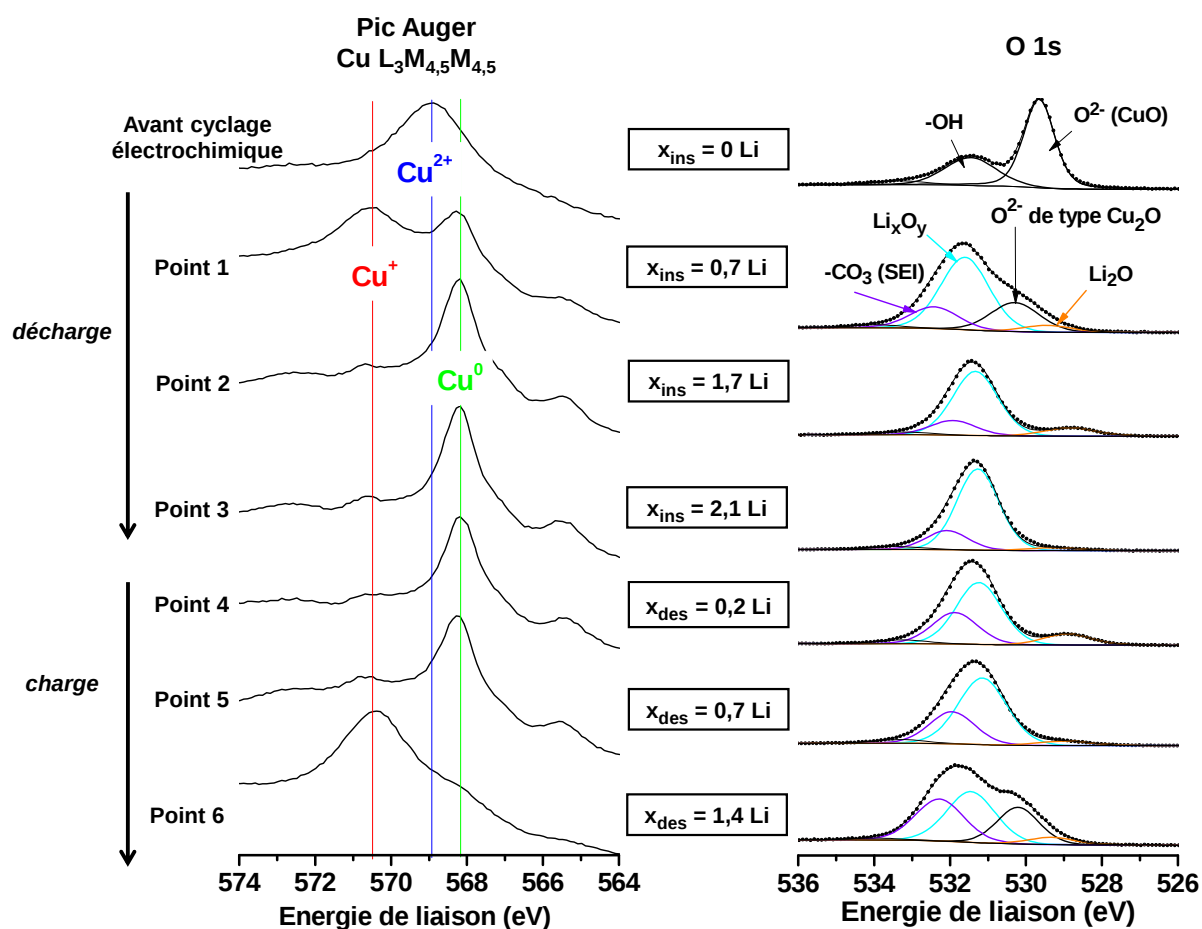


Figure III-35 : Spectres du pic Auger Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} et du pic de cœur O1s obtenus en différents points du premier cycle voltamétrique et après décapage mécanique des couches minces préparées à TA sous une pression totale de 1 Pa. Le nombre d'ions Li⁺ insérés au cours de la décharge (x_{ins}) et désinsérés au cours de la charge (x_{des}) est également précisé pour chaque point d'analyse.

Une étude similaire a été menée au cours du second cycle (figure III-36). Elle confirme les évolutions observées au 1^{er} cycle. Une différence est néanmoins observée en fin de charge (points 11 et 12). La détection de la composante caractéristique de Cu⁺ sur le spectre Auger et celle

caractéristique des ions oxygène environnés de Cu^+ sur le pic de cœur O1s est observée à plus bas potentiel (dès 2,6 V). En fin de charge, seule cette composante est présente sur le spectre Auger, indiquant que tous les Cu^0 ont été réoxydés en Cu^+ .

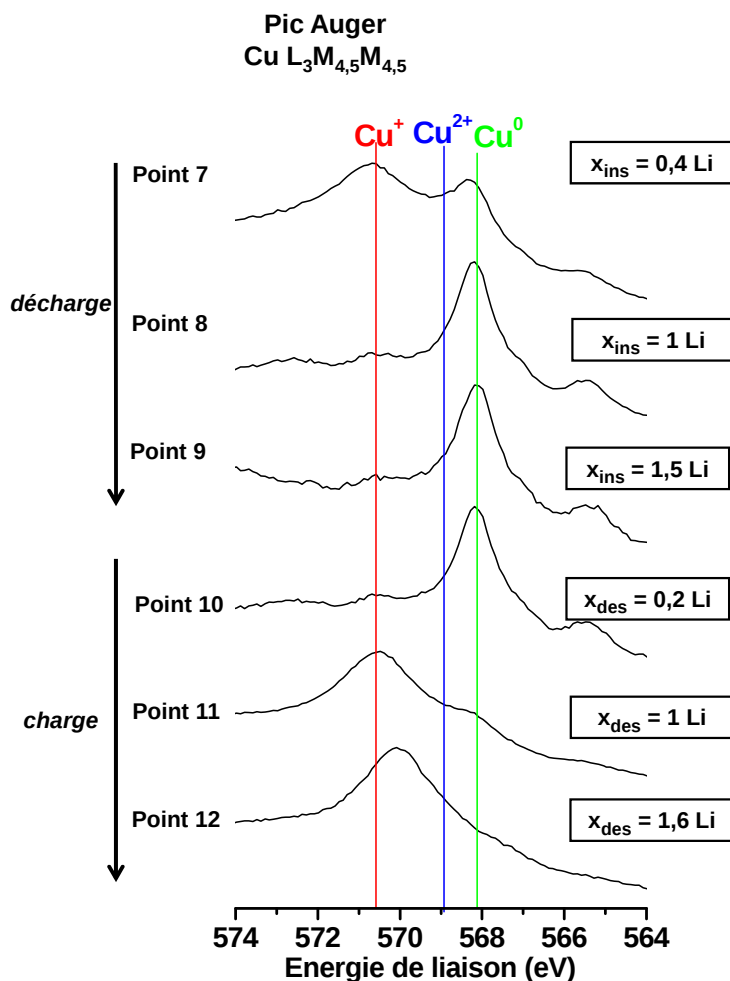


Figure III-36 : Spectres du pic Auger Cu $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$ et du pic de cœur O1s obtenus en différents points du second cycle voltamétrique et après décapage mécanique des couches minces préparées à TA sous une pression totale de 1 Pa. Le nombre d'ions Li^+ insérés au cours de la décharge (x_{ins}) et désinsérés au cours de la charge (x_{des}) est également précisé pour chaque point d'analyse.

L'étude couplée du pic Auger Cu $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$ et du pic de cœur O1s semble donc montrer que le cuivre +II est réduit dès le début de l'insertion et qu'en fin de décharge il est présent sous la forme de Cu^0 . Le cuivre métallique n'est réoxydé que partiellement en charge conduisant à la formation de Cu_2O . En ce qui concerne les autres composantes constituant le pic de cœur O1s, l'interprétation semble beaucoup moins aisée. Des analyses complémentaires sont en cours pour préciser l'attribution du pic à 531,3 eV.

- Etude de la couche d'interphase de type SEI (avant décapage mécanique) :

Pour toutes les couches minces analysées avant un décapage mécanique, le cuivre n'a pas été détecté, ce qui indique qu'une couche d'interphase de type SEI, dont l'épaisseur est au moins égale à 5 nm, recouvre les différentes électrodes. L'analyse fine des pics de cœur O1s, C1s, Li1s, F1s et P2p a permis de suivre la composition chimique de la couche de SEI au cours du cyclage. L'analyse fine du pic C1s de la couche mince de départ nous montre qu'il est caractérisé par la présence de trois composantes (figure III-37) :

- une composante majoritaire située à une énergie de liaison de 285 eV (carbone de contamination) toujours présent à l'extrême surface,
- une composante minoritaire, située à une énergie de liaison plus élevée de 286,4 eV associée à un atome de carbone entouré par un atome d'oxygène,
- une composante minoritaire, située à une énergie de liaison de 288,5 eV et caractéristique d'un atome de carbone entouré par 2 atomes d'oxygène.

En ce qui concerne les composantes du pic C1s, des résultats similaires ont été obtenus par spectroscopie XPS pour des couches minces de TiO_yS_z [15] ou de V_2O_5 [16].

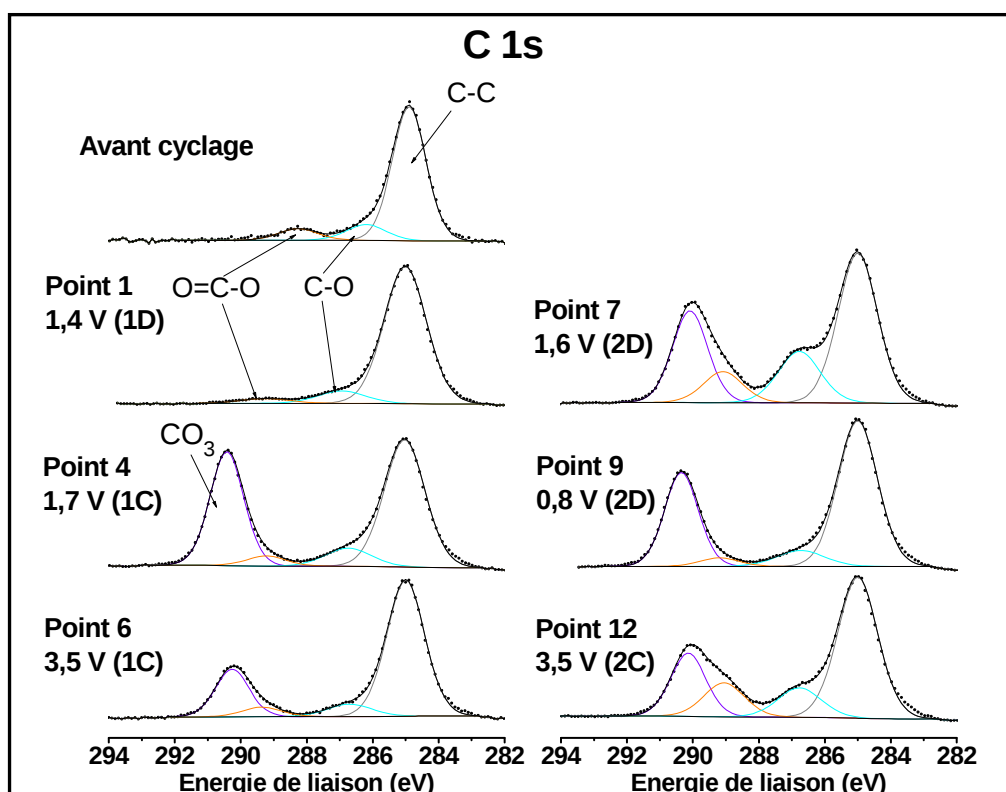


Figure III-37 : Spectres du pic de cœur C1s obtenus en différents point du cyclage potentiostatique et avant décapage mécanique des couches minces préparées en configuration inclinée à TA (D : point d'analyse en décharge, C : point d'analyse en charge).

Dès le début de l'insertion du lithium (point 1), une couche de SEI est présente à la surface de l'électrode. Elle est composée majoritairement de LiF (+ 1% de phosphates). Au cours de la décharge, la composition chimique évolue et les analyses indiquent la présence majoritaire de Li_2CO_3 en fin de décharge (pic à 290 eV) (figure III-37 et tableau III-2). Au cours de la première charge, la proportion de Li_2CO_3 diminue à partir du point 5 et en fin de charge (point 6), la SEI est à nouveau majoritairement composée de LiF et de quelques pourcents de phosphates. La même évolution est observée au cours du second cycle. Ceci suggère que la SEI est constituée de plusieurs couches dont la composition semble dépendre du potentiel. Ainsi, à plus haut potentiel, il y a formation majoritaire de LiF et de quelques pourcents de phosphates alors qu'à plus bas potentiel il se forme du Li_2CO_3 . Au cours de la charge, la couche supérieure de la SEI, formée majoritairement de Li_2CO_3 , est en partie dissoute. Cette dernière se reforme à nouveau lors de la charge suivante. Une telle structure multicouche de la SEI a aussi été mise en évidence dans le cas d'électrodes négatives de carbone [17].

	Point 1 (D 1,4 V)	Point 2 (D 1V)	Point 3 (D 0,8 V)	Point 4 (C 1,7 V)	Point 5 (C 2,6 V)	Point 6 (C 3V)
F (LiF)	33,4	0	0	0,5	0	29,4
P (phosphates)	1,6	0	0	0	0	1,3
C4 Li_2CO_3	0	9,1	8,3	11,2	11,6	2,1
C3 oxalates	0,5	4,3	1,72	1,2	0,9	0,5
C2 C-O	1,3	2,0	1,9	2,5	1,9	0,7
	Point 7 (D 1,4 V)	Point 8 (D 1V)	Point 9 (C 1,7 V)	Point 10 (C 2,6 V)	Point 11 (C 3V)	Point 12 (C 3,5 V)
F (LiF)	9	0,46	0,3	0	0,4	1,3
P (phosphates)	2,8	0	0	0	0	0,8
C4 Li_2CO_3	5,9	13	10	9,1	10,5	7,4
C3 oxalates	2,2	2	1,1	1,6	0,7	4,6
C2 C-O	4,0	2,1	2,4	2,3	2,4	4,3

Tableau III-2 : Résultats de l'analyse quantitative (pourcentages atomiques) réalisée avant décapage mécanique sur les couches minces préparées à TA en différents points du cyclage voltamétrique (D et C correspondent respectivement à des points d'analyse en décharge et en charge).

4.2.3.3) Etude des couches minces préparées à 350 °C

- Etude des processus d'oxydo-réduction (après décapage mécanique) :

L'analyse du pic Auger Cu $L_{3/2}M_{4,5}M_{4,5}$ et du pic de cœur Cu $2p_{3/2}$ nous permet de suivre l'évolution des processus redox au cours des cycles. Cette étude a été menée sur des électrodes ayant subi un cyclage galvanostatique à une densité de courant de $6,6 \mu A.cm^{-2}$ entre 0,8 V et 3 V $vs Li^+/Li$, après la 1^{ère} décharge, la 1^{ère} charge, la 5^{ème} décharge, la 5^{ème} charge et la 20^{ème} charge. Comme nous l'avons vu précédemment, pour ces couches minces de CuO préparées à 350°C, la capacité en charge au 1^{er} cycle est nettement inférieure à la capacité obtenue en décharge, traduisant l'existence d'une forte irréversibilité. Néanmoins, au cours des cycles suivants, la capacité augmente de manière continue jusqu'à atteindre une valeur maximale vers le 20^{ème} cycle (figure III-38).

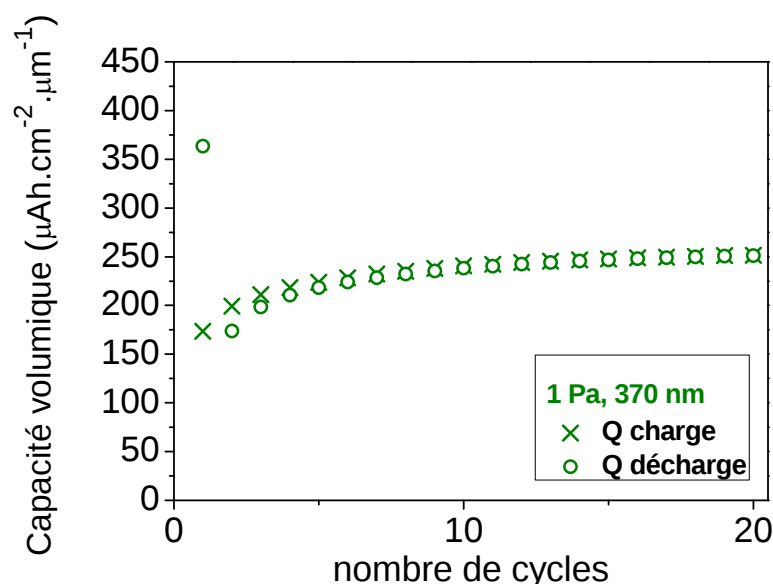


Figure III-38 : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles des couches minces préparées à 350°C en configuration inclinée sous une pression totale de 1 Pa.

L'analyse du pic Auger Cu $L_{3/2}M_{4,5}M_{4,5}$ et du pic de cœur Cu $2p_{3/2}$ pour la couche brute montre que l'extrême surface de l'électrode est majoritairement composée de Cu²⁺ (présence des 3 pics satellites à plus haute énergie de liaison) mais comporte également une faible proportion de Cu⁺ (figure III-39). Il faut par ailleurs noter que le pic de cœur O1s est également caractérisé par deux composantes : l'une très intense à 529,7 eV qui correspond à des ions oxygène environnés de Cu²⁺ et l'autre à 531,5 eV d'intensité plus faible attribuable à un environnement hydroxyde. Ces résultats montrent que la composante d'extrême surface est proche de CuO_{0,9}, en accord avec la

composition déterminée par spectroscopie Auger sur les premières dizaines de nanomètres (voir chapitre II). Le spectre du pic de coeur Cu2p_{3/2} pour les électrodes lithiées ne fait apparaître qu'un seul pic localisé à 932,6 eV et par conséquent ne permet pas la différenciation de Cu⁰ et Cu⁺.

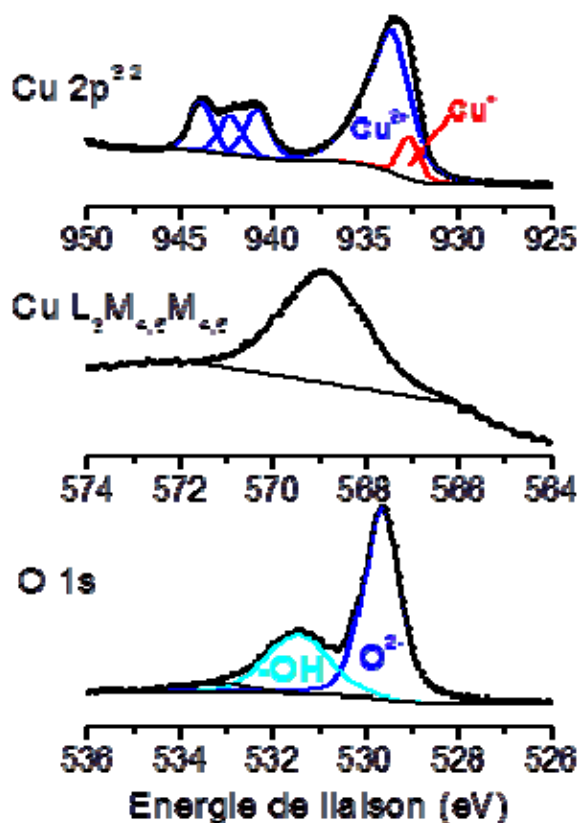


Figure III-39 : Résultats de l'analyse XPS des couches minces préparées en configuration inclinée à 350°C, avant cyclage électrochimique.

En revanche l'analyse du pic Auger montre qu'à la fin de 1^{ère} décharge et de la 5^{ème} décharge tous les ions Cu²⁺ ont été réduits en Cu⁰ (figure III-40). A la fin de la 1^{ère} charge, le cuivre est majoritairement présent à l'état métallique et sous forme de Cu⁺. Ce résultat est en accord avec le fait qu'il existe une forte irréversibilité lors du premier cycle galvanostatique, moins de la moitié des ions lithium insérés au cours de la décharge est désinsérée en charge. A la fin de la 5^{ème} charge, le cuivre est systématiquement présent sous la forme de Cu⁺ et subsiste une faible proportion de cuivre métallique. A la fin de la 20^{ème} charge, tous les atomes de Cu⁰ sont réoxydés en Cu⁺.

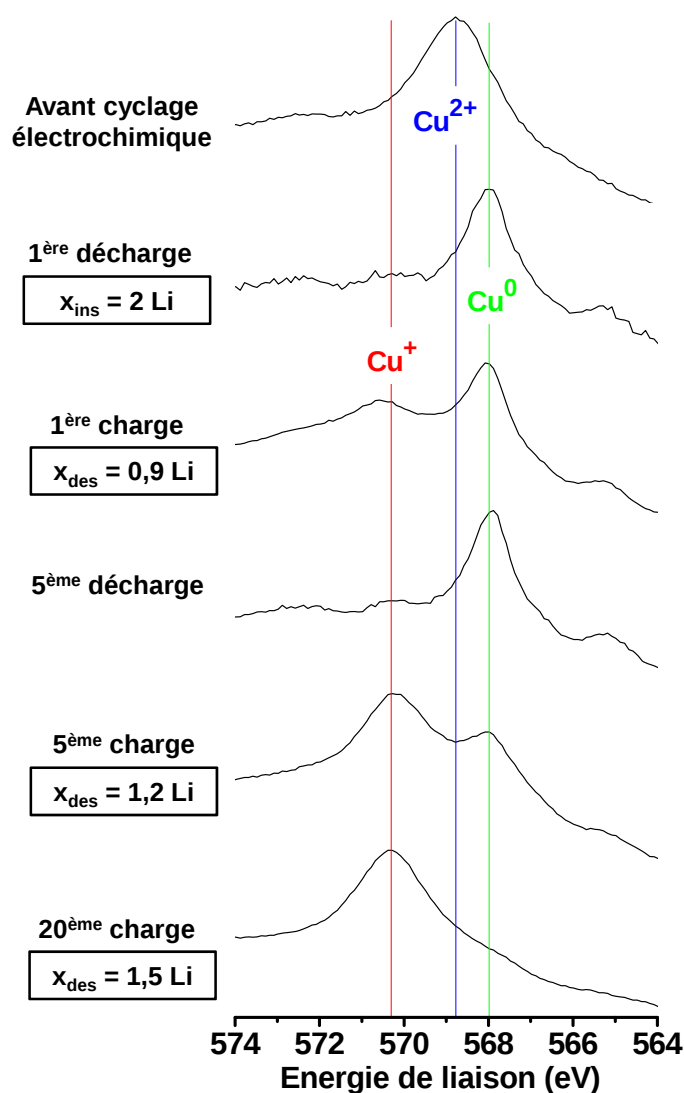


Figure III-40 : Résultats de l'analyse du pic Auger Cu $L_{3,4,5}M_{4,5}$ réalisée après décapage mécanique des couches minces préparées à 350°C et à une pression totale de 1 Pa .

L'étude du pic Auger permet par conséquent d'attribuer l'augmentation de la capacité au cours du cyclage à une amélioration de la réversibilité des processus redox.

- Analyse avant décapage :

Avant décapage, l'analyse du pic de cœur C1s nous montre que la SEI est présente sur toutes les électrodes et est essentiellement constituée de Li_2CO_3 (pic localisé à 290,2 eV) (figure III-41). Par ailleurs, en fin de 1^{ère}, 5^{ème} et 20^{ème} charge, du fluor et du phosphore sont également détectés, ce qui montre que la SEI est également minoritairement constituée de LiF et de phosphates (de l'ordre de 2-4 % en pourcentage atomique). Ces résultats semblent être en bon accord avec les premiers résultats obtenus sur les électrodes de CuO préparées à température ambiante et cyclées

par voltamétrie cyclique, montrant que la SEI possède une structure multicouche. La teneur en Li_2CO_3 varie peu au cours du cyclage. La détection du LiF est favorisée par la remontée du potentiel, par la dissolution partielle de Li_2CO_3 ou plus probablement par la fissuration de l'électrode qui s'opère préférentiellement lors de la charge.

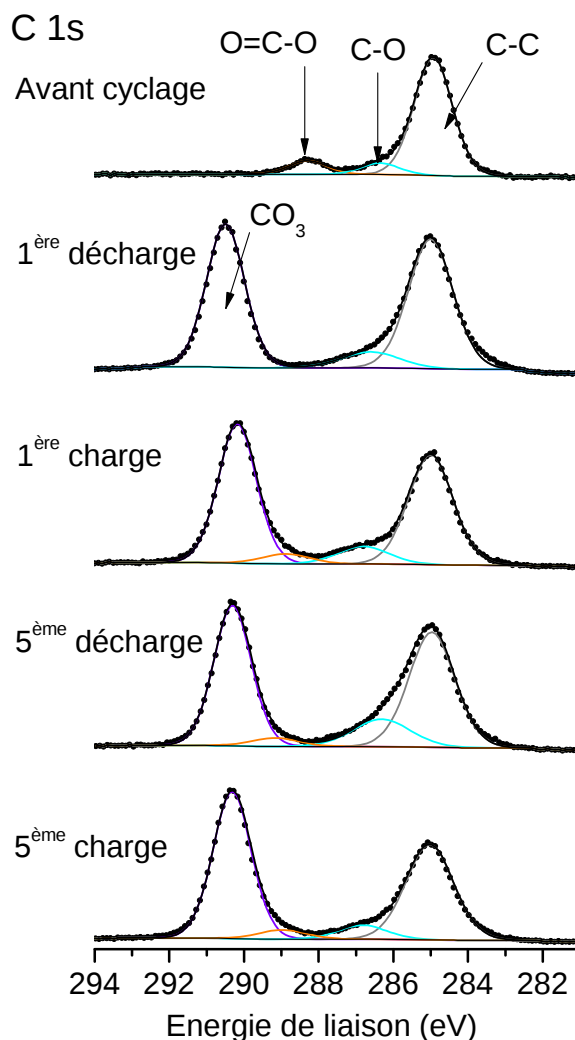


Figure III-41 : Analyse des pics de cœur C1s des couches minces préparées à 350°C, avant décapage mécanique en différents point du cyclage galvanostatique.

4.2.3.4) Conclusion

Cette étude par spectroscopie XPS nous montre que la SEI possède une structure multicouche et que celle-ci se forme dès le début de l'insertion du lithium. Elle est majoritairement constituée de Li_2CO_3 et/ou de LiF (en fonction du potentiel). De plus, les ions cuivre initialement présents essentiellement sous la forme Cu^{2+} sont totalement réduits lors de la décharge en Cu^0 . En revanche, la réoxydation du cuivre métallique n'est que partielle au cours de

la charge et conduit au mieux à 100 % de Cu^+ . L'augmentation de la capacité au cours du cyclage pour les électrodes préparées à 350 °C sous une pression de 1 Pa est corrélée à une amélioration de la réversibilité des processus rédox. L'étude du pic de coeur O1s ne nous permet pas en l'état actuel de proposer une attribution précise des différents pics observés. Un pic caractéristique d'un oxygène environné de lithium comme dans Li_2O a systématiquement été détecté à partir de la 1^{ère} décharge. Néanmoins, un second pic beaucoup plus intense a également été détecté de manière systématique à plus forte énergie de liaison et des analyses complémentaires sont en cours pour permettre une identification précise. Il faut noter que même après un décapage mécanique, du Li_2CO_3 est observé. La morphologie initiale peu dense de ces électrodes ainsi que la fissuration progressive de ces dernières au cours du cyclage semblent être à l'origine de la détection du Li_2CO_3 .

4.2.4) Etude par microscopie électronique en transmission

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Adrien Boulineau du CEA-LITEN (Grenoble) sur un microscope en transmission à balayage (STEM) en mode HAADF, ce qui permet d'obtenir des images avec un contraste de phase : les éléments les plus lourds qui ont un plus grand pouvoir diffusant des électrons apparaissent en clair. Des films de CuO (100 nm d'épaisseur) préparés à TA en configuration inclinée sous une pression partielle de 1 Pa ont été déposés sur des grilles de MET en or recouvertes d'une fine couche de carbone. Celles-ci sont maintenues à l'intérieur d'une grille d'inox de 12 mm de diamètre environ. Ces électrodes ont ensuite été montées en pile bouton en boîte à gants. Elles ont été caractérisées avant cyclage électrochimique et au cours du premier cycle galvanostatique, en fin de décharge (arrêt à un potentiel de 0,8 V) et en fin de charge (arrêt à un potentiel de 3,5 V).

Avant cyclage électrochimique :

Le matériau de départ est homogène et constitué de particules quasi-sphériques d'environ 10 nm (figure III-42a). Le cliché de diffraction met en évidence la présence de plusieurs anneaux de diffraction et confirme le caractère polycristallin de l'échantillon, uniquement composé de CuO (figure III-42b).

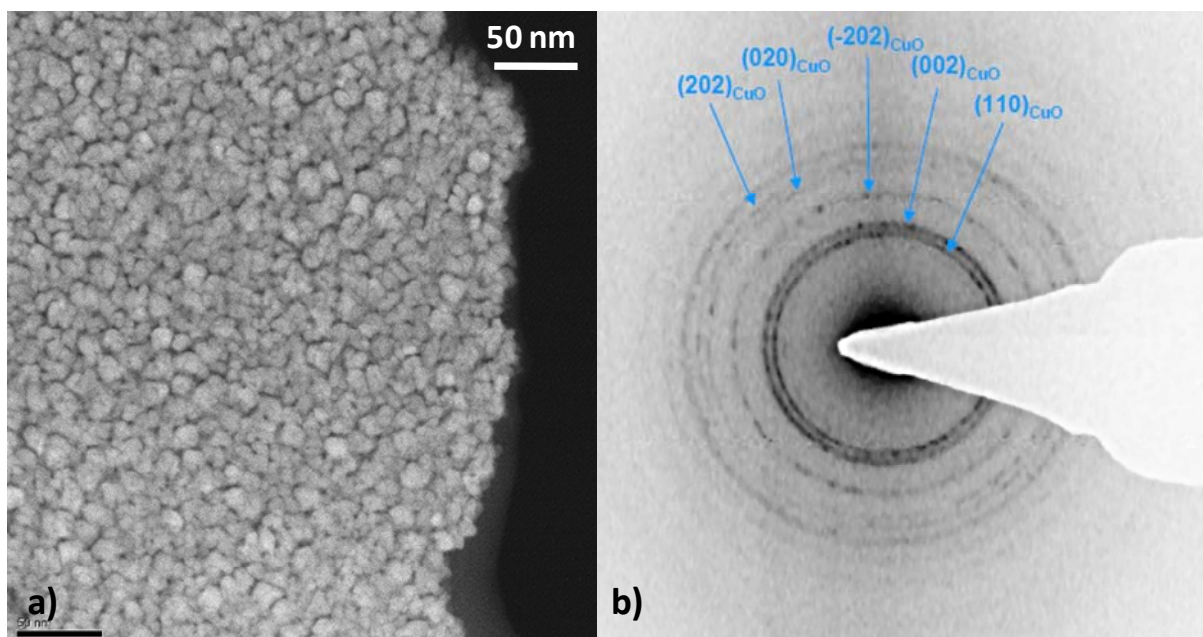


Figure III-42 : a) Image MET et b) cliché de diffraction d'une couche mince avant cyclage électrochimique.

Fin de première décharge :

Après une décharge jusqu'à 0,8 V, le matériau d'électrode obtenu est homogène et est constitué de particules sphériques d'environ 5 nm (figure III-43). Nous observons donc une diminution de la taille des particules au cours de la réaction d'insertion du lithium. Le cliché de diffraction obtenu montre que le matériau est constitué de plusieurs nanocristaux de cuivre. De plus, le contraste de phase observé par imagerie montre que chaque grain de cuivre (en clair) est entouré d'éléments plus légers. Ceci suggère une structure de type cœur-écorce dans laquelle chaque nanoparticule de cuivre serait entourée d'une matrice amorphe d'oxyde de lithium.

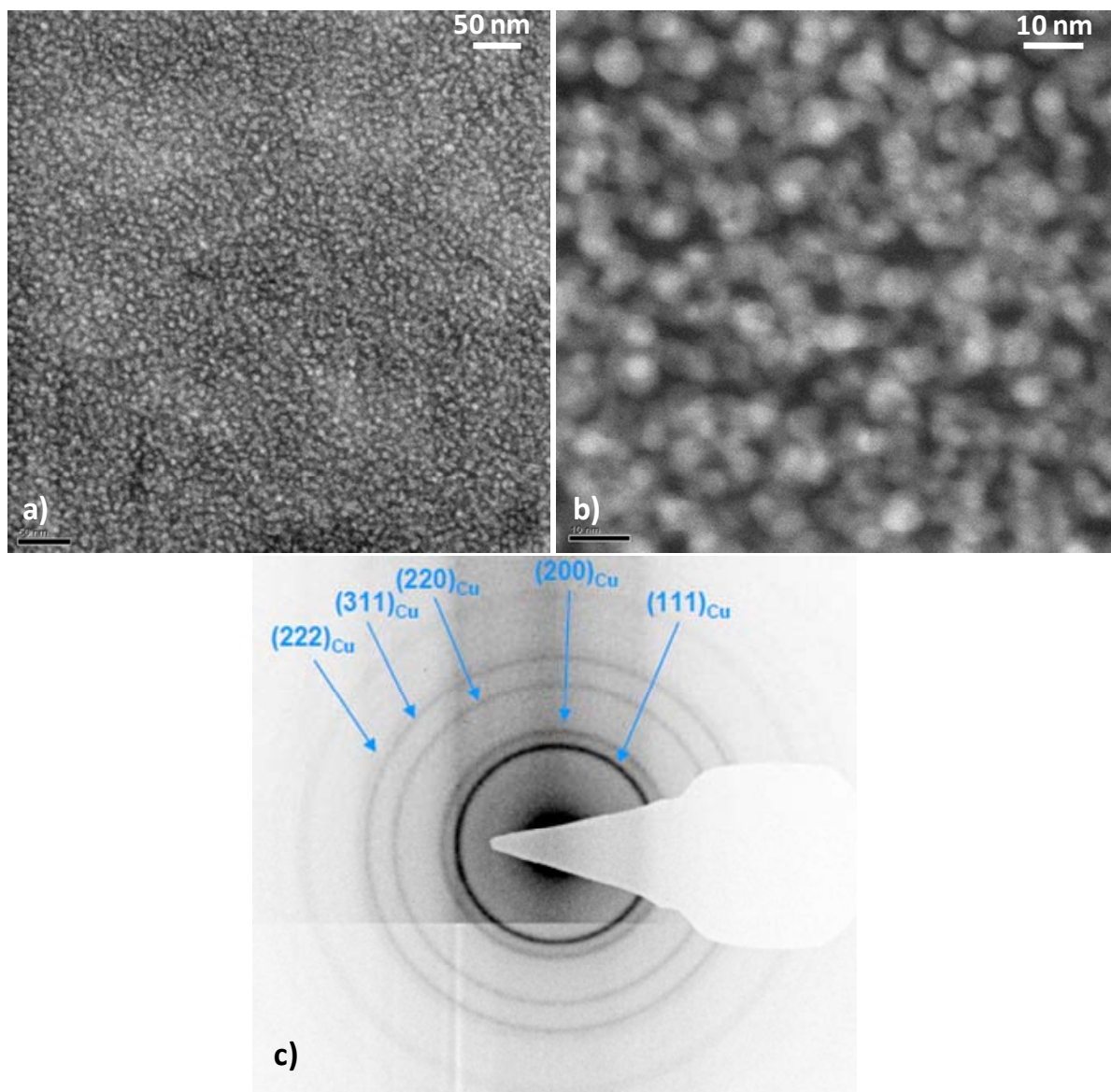


Figure III-43 : a) et b) Images MET et c) cliché de diffraction d'une couche mince en fin de décharge jusqu'à un potentiel de 0,8 V.

Fin de première charge :

Le matériau obtenu en fin de charge présente une morphologie différente du matériau avant cyclage et de celui obtenu en fin de décharge (figure III-44) avec des particules d'environ 20 nm. Le cliché de diffraction met en évidence la présence de Cu_2O et de Li_2O cristallisés.

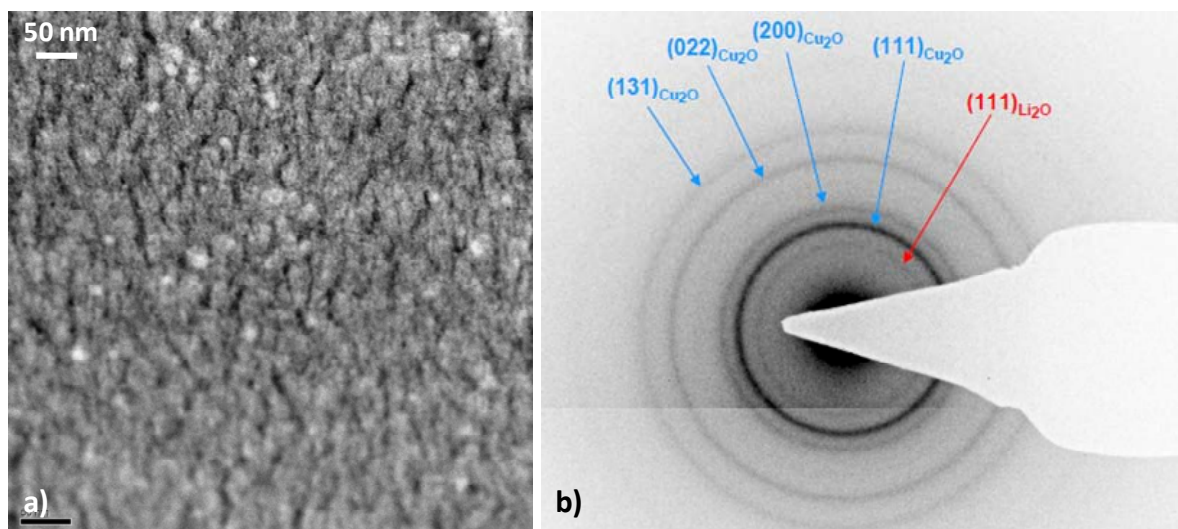


Figure III-44 : a) Image MET et b) cliché de diffraction d'une couche mince en fin de charge (3,5 V).

Les résultats de l'analyse par microscopie électronique en transmission montrent la présence en fin de décharge de cuivre métallique uniquement et en fin de charge de Cu_2O et de Li_2O . Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus par spectroscopie XPS. De plus, les résultats obtenus en imagerie suggèrent qu'en fin de décharge les nanoparticules de cuivre sont entourées d'une matrice peu cristallisée d'oxyde de lithium, également mise en évidence par XPS (voir la partie 4.2.3), suivant une structure de type cœur-écorce. L'image obtenue en fin de charge montre aussi l'évolution de la microstructure du matériau d'électrode au cours du premier cycle.

Enfin, les résultats obtenus par diffraction des rayons X, sur une électrode en fin de décharge et en fin de charge (couches minces préparées en configuration inclinée à TA et sous une pression totale de 1 Pa) ont également montré la présence de Cu_2O en fin de charge et l'amorphisation du matériau au cours du cyclage galvanostatique (figure III-45). De plus, les pics du substrat inox peuvent masquer les pics correspondant au cuivre. Pour ces raisons, nous n'avons pas réalisé d'étude *in situ* au cours du cyclage par diffraction des rayons X.

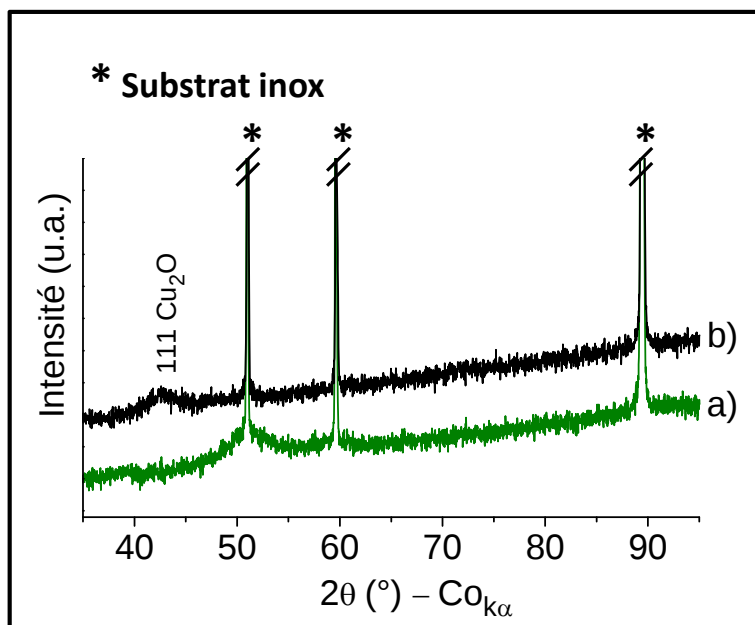


Figure III-45 : Diffractogrammes des rayons X obtenus sur une électrode (couche mince de CuO préparée à TA en configuration inclinée sous une pression totale de 1 Pa) a) en fin de décharge et b) en fin de charge.

5) Protection de l'électrode par un dépôt de LiPON

Une couche d'électrolyte solide (LiPON) d'environ 70 nm a été déposée sur une électrode de CuO (couche mince préparée en configuration inclinée à TA et à une pression totale de 1,5 Pa) afin de limiter le contact avec l'électrolyte liquide et la formation d'une SEI à la surface de l'électrode. Ces couches minces ont été cyclées à une densité de courant de $1,6 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ durant deux cycles, à $3,3 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ durant le 3^{ème} cycle puis à $6,6 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. La figure III-46 montre le comportement électrochimique de ces couches et permet de le comparer à celui d'une couche mince de CuO sans couche protectrice de LiPON.

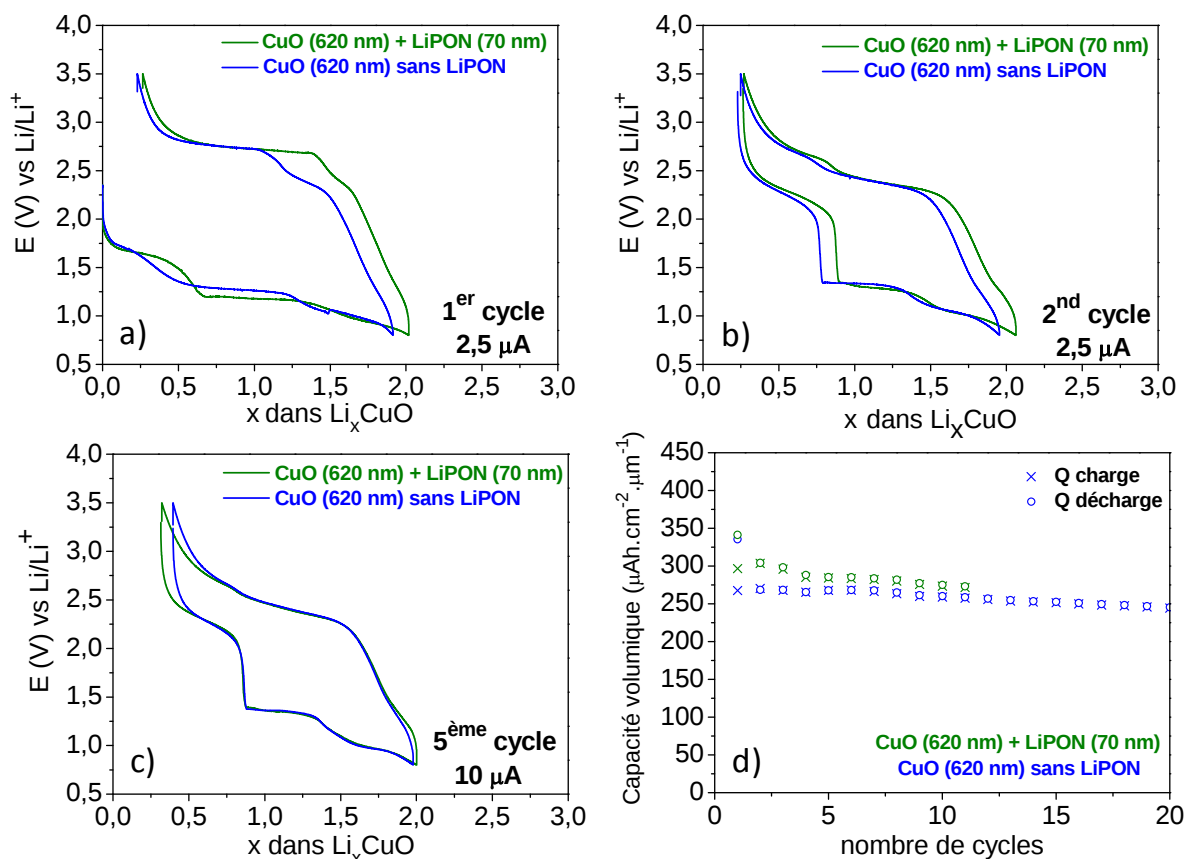


Figure III-46 : courbes de cyclage galvanostatique des couches minces de CuO avec ou sans un dépôt de LiPON cyclées à une densité de courant de $1,6 \mu\text{A.cm}^{-2}$ lors a) du 1^{er} cycle et b) lors du second cycle et à une densité de courant de $6,6 \mu\text{A.cm}^{-2}$ c) lors du 5^{ème} cycle. d) Evolution de la capacité volumique correspondant à ces couches minces.

Lors du premier cycle, la capacité irréversible est légèrement moins importante dans le cas des couches minces avec le LiPON (1,75 ions Li^+ désinsérés) comparée à celle des couches minces sans le LiPON (1,68 ions Li^+ désinsérés). Nous remarquons cependant que l'évolution de la capacité est similaire pour ces deux couches minces, avec une diminution de celle-ci au cours du cyclage.

Les images MEB obtenu à la fin de la 12^{ème} charge (figure III-47) montre le décollement de la couche de LiPON et la formation de fissures induites par les variations volumiques successives. Il est donc logique que les courbes de cyclage des électrodes avec et sans « protection » de LiPON soient semblables. On peut néanmoins supposer que cette couche de protection se maintient lors de la première charge.

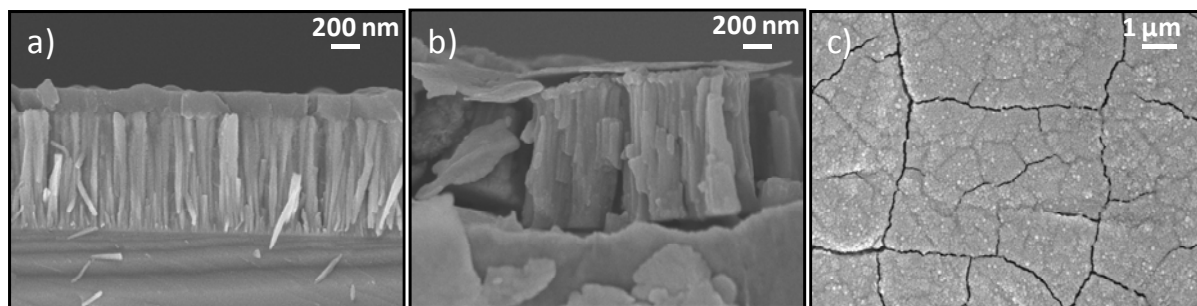


Figure III-47 : a) section de l'empilement CuO-LiPON avant cyclage électrochimique (dépôt sur un substrat en silicium), b) section et c) surface de l'électrode CuO-LiPON à la fin de la 12^{ème} charge.

6) Evaluation des performances d'une micropile Li/CuO

Comme nous l'avons vu précédemment, toutes les couches minces de CuO stœchiométrique permettent l'insertion de 2 ions Li^+ / CuO lors d'une décharge jusqu'à 0,8 V et l'obtention d'une capacité volumique très élevée ($396 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). Ceci confère à ces couches minces de CuO un intérêt pour les applications nécessitant l'utilisation d'une source d'énergie non rechargeable. La figure III-48 montre le comportement électrochimique des couches minces préparées à TA en configuration inclinée sous une pression totale de 1,5 Pa, lors d'une décharge jusqu'à 0,2 V sous une résistance constante de $3,3 \text{ M}\Omega$. Ce type de cyclage est usuellement utilisé pour estimer le comportement électrochimique de piles.

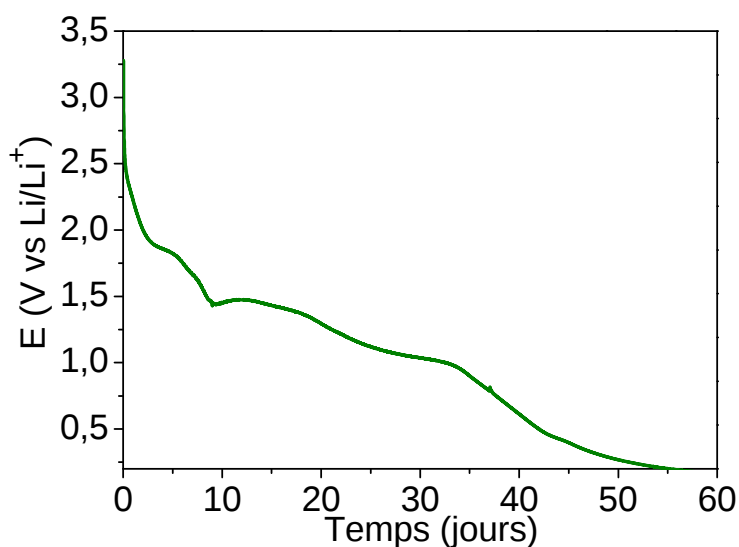


Figure III-48 : Courbe de décharge d'une pile Li/CuO sous l'application d'une résistance constante de $3,3 \text{ M}\Omega$.

La capacité obtenue en fin de décharge est de $396 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$, ce qui correspond à 2,6 ions Li^+ insérés, et confirme l'intérêt de ce matériau en micropile au lithium. Nous observons lors de la décharge la présence de quatre plateaux (ou pseudo-plateaux) respectivement à 2,2 V, 1,85 V, 1,5 V et 1,05 V. L'allure de la courbe de décharge est donc proche de celle obtenue lors d'un cyclage galvanostatique. De plus, son allure caractéristique permet une estimation aisée de l'état de décharge de ce système.

7) Intégration des couches minces de CuO dans une microbatterie au lithium

7.1) Elaboration du système tout solide

Les microbatteries ont été préparées sur un wafer de quartz ou un wafer de silicium d'un diamètre de 4 pouces (figure III-49). Le wafer de silicium est préalablement recouvert d'une couche de 100 nm assurant l'isolation électronique et d'une couche barrière de 500 nm servant à éviter la diffusion du lithium dans le wafer de silicium. Les microbatteries sont constituées d'une couche mince de CuO de 500 nm d'épaisseur, préparées en configuration inclinée, à TA et à une pression totale de 1,5 Pa, d'une couche de LiPON d'environ $1,4 \mu\text{m}$ préparée par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de Li_3PO_4 sous atmosphère d'azote pur et d'une couche mince de lithium préparée par évaporation comme électrode négative. Le procédé d'élaboration des microbatteries comprend les étapes suivantes :

- dépôt à l'aide d'un masque mécanique des motifs du collecteur de courant constitué d'une couche de tungstène de 200 nm,
- dépôt à l'aide d'un autre masque mécanique de la couche d'électrode positive,
- transfert vers une boîte à gants du wafer et mise en place du masque mécanique pour le dépôt de la couche d'électrolyte solide (enceinte de dépôt connectée à la boîte à gants),
- dépôt d'une couche mince de lithium d'environ $3,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur (électrode négative) par évaporation sous vide.

L'ensemble est ensuite encapsulé en boîte à gants par un sandwich de protection étanche composé d'un film de paraffine et d'une plaque de verre. Le dépôt de la couche d'électrode positive a été réalisé dans l'enceinte Plassys de l'ICMCB tandis que toutes les autres étapes d'élaboration des microbatteries ont été réalisées au CEA.

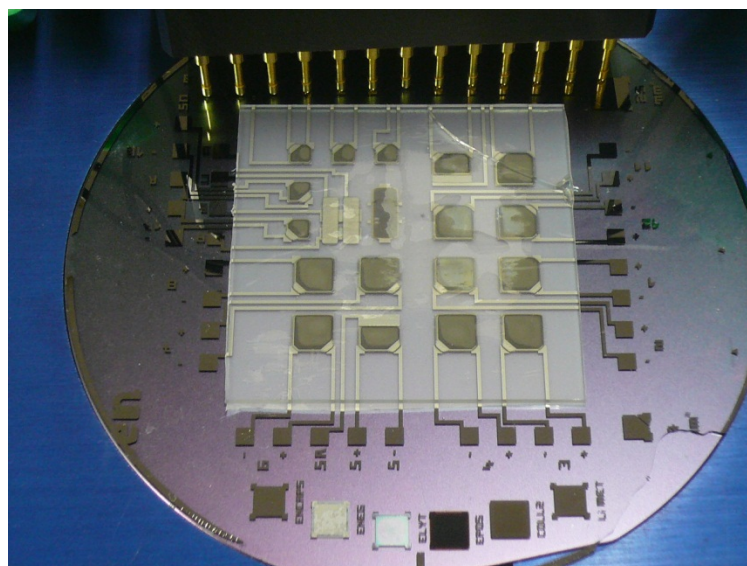


Figure III-49 : Photographie d'un wafer de quartz recouvert de plusieurs microbatteries CuO/LiPON/Li. Celui-ci est par ailleurs connecté au banc de cyclage électrochimique.

7.2) Etude du système CuO/LiPON/Li

7.2.1) Comportement lors d'un cyclage voltamétrique

La figure III-50 montre les trois premiers cycles voltamétriques obtenus avec une microbatterie CuO/LiPON/Li. Lors du premier cycle, quatre pics de réduction sont observés, respectivement à 1,9 V, 1,5 V, 1,2 V et 0,9 V. Lors de la charge, trois pics d'oxydation respectivement à 1,2 V, 2,4 V et 2,7 V sont présents. De plus, le second et troisième cycle diffèrent du premier cycle avec la présence de 3 pics de réduction, respectivement à 2,1 V, 1,1 V et 0,9 V. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus avec un électrolyte liquide (le léger décalage des pics d'oxydation et de réduction s'explique par la plus faible conductivité ionique de l'électrolyte solide). Ceci confirme que dans le cas d'un électrolyte liquide, le pic de réduction observé à environ 0,9 V (avec le pic d'oxydation associé à 1,4 V) ne correspond pas à une étape de formation (dissolution) de la SEI. En ce qui concerne le pic de réduction à 1,9 V, observé uniquement lors de la première décharge de la microbatterie, celui-ci peut correspondre à une éventuelle réaction de l'électrolyte solide avec CuO et à la formation d'une interphase solide.

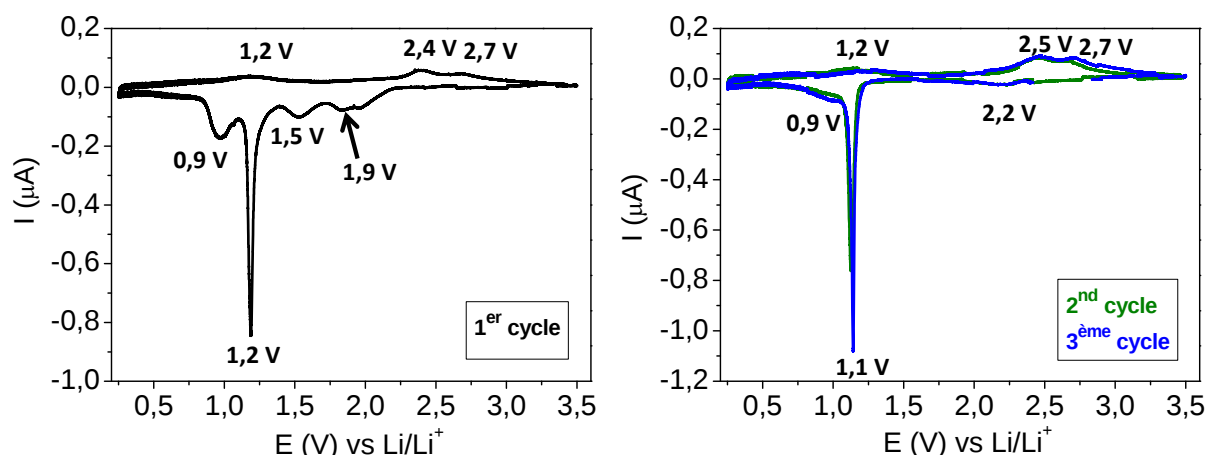


Figure III-50 : Courbes de voltamétrie obtenues avec les microbatteries tout solide à une vitesse de balayage de $5 \mu\text{V/s}$.

7.2.2) Comportement lors d'un cyclage galvanostatique

La figure III-51 montre les résultats obtenus lors du cyclage galvanostatique d'une microbatterie ayant une surface de $7,5 \text{ mm}^2$. L'allure des courbes de charge/décharge est en accord avec l'allure de la courbe de voltamétrie avec la présence à environ 1,8 V d'un pseudo-plateau, suivi d'un plateau à environ 1,3 V, et d'un troisième peu marqué à environ 1 V. Nous observons également une amélioration en cours de cyclage des processus d'oxydation/désinsertion des ions Li^+ . Ceci n'avait été observé en électrolyte liquide qu'avec les couches minces préparées à 350°C . Ici, l'utilisation de l'électrolyte solide exclut le rôle qui pourrait être joué par une augmentation de surface active ou par des réactions liées à une réactivité entre l'électrode et l'électrolyte pour expliquer cette augmentation de la capacité en cours de cyclage. Cette dernière semble donc davantage liée à une évolution de la microstructure du matériau d'électrode qui favorise les processus d'insertion, et plus particulièrement de désinsertion, du lithium. Enfin, la capacité volumique se stabilise à partir du 12^{ème} cycle à $200 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, ce qui est prometteur, au regard des résultats obtenus en électrolyte liquide avec des électrodes plus épaisses et des valeurs de capacité actuellement reportées dans la littérature pour les microbatteries au lithium. Une étude avec de plus forts régimes de courant est actuellement en cours.

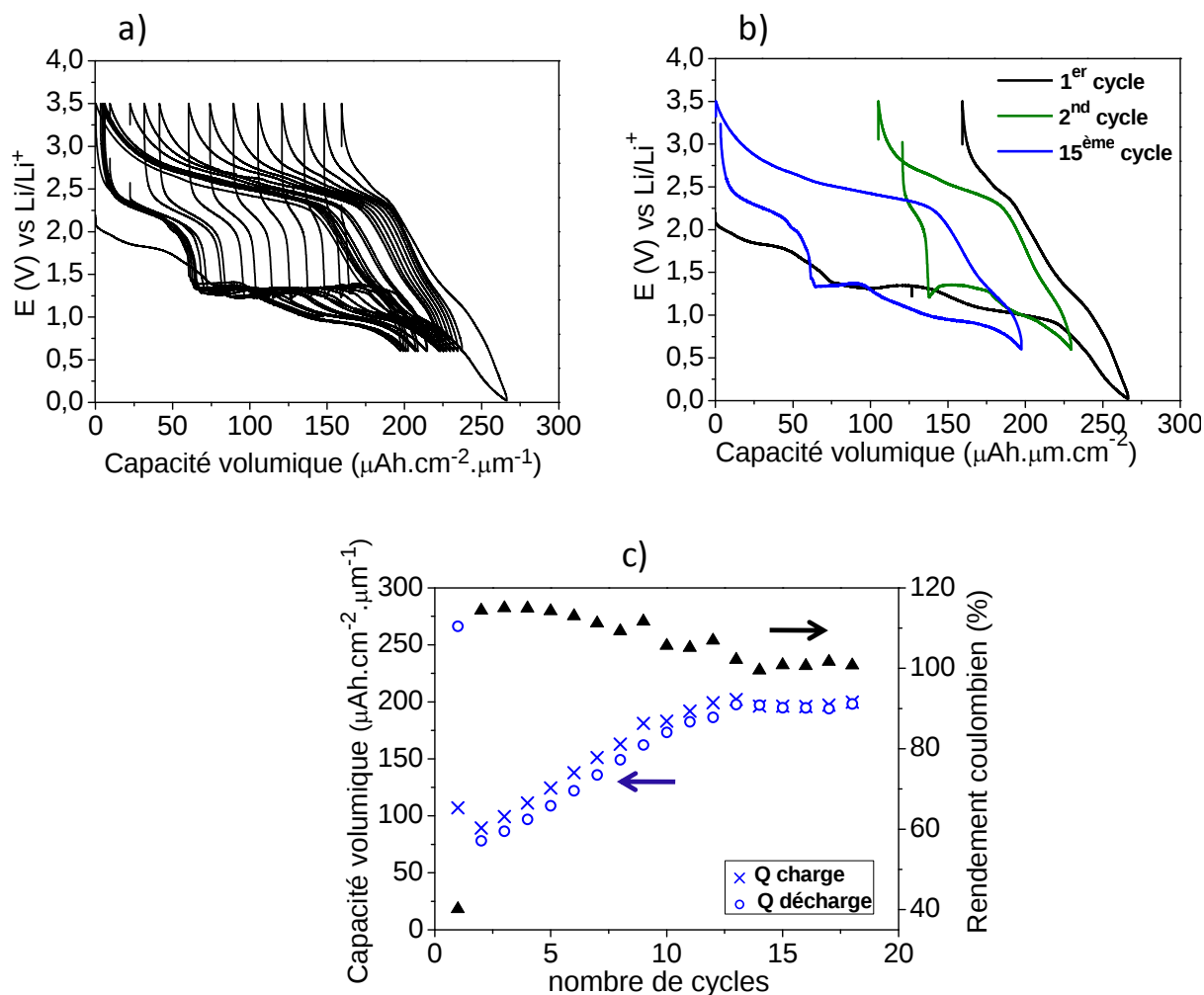


Figure III-51 : a), b) Courbes de cyclage galvanostatique et c) évolution de la capacité au cours du cyclage réalisé à un courant de $0,1 \mu\text{A}$.

Le comportement électrochimique d'une microbatterie tout solide de type CuO/LiPON/Li confirme l'intérêt de ce système pour des applications rechargeables (ou non), grâce à l'obtention, avec des couches minces de CuO de 500 nm d'épaisseur d'une capacité réversible de $200 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. L'étude électrochimique en électrolyte liquide a montré qu'il est possible d'obtenir une capacité réversible élevée (de l'ordre de $500 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour des électrodes épaisses) ; ceci devra être confirmé en système tout solide.

8) Conclusion

L'étude électrochimique des couches minces de CuO préparées par pulvérisation cathodique montre qu'il est possible d'atteindre, lors de la première décharge, et dans toutes les conditions d'obtention de CuO stœchiométrique, une capacité volumique très proche de la valeur théorique qui correspond à l'insertion de 2 ions Li^+/CuO . Cependant, nous avons pu observer différents comportements électrochimiques. Les performances électrochimiques de ces couches minces peuvent être décrites suivant les différents critères suivants :

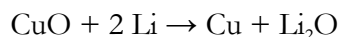
- la réversibilité de la réaction au cours du premier cycle,
- la tenue en cyclage,
- la capacité délivrée et la tenue en cyclage sous de plus forts régimes de courants,
- la valeur d'hystérésis.

La réversibilité de la réaction au premier cycle semble être très dépendante de la structure et de la morphologie initiale de l'électrode. En particulier une morphologie peu dense favorise la désinsertion d'un plus grand nombre d'ions Li^+ . Une réversibilité accrue de la réaction de conversion a ainsi été observée avec les couches minces préparées à TA en configuration inclinée et sous une pression totale de 1 Pa ou 1,5 Pa. Cette dernière est corrélée avec l'observation de quatre plateaux sur la courbe de première décharge présentant quatre plateaux. De plus, l'étude par microscopie électronique à balayage a mis en évidence la formation de profondes fissures, provoquées par la contraction de l'électrode lors de la charge. Ces dernières détériorent la tenue mécanique de l'électrode et sont très probablement à l'origine de la baisse de la capacité observée au cours du cyclage, comme cela a déjà été mis en évidence avec des films minces de silicium [18]. Les couches minces préparées en configuration inclinée à 350°C sous une pression totale de 1 Pa présentent une plus faible réversibilité de la réaction au 1^{er} cycle, mais une augmentation importante de la capacité au cours du cyclage. Ceci n'a jusqu'à présent jamais été mentionné dans la littérature pour CuO et est certainement dû à la microstructure particulière de ces couches minces. L'étude par microscopie électronique à balayage a aussi mis en évidence la formation au cours du cyclage de fissures, induites par l'insertion et la désinsertion d'un nombre croissant d'ions lithium au cours de cyclage.

Pour chacune de ces couches minces, la présence d'une SEI a été observée, aussi bien en fin de décharge qu'en fin de charge. L'étude par spectroscopie XPS a permis de mettre en évidence que cette SEI a une structure multicouche et que celle-ci se forme dès le début de l'insertion du lithium (à un potentiel supérieur à 1,4 V). Elle est majoritairement constituée de Li_2CO_3 à bas

potentiel et de LiF aux plus hauts potentiels. Cette structure multicouche peut s'expliquer par le profil de décharge de CuO, qui permet de traverser les domaines de potentiel relatifs à la décomposition des différentes espèces de l'électrolyte. Néanmoins, notamment lors d'une décharge jusqu'à 0,02 V, nous avons montré que la formation de cette SEI contribuait pour une faible part à la totalité des ions Li^+ excédentaires.

L'étude par spectroscopie XPS, après décapage des électrodes, confirme la présence de cuivre sous forme métallique en fin de décharge, en accord avec le mécanisme de conversion :



En revanche la réoxydation du cuivre métallique n'est que partielle au cours de la charge et conduit au mieux à 100 % de Cu^+ , ce qui est surprenant car dans certains cas bien plus d'un ion Li^+ est désinséré.

L'étude par microscopie électronique en transmission est en accord avec ces résultats et a aussi permis de mettre en évidence la modification de la microstructure de l'électrode lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium. La microstructure de l'électrode, obtenue après le premier cycle, et son éventuelle évolution au cours du cyclage, doit influencer très fortement la diffusion des ions Li^+ et des ions O^{2-} . Par ailleurs, l'augmentation de la capacité au cours du cyclage (dans le cas des couches minces préparées en configuration inclinée à 350 °C sous une pression de 1 Pa) a été attribuée à une amélioration des processus rédox, en ce qui concerne le cuivre. Ceci implique de conserver une bonne conduction électronique dans l'électrode à l'échelle du nanomètre. Il paraît peu concevable qu'un simple modèle cœur-écorce avec précipitation de nanoparticules isolées de cuivre puisse remplir cette condition. Il est plus probable que la configuration finale soit un réseau tridimensionnel percolé de cuivre, dépendante de la microstructure initiale de l'électrode, et que cette percolation s'améliore au fur et à mesure du cyclage. Des études par MET-EELS devront être menées pour confirmer l'existence de ce réseau percolé (mapping en composition) [19].

Dans le cas d'une couche mince permettant l'insertion réversible de 2 ions Li^+ , la courbe de voltamétrie cyclique correspondante montre que l'insertion et la désinsertion des ions Li^+ se produit suivant au moins quatre étapes électrochimiques différentes. Celles-ci peuvent ne pas être toutes associées à une réaction d'oxydo-réduction puisque la réduction de CuO (et l'oxydation de Cu en CuO) ne met en jeu que 2 électrons. De plus, l'analyse par spectroscopie XPS met en évidence que le pic de réduction situé à 0,9 V (lié au pic d'oxydation à 1,1 V) ne correspond pas à la réduction de Cu_2O en Cu. Les résultats obtenus en électrolyte solide permettent d'exclure

l'implication de réactions avec l'électrolyte liquide à ce potentiel. Ceci implique que d'autres processus, non faradiques, sont mis en jeu (phénomène d'accumulation de charge). La configuration finale du réseau percolant électronique à forte surface développée devrait être favorable à l'émergence de ce type de processus.

Cette étude nous montre donc que les mécanismes sont bien plus complexes que ce que ce qui a pu être proposé dans la littérature [1]. Des études complémentaires par spectroscopie XPS, notamment sur une électrode permettant l'insertion réversible de 2 ions Li^+ , sont donc nécessaires afin d'élucider les mécanismes d'insertion et de désinsertion des ions Li^+ dans CuO. De plus, comme les mécanismes d'insertion/désinsertion du lithium ne sont pas tous liés à une réaction d'oxydo-réduction, une analyse de la microstructure de l'électrode en différents points de la décharge ou de la charge est aussi pertinente pour une meilleure compréhension de ces mécanismes.

Cette étude montre également que l'hystérésis est importante pour toutes les couches minces (de l'ordre de 1 V) et que celle-ci varie peu en fonction du régime de courant ou de l'épaisseur de l'électrode. L'hystérésis dépend donc peu des limitations cinétiques et est essentiellement corrélée au mécanisme de la réaction de conversion et à la microstructure du matériau.

Enfin, du point de vue de l'application, il est difficile de choisir de manière univoque les paramètres de dépôt conduisant aux meilleures performances électrochimiques car ces dernières dépendent fortement de l'évolution de la microstructure au cours du cyclage et des sollicitations électriques imposées au système (régime de courant). Contrairement à la plupart des matériaux de conversion, une mise en forme de l'électrode se produit au cours des premiers cycles et conduit, dans les cas les plus favorables, à une réversibilité *a priori* complète (insertion/désinsertion de 2 ions Li^+) qui demanderait à être confirmée.

Références

- [1] A. Débart, P. Dupont, P. Poizot, J-B. Leriche, and J-M. Tarascon, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, pp. A1266–A1274, 2001
- [2] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacin, *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. E170–E192, 2010
- [3] S. Bijani, M. Gabás, L. Martínez, J.R. Ramos-Barrado, J. Morales, and L. Sánchez, *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 13, pp. 5505–5511, 2007
- [4] S. Grugeon, S. Laruelle, L. Dupont, and J. M. Tarascon, *Solid State Sciences*, vol. 5, no. 6, pp. 895 – 904, 2003, International Conference on Inorganic Materials, 2002
- [5] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dolle, L. Dupont, and J-M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 5, pp. A627–A634, 2002
- [6] Y. F. Zhukovskii, P. Balaya, M. Dolle, E. A. Kotomin, and J. Maier, *Physical Review B*, vol. 76, no. 23, pp. 235414–, 2007
- [7] E. García-Tamayo, M. Valvo, U. Lafont, C. Locati, D. Munao, and E.M. Kelder, *Journal of Power Sources*, vol. 196 (15), pp. 6425–6432, 2011
- [8] L.B. Chen, N. Lu, C.M. Xu, H.C. Yu, and T.H. Wang, *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 17, pp. 4198–4201, 2009
- [9] H. Wang, Q. Pan, J. Zhao, G. Yin, and P. Zuo, *Journal of Power Sources*, vol. 167, no. 1, pp. 206–211, 2007
- [10] Fu-Sheng Ke, Ling Huang, Guo-Zhen Wei, Lian-Jie Xue, Jun-Tao Li, Bo Zhang, Shu-Ru Chen, Xiao-Yong Fan, and Shi-Gang Sun, *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 24, pp. 5825 – 5829, 2009
- [11] X.P. Gao, J.L. Bao, G.L. Pan, H.Y. Zhu, P.X. Huang, F. Wu, and D.Y. Song, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 18, pp. 5547–5551, 2004
- [12] E.S. Fomin, V.V. Murakhtanov, M.S. Osadchii, and L.N. Mazalov, *Journal of Structural Chemistry*, vol. 33, no. 4, pp. 491–498, 1993
- [13] Henning Bubert, Monika Korte, Rainer P. H. Garten, Erhard Grallath, and Marek Wielunski, *Analytica Chimica Acta*, vol. 297, no. 1-2, pp. 187–195, 1994

- [14] H.T. Hsueh, T.J. Hsueh, S.J. Chang, F.Y. Hung, T.Y. Tsai, W.Y. Weng, C.L. Hsu, and B.T. Dai, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 156, no. 2, pp. 906–911, 2011
- [15] M.H. Lindic, H. Martinez, A. Benayad, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, and D. Gonbeau, *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 17-18, pp. 1529 – 1537, 2005
- [16] B. Fleutot, H. Martinez, B. Pecquenard, J.B. Ledeuil, A. Levasseur, and D. Gonbeau, *Journal of Power Sources*, vol. 180, no. 2, pp. 836–844, 2008
- [17] Perla B. Balbuena and Yixuan Wang, Eds., *Lithium-Ion Batteries: Solid- Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, 2004
- [18] U. Kasavajjula, C. Wang, and A. J. Appleby, *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 1003–1039, 2007
- [19] Feng Wang, Rosa Robert, Natasha A. Chernova, Nathalie Pereira, Fredrick Omenya, Fadwa Badway, Xiao Hua, Michael Ruotolo, Ruigang Zhang, Lijun Wu, Vyacheslav Volkov, Dong Su, Baris Key, M. Stanley Whittingham, Clare P. Grey, Glenn G. Amatucci, Yimei Zhu, and Jason Graetz, *Journal of the American Chemistry Society*, dx.doi.org/10.1021/ja206268a, 2011

Conclusion générale

Le développement important d'appareils électroniques, la multiplication de leurs fonctionnalités et leur miniaturisation explique l'intérêt croissant porté aux microbatteries au lithium. Actuellement, la principale limitation de ces systèmes est leur capacité surfacique, qui n'excède pas $200 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$. Si l'on souhaite augmenter cette dernière, il est essentiel de développer des matériaux d'électrode positive permettant l'obtention de capacités volumiques ou surfaciques élevées. De plus, les microbatteries au lithium sont principalement conçues pour une utilisation rechargeable, mais des systèmes non rechargeables (micropiles) à plus forte capacité spécifique peuvent aussi être envisagés pour certaines applications.

Cette thèse, co-financée par le CNRS et le CEA, avait pour objectif l'étude de matériaux d'électrode positive permettant l'obtention d'un système à forte capacité volumique ou surfacique, pour un fonctionnement non rechargeable (micropile au lithium), sans toutefois exclure l'intérêt d'un système rechargeable (microbatterie au lithium). Nous nous sommes ainsi intéressés à l'étude de couches minces de CuO. Ce matériau de conversion, grâce à un mécanisme particulier de réaction avec le lithium, présente en effet une capacité volumique théorique très attractive ($425 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$). De plus, le potentiel de fonctionnement est adapté aux applications envisagées.

Les couches minces de CuO ont été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron, à partir d'une cible de cuivre et sous atmosphère réactive constituée d'un mélange argon-oxygène. Dans un premier temps, différentes concentrations d'oxygène ont été utilisées lors de la croissance des couches minces. Ceci a permis d'optimiser la concentration d'oxygène nécessaire à l'obtention de couches minces de CuO stœchiométrique ayant une bonne conductivité électronique (de l'ordre de 1 S.cm^{-1} , à température ambiante). L'influence des autres paramètres de dépôt tels que la température, la distance cible-substrat, la pression totale et la configuration de la cible, a ensuite été étudiée. En configuration parallèle, les couches minces préparées à 350°C présentent une meilleure cristallinité. L'augmentation de la distance cible-substrat et/ou de la pression totale induit une vitesse de dépôt plus faible et favorise la croissance de couches minces présentant une morphologie colonnaire moins dense. Ceci favorise également la présence d'une orientation préférentielle plus marquée. L'utilisation d'une cible inclinée a permis l'obtention de couches minces présentant une morphologie et une structure différentes, grâce aux effets d'ombrages particuliers qui sont induits et à la mise en rotation du porte-substrat lors du dépôt. Celles-ci présentent une morphologie colonnaire peu dense et des effets de texturation encore plus prononcés. Les couches minces préparées à 350°C sont mieux cristallisées que celles préparées à TA et présentent une microstructure différente.

L'augmentation de la pression totale induit également dans cette configuration des couches minces de moins en moins denses et le renforcement de l'orientation préférentielle.

L'élaboration des couches minces de CuO a donc montré la possibilité d'obtenir des couches minces de CuO stœchiométrique et de moduler leurs propriétés structurales et morphologiques en variant les paramètres de dépôt. Par ailleurs, la plupart des études répertoriées dans la littérature pour des couches minces de CuO préparées par pulvérisation cathodique concernent des applications dans le domaine des composants semi-conducteurs ou dans le domaine photovoltaïque pour lesquelles des couches minces denses ont été privilégiées. Par rapport à ces différents résultats, les couches minces élaborées dans cette étude présentent globalement une meilleure cristallinité, une morphologie colonnaire moins dense et des effets de texturation plus marqués.

Le comportement électrochimique de couches minces de CuO stœchiométrique a ensuite été étudié. Pour toutes les couches minces, une capacité volumique très proche de la valeur théorique (environ $350 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) a été obtenue au cours de la première décharge, grâce à l'insertion de 2 ions Li^+ /CuO. En revanche, suivant le type de couches minces considéré, nous avons pu observer différents comportements électrochimiques. La réversibilité de la réaction au cours des premiers cycles est très dépendante de la structure et de la morphologie initiale des couches minces. En particulier une morphologie peu dense, permettant une plus grande contraction du volume de l'électrode lors de la charge, favorise la désinsertion d'un plus grand nombre d'ions Li^+ . La meilleure réversibilité de la réaction de conversion a ainsi été observée avec les couches minces préparées à TA en configuration inclinée et sous une pression totale de 1 Pa ou 1,5 Pa, avec l'obtention d'une capacité réversible de $260 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Une étude par microscopie électronique à balayage au cours du cyclage a mis en évidence la formation de profondes fissures, induites par la contraction de l'électrode lors de la désinsertion du lithium. Celles-ci entraînent une perte de matériau actif et une perte de contact avec le collecteur de courant, à l'origine de la diminution de la capacité au cours des cycles. En revanche, une augmentation continue de la capacité au cours des cycles a été observée avec les couches minces préparées à 350°C (configuration inclinée ou parallèle), malgré la faible réversibilité de la réaction au premier cycle. Celle-ci est due à l'amélioration au cours du cyclage des processus de désinsertion des ions Li^+ . Nous avons ainsi pu obtenir avec certaines couches minces, après un nombre de cycles conséquent (typiquement plusieurs dizaines), l'insertion réversible de 2 ions Li^+ . En revanche les limitations cinétiques semblent plus importantes dans ce type de couche mince et l'application de forts régimes de courants conduit rapidement à une diminution de leurs performances

électrochimiques. Cette étude montre également que l'hystérésis est importante pour toutes les couches minces (de 1,5 V à 1 V au premier cycle, suivant le type de couche mince étudié) et que celle-ci varie peu en fonction du régime de courant ou de l'épaisseur de l'électrode. L'hystérésis dépend donc peu des limitations cinétiques et est essentiellement liée au mécanisme de la réaction de conversion et à la microstructure du matériau.

Il apparaît donc que l'on ne peut pas déterminer de façon univoque le type de couche mince de CuO présentant les meilleures performances électrochimiques. En effet, ces dernières peuvent être décrites suivant différents critères :

- la réversibilité de la réaction au cours du premier cycle,
- la tenue en cyclage,
- le comportement électrochimique à fort régime de courant,
- la valeur d'hystérésis.

Afin d'appréhender les différences de comportement électrochimique, une étude par spectroscopie XPS menée *ex situ* au cours du cyclage a été entreprise sur les couches minces présentant une faible irréversibilité au premier cycle mais une diminution de la capacité au cours du cyclage (couches minces préparées à TA, en configuration inclinée sous une pression totale de 1 Pa) et sur celles ayant, malgré une moins bonne réversibilité de la réaction au cours du premier cycle, une bonne tenue au cyclage (couches minces préparées à 350°C, en configuration inclinée sous une pression totale de 1 Pa).

L'analyse par spectroscopie XPS, avant décapage mécanique des couches minces cyclées, a permis de mettre en évidence la formation dès le début de l'insertion du lithium (à un potentiel supérieur à 1,4 V) d'une SEI présentant une structure multicouche et majoritairement constituée de Li_2CO_3 à bas potentiel et de LiF à plus haut potentiel. De plus, l'étude par spectroscopie XPS, après décapage des électrodes, a permis de mettre en évidence, pour les deux types de couches minces étudiés, les espèces formées lors de l'insertion et de la désinsertion des ions Li^+ . Ainsi, au cours de la première décharge, la réduction de CuO, lors de l'insertion de 2 ions Li^+ , est complète. En revanche la réoxydation du cuivre métallique n'est que partielle au cours de la charge et conduit au mieux à 100 % de Cu^+ . Dans le cas des couches minces préparées à 350°C, l'augmentation de la capacité observée sur les 20 premiers cycles galvanostatiques a pu être corrélée à une amélioration des processus d'oxydo-réduction, en ce qui concerne le cuivre.

Cependant, l'analyse par spectroscopie XPS, en différents points du cyclage voltamétrique n'a pas permis une compréhension précise de la réaction d'insertion et de désinsertion du lithium. Par ailleurs, la courbe de voltamétrie cyclique réalisée sur une électrode insérant réversiblement

2 ions Li^+ met en évidence que l'insertion et la désinsertion des ions Li^+ se produit suivant au moins quatre étapes électrochimiques différentes. Ceci montre que le processus est complexe et ne peut pas correspondre au modèle habituellement proposé dans la littérature.

L'étude par microscopie électronique en transmission sur une électrode a confirmé la formation de cuivre métallique en fin de décharge et de Cu_2O en fin de charge. De plus, elle a mis en évidence la modification de la microstructure de l'électrode suite à l'insertion et à la désinsertion du lithium. La microstructure de l'électrode, obtenue après le premier cycle, et son éventuelle évolution au cours du cyclage, influencent certainement la diffusion des ions Li^+ et des ions O^{2-} , et ainsi le comportement électrochimique, notamment l'hystérésis ou l'évolution de la capacité au cours du cyclage. En particulier, l'augmentation de la capacité observée dans le cas des couches minces préparées à 350°C est probablement due une évolution de la microstructure qui favorise les processus de désinsertion du lithium. Une étude de l'évolution, au cours du cyclage, de la microstructure de ce type de couche mince serait intéressante. Les études par spectroscopie XPS et par MET-EELS devront donc être poursuivies, notamment sur une électrode permettant l'insertion réversible de 2 ions Li^+ , afin d'élucider les mécanismes d'insertion et de désinsertion des ions Li^+ dans CuO , de déterminer si du Cu^{2+} peut être détecté et d'analyser la répartition spatiale des différents éléments au sein de l'électrode.

Enfin, d'un point de vue applicatif, ce système est intéressant pour une application non rechargeable, notamment dans le cas des couches minces présentant une courbe de décharge caractéristique avec la présence de quatre plateaux, ce qui facilite l'estimation de l'état de décharge de la pile. L'étude électrochimique en électrolyte liquide a montré qu'il est possible d'obtenir une capacité réversible élevée (de l'ordre de $500 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$ pour des électrodes épaisses). Le comportement électrochimique d'une microbatterie tout solide de type CuO/LiPON/Li confirme l'intérêt de ce système pour des applications rechargeables ou non, grâce à l'obtention, avec des couches minces de CuO de 500 nm d'épaisseur d'une capacité réversible de $200 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$. Néanmoins l'hystérésis importante de ce système (environ 1,2 V) peut être un inconvénient pour certaines applications en termes de régime utilisable.

Perspectives :

**Elaboration par pulvérisation cathodique et
caractérisation de couches minces de FeS₂**

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes également intéressés à l'étude de couches minces de FeS_2 . Cette étude est motivée par le fait que FeS_2 est également un matériau de conversion, qui présente une capacité volumique théorique élevée de $435 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, un potentiel moyen d'insertion du lithium de $1,5 \text{ V}$ *vs* Li/Li^+ , adapté à l'application envisagée, et une hystérésis un peu plus faible que CuO (inférieure à 1 V). Les premiers résultats concernant l'élaboration par pulvérisation cathodique de couches minces de FeS_2 , leurs propriétés physico-chimiques et leurs performances électrochimiques sont succinctement présentés dans ce qui suit.

1) Résultats concernant l'élaboration de couches minces de FeS_2 par pulvérisation cathodique

Les couches minces de FeS_2 ont été préparées par pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron, sous atmosphère d'argon, et à partir d'une cible préparée avec de la poudre de FeS_2 commerciale. A cause du caractère hygroscopique de FeS_2 , ces dépôts ont été réalisés dans une enceinte de PVD connectée à une boîte à gants sous argon.

Les couches minces obtenues sont cristallisées et les pics du diffractogramme sont attribuables à une phase FeS_2 , alors que la poudre commerciale utilisée pour la préparation de la cible présente comme impureté une phase $\text{FeS}_{1,3}$ (pyrrhotite) sous-stœchiométrique en soufre (voir figure 1).

Les premières analyses chimiques par microsonde de Castaing et par spectroscopie RBS montrent que les couches minces contiennent toutes de l'oxygène (la composition chimique des couches minces préparées sous une pression totale de $1,5 \text{ Pa}$ est $\text{FeS}_{2,05}\text{O}_{0,24}$), qui provient des traces d'eau résiduelles présentes dans l'enceinte de pulvérisation, malgré le bon vide limite établi avant le dépôt, mais aussi de l'oxygène présent en faible quantité (1%) dans la cible, comme cela avait déjà été observé pour les couches d'oxysulfure de titane [1, 2].

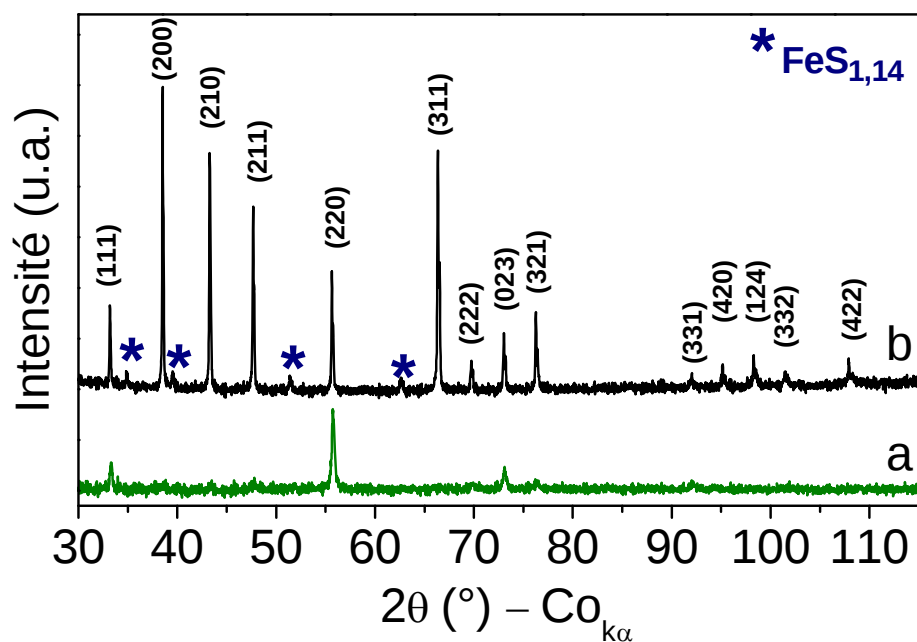


Figure 1 : a) Diffractogramme de rayons X des couches minces de FeS_2 déposées à 1,5 Pa (1025 nm d'épaisseur) sur un substrat en verre. b) Le diffractogramme de rayons X obtenu avec la poudre commerciale de FeS_2 est donné pour comparaison.

2) Etude du comportement électrochimique de FeS_2 en électrolyte liquide

Les premiers résultats électrochimiques obtenus en électrolyte liquide montrent que l'allure de la courbe de décharge, de même que le comportement en cyclage, dépendent du régime de courant utilisé (voir figures 2 et 3).

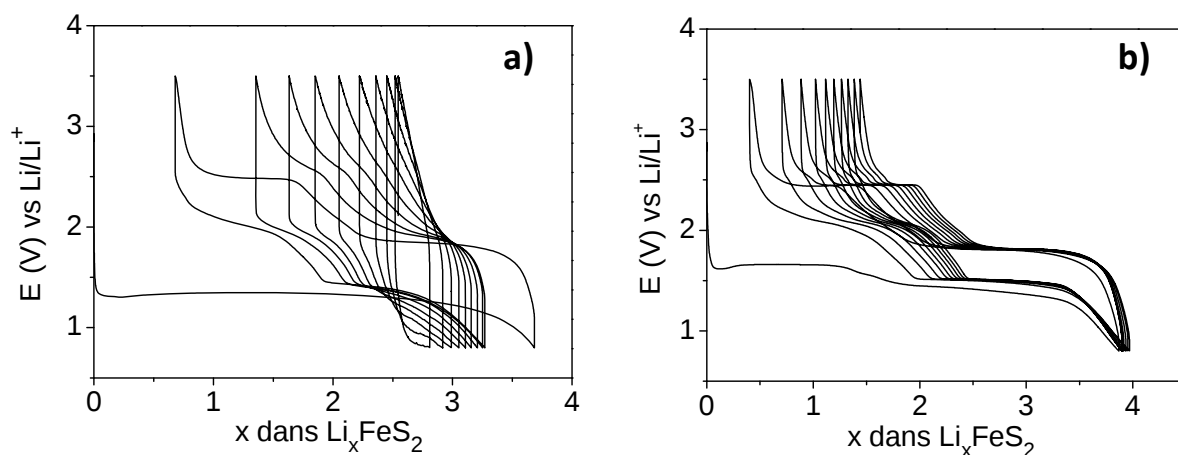
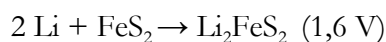


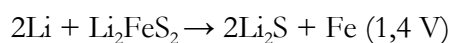
Figure 2 : Courbes de cyclage galvanostatique obtenues à une densité de courant de a) $160 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (régime de courant de $C/2$) et b) $6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (régime de courant de $C/11$).

A faible régime de courant, l'insertion lors de la première décharge de 4 ions Li^+ (ce qui correspond à la valeur théorique) se fait en deux étapes électrochimiques avec la présence de deux plateaux situés respectivement à 1,6 V et 1,4 V. Ces deux étapes peuvent être attribuées à partir des études reportées dans la littérature [3, 4] à :

- 1) une première étape d'insertion du lithium



- 2) une seconde étape correspondant à une réaction de conversion :



A plus fort régime de courant la première décharge a lieu suivant un unique plateau à 1,3 V *vs* Li/Li^+ , avec insertion de 3,7 ions Li^+ . La réversibilité de la réaction est moins bonne avec seulement 2,9 ions Li^+ désinsérés lors de la première charge contre 3,5 ions Li^+ dans le cas d'un cyclage à régime de courant plus faible. Le mécanisme de réaction est probablement identique à celui observé à plus faible régime de courant, avec l'insertion d'ions lithium suivi d'une réaction de conversion. Mais avec un courant plus élevé, le flux d'ions lithium imposé au travers de l'interface électrode/électrolyte devient trop élevé par rapport à la cinétique de la première étape d'insertion du lithium, qui est vraisemblablement limitée par la vitesse de diffusion du lithium. En surface de l'électrode, la réaction suivante de conversion prend donc le relais, induisant la formation de Li_2S et de Fe, et fixant le potentiel à la valeur correspondant à cette composition de surface.

La tenue en cyclage (en électrolyte liquide) de ces couches minces est meilleure que celle reportée dans la littérature pour FeS_2 en massif. Néanmoins, la diminution de la capacité lors du cyclage (près de 50 % sur une dizaine de cycles) reste importante et est due à la dissolution d'intermédiaires réactionnels (polysulfures) dans l'électrolyte (figure 3).

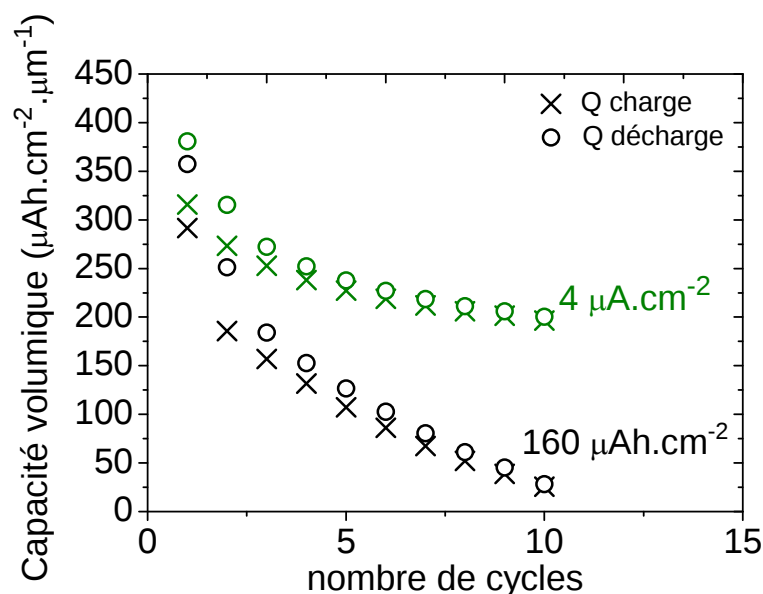


Figure 3 : Evolution de la capacité en cours de cyclage en fonction de la densité de courant utilisé lors du cyclage galvanostatique sur la fenêtre de potentiel [3,5 V-0,8 V] vs Li/Li⁺.

De plus, les mécanismes de réaction ayant lieu lors du premier et du second cycle ne sont pas les mêmes comme l'illustrent les voltampérogrammes des trois premiers cycles (figure 4).

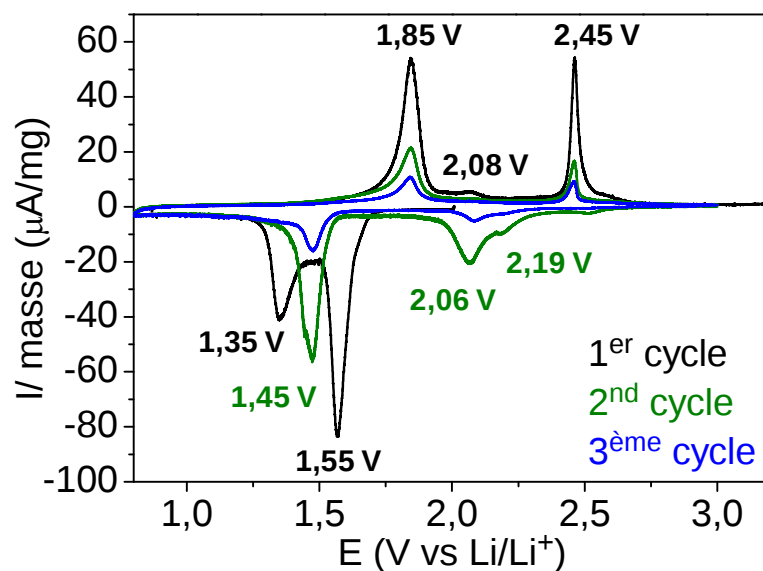
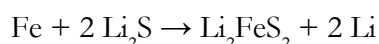


Figure 4 : Courbes de voltamétrie (trois premiers cycles) à une vitesse de balayage de 5 μV/s obtenues avec les couches minces préparées à une pression totale de 1,5 Pa.

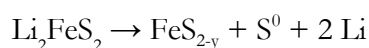
Lors du premier cycle, nous observons deux pics de réduction à 1,55 V et 1,35 V. Lors de l'oxydation les deux pics anodiques correspondants sont situés à 1,85 V et 2,45 V. Les

phénomènes d'insertion du lithium dans les couches de FeS_2 , de même que les processus de désinsertion, procèdent donc en deux étapes électrochimiques. Cependant, lors du second et du troisième cycle, nous pouvons observer que l'allure des courbes en réduction est différente de celle du premier cycle puisque les deux pics de réduction principaux sont situés à 2,06 V et 1,45 V. En revanche, l'allure des courbes en oxydation est similaire à celle du premier cycle. Nous pouvons donc en déduire que les phénomènes de réduction ayant lieu à partir du second cycle sont différents de ceux se produisant lors du premier cycle tandis que les processus d'oxydation sont les mêmes. Ceci suggère que les espèces formées lors du premier cycle, au cours de l'oxydation, sont différentes de celles présentes avant cyclage.

Les processus électrochimiques se produisant lors de la charge ont été peu étudiés et restent méconnus. D'après les travaux de R. Fong et al. [3], la charge a lieu en deux étapes avec la formation de $\text{Li}_{2-x}\text{FeS}_2$ comme composé intermédiaire. Ainsi, la première étape électrochimique lors de la désinsertion des ions lithium (premier pic d'oxydation à 1,9 V) correspondrait à la réaction suivante :



Le second pic d'oxydation (2,5 V) correspond vraisemblablement à l'oxydation de Li_2FeS_2 pour former un composé sous-stœchiométrique en soufre :



Ce mécanisme conduisant à un matériau biphasé en fin de charge, et non pas à la régénération de la phase FeS_2 initiale est cohérent avec le fait que l'allure de la seconde décharge est nettement différente de celle de la première, et avec la présence des pics de réduction observés à 2,19 V et 2,06 V sur les voltampérogrammes du second et troisième cycle et qui correspondraient aux réactions intermédiaires de réduction du soufre et à la formation de polysulfures lithiés Li_2S_n [5, 6]. En effet, ces valeurs de potentiel sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour la réduction du soufre S_8 avec le lithium (figure 5)[5]. Ces espèces sont solubles dans les solvants de l'électrolyte liquide, ce qui expliquerait alors la perte de capacité importante observée en cours de cyclage.

Le second pic de réduction observé à 1,45 V pourrait correspondre à la réaction d'insertion des ions Li^+ dans le composé FeS_{2-y} .

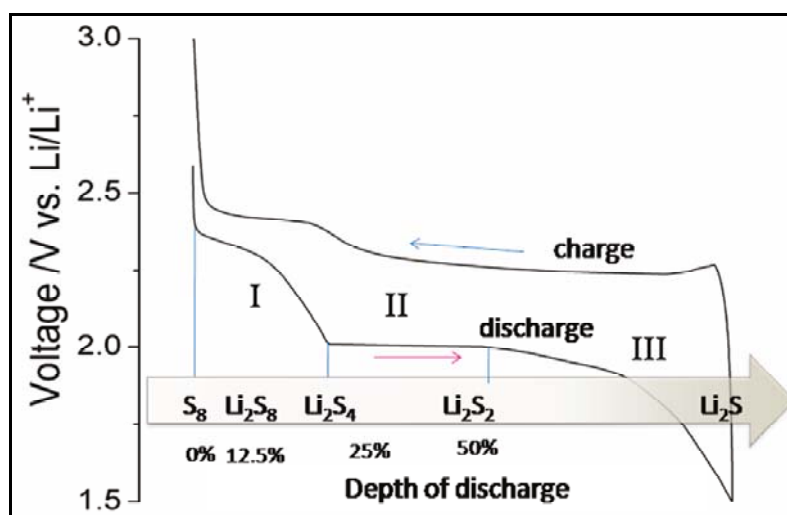


Figure 5 : Illustration de l'allure caractéristique de la courbe de charge/décharge du système Li/S [5].

Cette étude prospective a permis de montrer qu'il est possible d'obtenir par pulvérisation cathodique des couches minces de FeS₂, et ce malgré la présence dans la poudre commerciale utilisée pour la préparation de la cible d'une phase minoritaire de pyrrhotite, un composé sous-stœchiométrique en soufre. Le comportement électrochimique de ces couches minces est similaire à celui mentionné dans la littérature pour le matériau massif avec l'insertion, en deux étapes électrochimiques, d'environ 4 ions Li⁺ conduisant probablement à la formation de Fe⁰ et de Li₂S. Les premiers résultats électrochimiques obtenus sont donc encourageants avec l'obtention lors de la première décharge d'une capacité volumique de 370 μAh.cm⁻².μm⁻¹.

Afin de préciser les mécanismes réactionnels se produisant lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium, des caractérisations physico-chimiques approfondies devront être menées. En particulier, une étude par MET et par spectroscopie XPS semble particulièrement pertinente pour identifier les espèces présentes en cours de cyclage et proposer un mécanisme traduisant les différents processus électrochimiques. Comme nous l'avons mentionné précédemment, une cause possible de la mauvaise tenue au cyclage est liée à la formation au cours du cyclage d'espèces solubles (polysulfures) dans l'électrolyte liquide utilisé. Par conséquent, il serait particulièrement intéressant de préparer des systèmes tout solide afin d'étudier le comportement de ces couches minces avec un électrolyte solide (éventuellement soufré).

Références

- [1] G. Meunier, R. Dormoy, and A. Levasseur, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 3, no. 1-2, pp. 19–23, 1989
- [2] M.-H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P.-E. Petit, and G. Ouvrard, *Thin Solid Films*, vol. 484, no. 1-2, pp. 113 – 123, 2005
- [3] R. Fong, J. R. Dahn, and C. H. W. Jones, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 11, pp. 3206–3210, 1989
- [4] Y. Shao-Horn, S. Osmialowski, and Q. C. Horn, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, pp. A1547–A1555, 2002
- [5] Brian L. Ellis, Kyu Tae Lee, and Linda F. Nazar, *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 691–714, 2010
- [6] Robert Dominko, Rezan Demir-Cakan, Mathieu Morcrette, and Jean-Marie Tarascon, *Electrochemistry Communications*, vol. 13, no. 2, pp. 117–120, 2011

ANNEXES

A1) La pulvérisation cathodique : principes de base

Les principales méthodes utilisées pour préparer des couches minces font appel aux techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) ou de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition). L'évaporation sous vide, l'ablation laser, la pulvérisation par faisceau d'ions, l'épitaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique sont les principales techniques de PVD. Les couches minces étudiées dans cette thèse ont toutes été préparées par pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron dont le principe va être rappelé dans ce qui suit. Cette technique consiste à éjecter des particules d'une cible, sous l'impact d'atomes ionisés. Les particules éjectées normalement à la cible se condensent pour une partie d'entre elles sur un substrat placé en vis-à-vis de la cible et sur lequel croit la couche mince. Les atomes ionisés qui bombardent la cible proviennent du gaz de décharge utilisé pour former le plasma luminescent. Les deux types de techniques de pulvérisation cathodique les plus répandus sont : la pulvérisation courant continu et la pulvérisation radiofréquence.

La pulvérisation cathodique courant continu :

La pulvérisation cathodique courant continu est la technique la plus simple parmi les différentes techniques de pulvérisation cathodique. Elle permet seulement le dépôt de matériaux conducteurs. L'enceinte comprend une cathode, reliée au pôle négatif d'une alimentation et une anode placée en vis-à-vis à quelques centimètres (l'anode est généralement maintenue au potentiel flottant). Le matériau à déposer est fixé sur la cathode (cible) et le substrat est fixé sur l'anode. Le plasma est créé par ionisation du gaz de décharge, à basse pression (entre 0,2 et 10 Pa) et en appliquant une différence de potentiel entre la cible et le substrat. Le gaz de décharge le plus couramment utilisé est l'argon de par son faible potentiel d'ionisation, sa masse atomique relativement élevée et son inertie chimique.

Sous l'effet de la différence de potentiel, les quelques électrons présents, dus au rayonnement cosmique, vont être accélérés et entrer en collision avec les atomes d'argon provoquant une ionisation secondaire : des ions Ar^+ et des électrons secondaires sont alors créés. Ces électrons secondaires vont à leur tour être accélérés et entrer en collision, créant de nouvelles espèces ioniques et électroniques jusqu'à atteindre un équilibre mesuré par un courant constant. Les ions Ar^+ du plasma vont être attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Si leur énergie cinétique est suffisante, la collision avec celle-ci va entraîner l'éjection d'ions, de molécules ou

d'atomes du matériau de la cible. Ces particules sont éjectées normalement à la surface de la cible et une partie d'entre elles se déposent sur le substrat pour former la couche mince.

La pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) :

La tentative de pulvérisation courant continu d'une cible isolante entraîne l'accumulation de charges positives à la surface de celle-ci (ions Ar^+) qui n'est pas compensée par l'apport d'électrons provenant du circuit extérieur par le courant appliqué : il y a dès lors extinction du plasma. On peut palier à cet inconvénient en utilisant un courant DC pulsé à haute fréquence. Il s'agit alors de la technique de pulvérisation cathodique radiofréquence qui rend possible le dépôt de matériaux semi-conducteurs ou diélectriques mais peut également être employée avec des matériaux conducteurs. Le champ électrique alternatif à haute fréquence (13,56 MHz) permet d'alterner la polarité de la cible : pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent en la chargeant positivement puis pendant l'alternance positive, la cible attire les électrons qui la neutralisent (figure A-1).

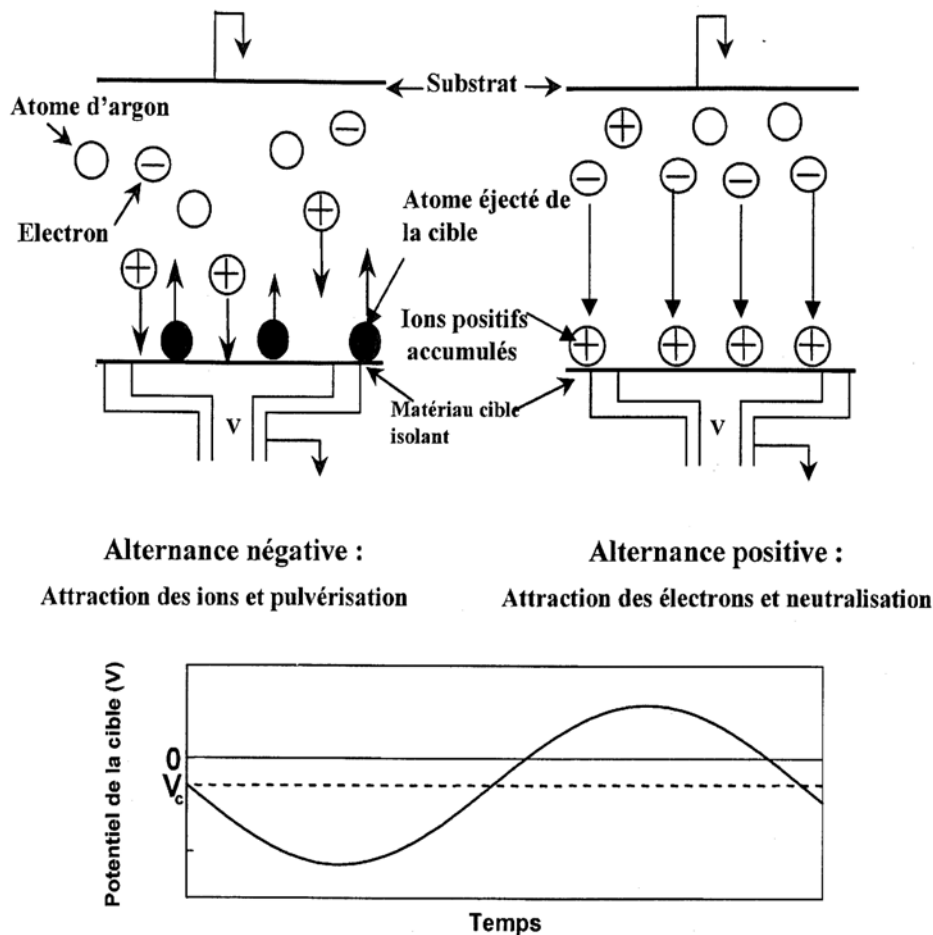


Figure A-1 : Principe de la pulvérisation radiofréquence.

La mobilité des électrons sous l'effet du champ électrique étant plus importante que celle des ions Ar^+ , le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant l'alternance positive est nettement supérieur au nombre d'ions accumulés à la surface de celle-ci durant l'alternance négative. Ainsi la valeur moyenne de la tension de la cible est négative : on parle d'auto-polarisation négative.

La pulvérisation réactive :

La pulvérisation réactive consiste à ajouter au gaz de décharge neutre un gaz chimiquement actif. Le gaz réactif peut être par exemple de l'oxygène, pour déposer des oxydes ou de l'azote pour le dépôt de couches minces nitrurées. Dans certains cas, le gaz chimiquement actif remplace complètement le gaz de décharge (cas du dépôt sous azote de couches minces d'oxynitrides de lithium et de phosphore à partir d'une cible de Li_3PO_4 [1]). La pulvérisation réactive est utile :

- pour préparer des couches minces ayant une composition chimique différente de celle de la cible
- pour maintenir la composition des couches minces proche de celle de la cible (en effet certains éléments très volatils de la cible peuvent être entraînés lors du pompage)

La pulvérisation à cathode magnétron :

Des aimants permanents placés sous la cathode créent des lignes de champs magnétiques parallèles à la cible et perpendiculaires au champ électrique appliqué lors du dépôt. Ce champ magnétique permet de confiner les électrons secondaires près de la cible et ainsi d'augmenter le taux d'ionisation au voisinage de la cible (figure A-2). Dans ces conditions le plasma obtenu est très intense et est confiné au plus près de la surface de la cible : la distance qu'ont à parcourir les ions Ar^+ pour atteindre la surface de la cible est plus courte, ce qui permet d'augmenter le rendement de pulvérisation et les vitesses de dépôt.

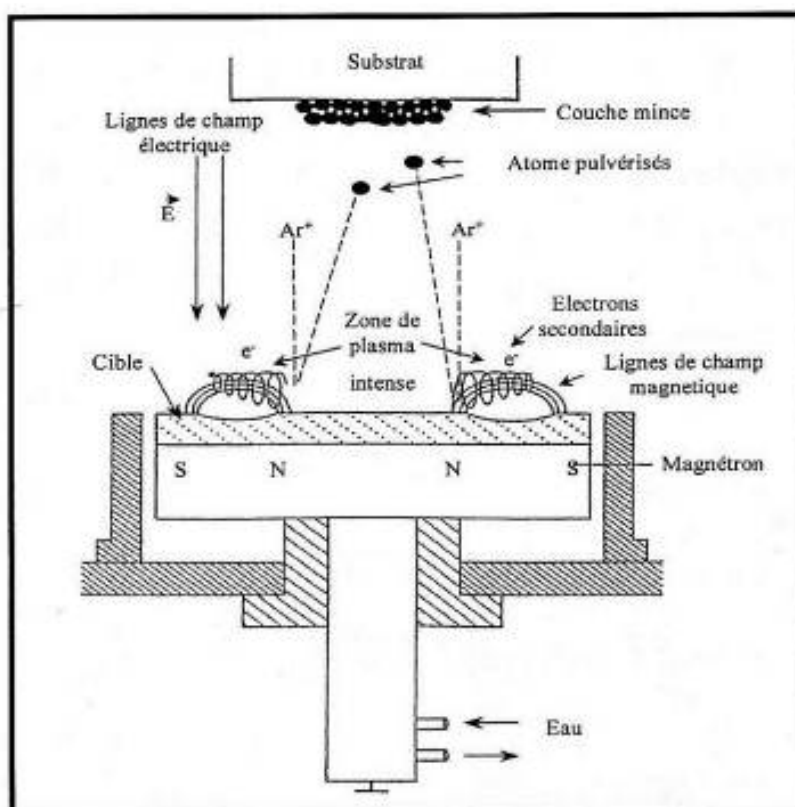


Figure A-2 : Principe de la pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron.

A2) Principe de la Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La Spectroscopie de Rétrodiffusion est une méthode d'analyse quantitative permettant d'identifier et de doser les différents éléments présents dans une couche mince, sur une épaisseur pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres dans certains cas. Le matériau à analyser est soumis à un faisceau d'ions de haute énergie (de 1 à 5 MeV). Par choc élastique avec les atomes de la couche, les particules incidentes sont rétrodiffusées : leur direction et leur énergie sont donc modifiées. A partir de l'énergie des particules rétrodiffusées, il est possible d'en déduire la nature chimique de l'élément sondé, la composition chimique de la couche mince et l'épaisseur de celle-ci.

Les spectres RBS obtenus présentent pour chaque élément détecté un pic dont la largeur est proportionnelle à l'épaisseur de la couche mince. L'aire sous le pic est proportionnelle au nombre d'atomes par unité de surface. La forme des pics caractéristiques de chaque élément peut aussi indiquer un éventuel gradient de concentration suivant l'épaisseur de la couche mince.

Les trois paramètres les plus importants pour l'interprétation de ces spectres sont : le facteur cinématique (K), la perte d'énergie (ΔE) et l'aire du pic (A).

Le facteur cinématique :

L'énergie d'un ion rétrodiffusé après la collision (E_1) est proportionnelle à l'énergie de cet ion avant collision avec un atome de la couche (E_0), soit (figure A-3) :

$$E_1 = K.E_0$$

K est le facteur cinématique. Sa détermination suppose que la collision entre les ions et les atomes de la couche mince soit élastique. Quand un ion incident $^4\text{He}^+$, de masse M_1 et de vitesse constante subit une collision avec un atome immobile de masse M_2 , son énergie est partiellement transférée à l'atome immobile. La collision est supposée élastique si l'ion incident possède une énergie très supérieure aux énergies des liaisons covalentes qui existent entre les atomes de la couche et si les réactions nucléaires et résonnantes sont absentes.

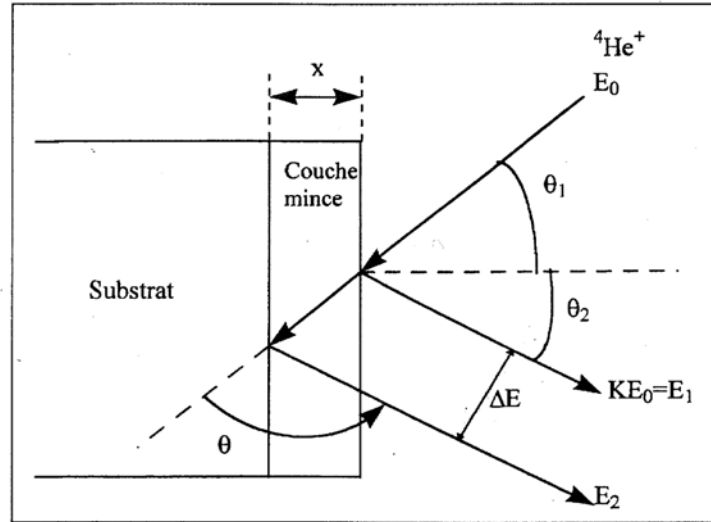


Figure A-3 : Schéma de principe de la spectroscopie RBS

Le facteur cinématique dépend de la masse des deux particules (particule incidente et particule rétrodiffusée) et de l'angle de rétrodiffusion par la relation suivante :

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

Connaissant la masse et l'énergie des ions du faisceau incident, la mesure de l'énergie des particules rétrodiffusées permet de déterminer leur masse et donc la nature de l'élément sondé.

La perte d'énergie :

L'ion rétrodiffusé à la surface de la couche possède une énergie :

$$E_1 = K.E_0$$

E_2 est l'énergie de l'ion rétrodiffusé après avoir parcouru l'épaisseur x de la couche mince (figure A-3). Le spectre RBS donne pour chaque élément un pic qui est caractérisé par une perte d'énergie ΔE (qui correspond à la largeur du pic) donnée par la relation suivante :

$$\Delta E = K.E_0 - E_2 = \epsilon.N.x$$

N est le nombre d'atomes par unité de surface et ε le facteur de section efficace d'arrêt. ε est relié à l'angle θ_1 (angle entre le faisceau incident et la normale à la couche) et θ_2 (angle entre la normale à la couche et la trajectoire de l'ion rétrodiffusé) par la relation suivante :

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

$\frac{dE}{dx} \Big|_{in}$ représente l'énergie qui est perdue lorsque les ions traversent la couche vers l'intérieur

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

La mesure de la perte d'énergie et du facteur de section efficace d'arrêt permet donc de déterminer l'épaisseur de la couche mince.

L'aire du pic :

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

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

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

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

N_A est le nombre d'atomes d'élément A par unité de surface, N_B est le nombre d'atomes d'éléments B par unité de surface, A_A et A_B sont respectivement les aires des pics correspondant à l'élément A et à l'élément B, et σ_A , σ_B les sections efficaces (proportionnelles au carré des numéros atomiques) des éléments A et B.

A3) Détermination de la résistivité des couches minces par la méthode quatre pointes

Le dispositif quatre pointes utilisé est constitué de quatre contacts alignés comme montré sur la figure A-4. Entre les points A et D un courant est appliqué alors que la tension est lue entre les points B et C. La résistivité de la couche mince est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\rho = \frac{\pi \times e}{\ln 2} \times \left(\frac{V}{I} \right)$$

où e : épaisseur de la couche mince en cm

V : tension mesurée (V)

I : courant appliqué (A)

$\frac{\pi}{\ln 2}$ est un facteur géométrique que l'on prend dans le cas des couches minces et est lié au fait que l'on considère que l'épaisseur de la couche mince est très inférieure à l'espacement entre les électrodes (1 mm).

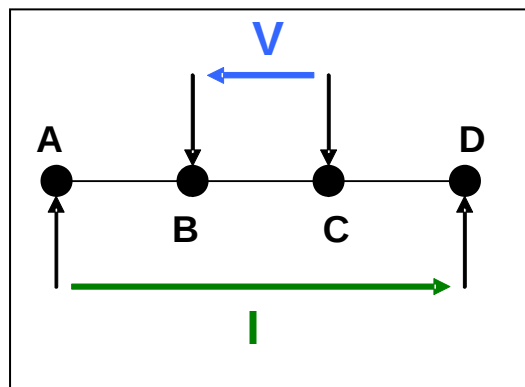


Figure A-4 : Schéma du dispositif quatre pointes utilisé pour les mesures de conductivité électrique.

A4) Principe de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

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

Le matériau à analyser est bombardé par un flux de photons monoénergétiques d'énergie $h\nu$. Ces photons incidents interagissent avec les électrons atomiques en cédant la totalité de leur énergie à ces électrons qui sont éjectés de leurs orbitales. L'énergie cinétique de ces photoélectrons émis est analysée par le spectrophotomètre. Par application de la loi de conservation de l'énergie, la différence entre l'énergie du photon, et l'énergie cinétique du photoélectron équivaut à la différence d'énergie entre l'état initial et final, appelée l'énergie de liaison E_L :

$$h\nu - E_{\text{cin}} = E_f - E_i = E_L$$

où E_f et E_i sont les énergies du système dans l'état initial et final, $h\nu$, l'énergie des photons incidents.

Il est difficile de mesurer la valeur absolue de l'énergie de liaison car sa détermination dépend des fonctions de travail de l'échantillon, $\Phi_{\text{éch}}$, et du spectrophotomètre, Φ_{spec} (figure A-5).

Avec un échantillon conducteur en contact électrique avec le spectrophotomètre, les niveaux de Fermi s'égalisent et on obtient la relation suivante :

$$E'_{\text{cin}} - E_{\text{cin}} = \Phi_{\text{éch}} - \Phi_{\text{spec}}$$

Ceci équivaut par rapport au niveau de Fermi à la relation suivante :

$$E_L^{\text{NF}} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{spec}}$$

Φ_{spec} est une constante propre à chaque spectrophotomètre qui s'élimine en observant la densité d'états au niveau de Fermi fixé à zéro sur l'échelle de l'énergie.

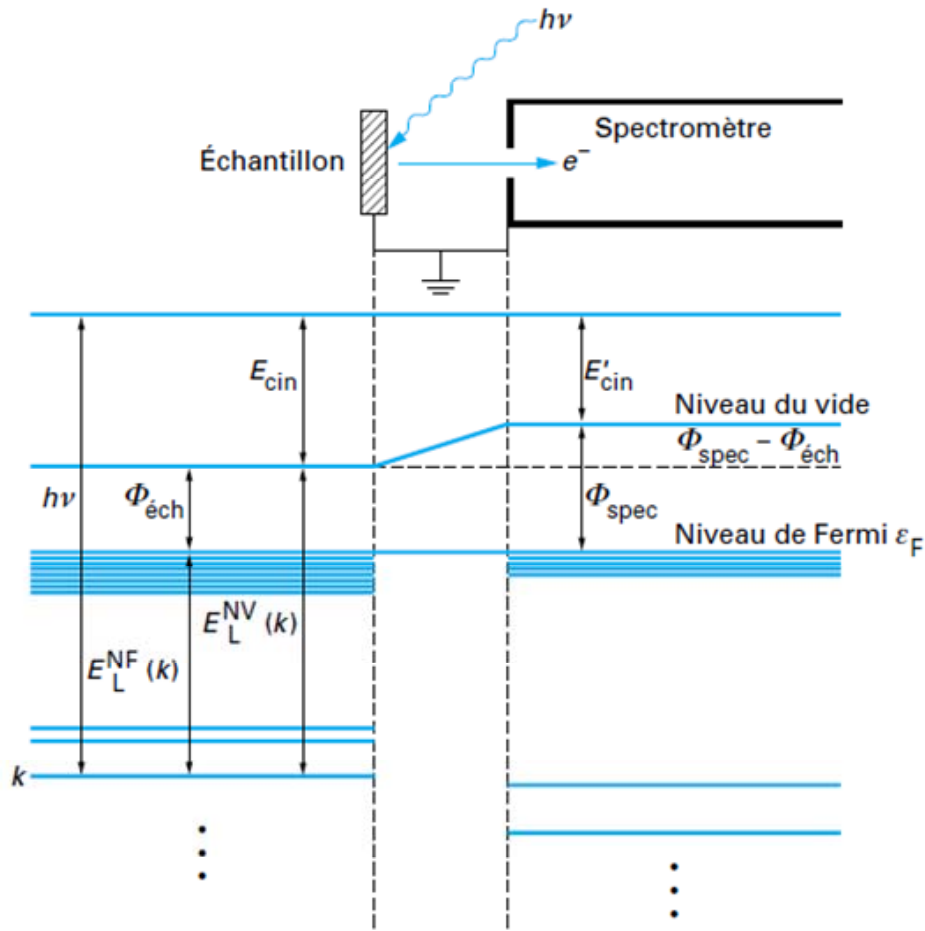


Figure A-5 : Diagramme d'énergie pour un échantillon conducteur en équilibre thermodynamique avec le spectromètre [2].

Pour un échantillon isolant, la création d'une charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon suite à la photoionisation élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectrophotomètre ne sont plus en équilibre et l'énergie de liaison mesurée diffère de l'énergie de liaison dans l'échantillon. Une calibration interne est alors nécessaire. Celle-ci s'effectue en prenant pour référence la raie 1s du carbone de contamination et en la fixant à 285 eV.

Après la photoionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental par un réarrangement électronique. Un électron d'un niveau électronique supérieur comble la lacune laissée par le photoélectron. L'énergie de cette désexcitation peut être dissipée sous la forme d'un photon (fluorescence X) ou par l'émission d'un deuxième électron, appelé électron Auger. La formation d'électrons Auger rajoute des pics sur le spectre XPS. Ce dernier se présente sous la forme de raies émergeant d'un fond continu plus ou moins intense. Chaque raie se caractérise par sa position (E_i) sur l'échelle d'énergie.

Le déplacement chimique :

L'intérêt de la spectroscopie XPS réside dans la sensibilité de la détermination de l'énergie de liaison d'un atome dans une molécule, vis-à-vis de l'environnement de cet atome. Dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome le plus électronégatif. Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie. L'énergie cinétique du photon issu de l'atome électropositif est donc diminuée : il apparaît sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison. Les déplacements chimiques peuvent s'interpréter sur la base de propriétés liées à l'état initial. Dans la pratique, la comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques.

Le couplage spin-orbite :

Les interactions entre le moment cinétique intrinsèque de l'électron, le spin S , et le moment orbital L font également partie intégrante des effets d'état initial. Ces interactions correspondent au couplage spin-orbite, ou couplage de Russel-Saunders, pour lequel est défini le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée :

$$|L-S| \leq J \leq |L+S|$$

Une conséquence du couplage spin-orbite est l'éclatement des raies en deux composantes (sauf la raie s qui reste unique car $L=0$). Les composantes obtenues voient leur intensité fixée par la règle de multiplicité, qui par ailleurs est révélatrice du degré de dégénérescence défini par $2J+1$. Ainsi, les intensités des composantes $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$ sont dans un rapport 2/1, celles des raies $d_{5/2}$ et $d_{3/2}$ dans un rapport 3/2. L'éclatement des pics d'un niveau électronique est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et est unique pour chaque niveau électronique.

Références

- [1] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, and A. Levasseur, *Solid State Ionics*, vol. 186, no. 1, pp. 29–36, 2011
- [2] Tran Minh Duc, *Analyse de surface par ESCA, Principe et instrumentation*, Techniques de l'Ingénieur, P 2 625, 1998.

Résumé :

La miniaturisation des appareils électroniques et la multiplication de leur fonctionnalités explique l'intérêt croissant porté aux microsources d'énergie telles que les microbatteries au lithium. Ces dernières sont principalement conçues pour une utilisation rechargeable, mais des systèmes non rechargeables peuvent également être envisagés pour certaines applications. Actuellement, la principale limitation de ces systèmes est leur capacité surfacique, n'excédant pas $200 \mu\text{Ah}.\text{cm}^{-2}$. Afin d'obtenir une forte capacité surfacique, nous nous sommes intéressés à CuO, un matériau réagissant avec le lithium suivant un mécanisme de conversion, et présentant une capacité volumique théorique élevée ($425 \mu\text{Ah}.\text{cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$). Des couches minces de CuO ont ainsi été préparées par pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron sous atmosphère réactive ($\text{Ar} + \text{O}_2$). L'influence des paramètres de dépôts (concentration d'oxygène, pression totale, température des substrats, distance cible-substrat, configuration de la cible) sur leurs propriétés chimiques, morphologiques et structurales a été étudiée. Ces dernières ont également été corrélées à leurs performances électrochimiques, obtenues avec un électrolyte liquide ou un électrolyte solide.

Mots clés : Couches minces, CuO, Pulvérisation cathodique, Microbatteries au lithium, XPS

Abstract :

The miniaturization of electronic components and their increasing number of functionalities induce a great interest for energy microsources such as thin films batteries. There are mainly developed for secondary systems, even if primary systems are also convenient for some applications. Currently, the main limitation is their specific capacity which does not exceed $200 \mu\text{Ah}.\text{cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$. In order to get a system having a high surfacic capacity, we focused on CuO, which react with lithium according to a conversion mechanism and exhibit a large theoretical capacity ($425 \mu\text{Ah}.\text{cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$). CuO thin films were prepared by radiofrequency magnetron sputtering in a reactive mixture ($\text{Ar} + \text{O}_2$). The influence of some deposition parameters (oxygen concentration, total pressure, substrate-target distance, the intentional heating or not of the substrates, target configuration) on their chemical, morphological and structural properties were investigated. The latter were also linked to their electrochemical performances, obtained with a liquid electrolyte or a solid electrolyte.

Keywords: Thin films, CuO, Sputtering, Lithium Thin Films Batteries, XPS