



Croissance par pulvérisation cathodique d'un nanocomposite LiF-Cu et son application comme positive de batterie au lithium

Antoine Munier

► To cite this version:

Antoine Munier. Croissance par pulvérisation cathodique d'un nanocomposite LiF-Cu et son application comme positive de batterie au lithium. Matériaux. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0112 . tel-01191477

HAL Id: tel-01191477

<https://theses.hal.science/tel-01191477>

Submitted on 2 Sep 2015

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Antoine MUNIER

**Croissance par pulvérisation cathodique d'un
nanocomposite LiF-Cu et son application comme positive
de batterie au lithium**

Sous la direction de : François Weill
Co-directeur: Philippe Vinatier

Soutenue le : 18/06/2014

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario
Mme. MONCONDUIT, Laure
Mme. GONBEAU, Danielle
M. JORDY, Christian
M. WEILL, François
M. VINATIER, Philippe

Directeur de recherche	CNRS-ICMCB	Président
Directeur de recherche	CNRS-ICG	Rapporteur
Directeur de recherche	CNRS-IPREM	Rapporteur
Ingénieur	Saft	Examineur
Directeur de recherche	CNRS-ICMCB	Examineur
Maître de conférences	IPB-ENSCBP	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du groupe 2 « Energie – Matériaux et Batteries » de l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) et en partie dans les locaux de l'ENSCBP, dirigés respectivement par Mario Maglione et Jean Marc Heintz. Cette thèse est a été financée par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) dans le cadre du projet SPLIT (SPuttering et PECVD appliqués aux accumulateurs au LITHium) impliquant l'ICMCB, l'IPREM de Pau (Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux), la Saft de Bordeaux et Hef de Saint-Etienne. Ce projet a été coordonné par Georges Caillon de Saft que je tiens à remercier chaleureusement à la fois pour la dynamique qu'il a su insuffler à ce projet et les conseils qu'il m'a donné concernant l'électrochimie.

Je souhaite également adresser de vifs remerciements à Mario Maglione pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour avoir accepté de présider mon jury, à Laure Monconduit, directeur de recherche à l'ICG de Montpellier (Institut Charles Gerhardt) et Danielle Gonbeau, directeur de recherche à l'IPREM qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail comme rapporteurs et m'ont fait part de leurs remarques constructives, Christian Jordy ingénieur à Saft d'avoir accepter de faire partie de mon jury et de m'avoir grandement aidé sur les tests électrochimiques, particulièrement sur l'élaboration de la cellule appropriée. Je remercie très chaleureusement François Weill mon directeur de thèse pour tout son apport en microscopie, sa disponibilité et son soutien très précieux qui m'a permis de parvenir à bout de ce travail. Un grand merci aussi à Philippe Vinatier mon co-directeur de thèse de m'avoir témoigné sa confiance en me recrutant. Je vous remercie tous les deux pour l'aide précieuse que vous m'avez apporté et pour toutes les choses que j'ai apprises à votre contact!

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance envers l'ensemble des personnes qui ont apporté leur contribution à ce travail, en particulier Sonia Buffière pour l'étude par microscopie électronique, perte d'énergie et diffraction des électrons mais aussi pour sa très grande disponibilité et sa non moins grande gentillesse! Je te souhaite le meilleur pour la suite Sonia! Merci à Christine Labrugère (PLACAMAT) pour les images AFM et l'analyse XPS de ces composites et les discussions fortes intéressantes qui ont suivi, Elisabeth Sellier (CREMEM) pour les images STEM et Laëtitia Etienne (ICMCB) pour les analyses XPS ICP-OES.

Je remercie aussi très chaleureusement Rafik Nouar post-doctorant au sein du groupe 2 qui m'a épaulé durant les deux premières années et m'a fait partager son expérience de la PVD. Un très grand merci à Jérôme Majimel chargé de recherche dans le groupe 5 Chimie des Nanomatériaux pour m'avoir fait découvrir le monde fabuleux des nanoparticules métalliques! Je remercie Jean Toutain du département TREFLE (TRansferts Écoulements FLuides Énergétique UMR 8508) de l'I2M (Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux UMR 5295) pour sa gentillesse et le temps qu'il m'a accordé pour discuter de la modélisation de la croissance du cuivre. Je n'oublie pas Michel Ménétrier ingénieur de recherche qui m'a grandement aidé pour l'interprétation des courbes électrochimiques et Laurence Croguennec directrice du groupe 2 Energie – Matériaux et Batteries et les nombreuses discussions que nous avons eu sur les travaux que je présente dans ce mémoire qui m'ont beaucoup apporté. J'en profite pour adresser un merci tout particulier à tous les membres du groupe 2 permanents et non permanents que j'ai eu la chance de côtoyer lors de mon passage: Sabine (et son œil de lynx), Philippe, Cathy, Marie, Vincent (qui préfère le rugby au football mais personne n'est parfait...), Mercedes (mon adorable voisine de bureau), Michel et tous ceux que j'oublie!

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis pour leur soutien indéfectible et... leur patience à mon égard!

Table des matières

Introduction générale	13
Bibliographie de l'introduction générale	7
 Chapitre 1 : Nanostructuration des matériaux de conversion	8
I] Généralités sur les batteries lithium-ion.....	11
I].A) Principe de fonctionnement	11
I].B) Grandeurs caractéristiques des batteries.....	14
I].C) Différentes voies d'optimisation de batteries Li-ion	17
I].C).1. Couplage optimal des matériaux d'électrodes.....	17
I].C).2. Différents mécanismes réactionnels mis en jeu au sein des matériaux d'électrode	21
II] Réaction de conversion pour batteries lithium-ion	24
II].A) Mécanisme de la réaction de conversion	24
II].A).1 Comparaison avec la réaction d'intercalation.....	24
II].A).2 Comportement électrochimique	25
II].A).2.i Origine de la sous-tension	26
II].A).2.ii Origine de l'excès de capacité à bas potentiel	28
II].A).2.iii Origine de l'écart en potentiel (polarisation et hystérésis)	29
II].B) Cas des fluorures ($X = F$) utilisés à l'électrode positive.....	30
II].B).1 Les fluorures sous la forme de poudres	31
II].B).1.i Matériau non lithié : MF_x	31
II].B).1.ii Matériau lithié : $LiF-M$	32
II].B).2 Les fluorures sous la forme de couches minces	33
II].B).2.i Matériau non lithié : MF_x	33
II].B).2.ii Matériau lithié : $LiF-M$	33
II].B).3 Choix du métal de transition et de la technique de dépôt en couches minces	34
II].B).3.i Choix du métal de transition M	34
II].B).3.ii Choix de la technique de dépôt	37

III] Aspects thermodynamiques et cinétiques de la croissance des couches minces.....	38
III].A) Modes de croissance thermodynamiques des couches minces	38
III].B) Processus élémentaires en surface et aspects cinétiques de la croissance	40
III].B).1. Processus élémentaires en surface	40
III].B).2. Thermodynamique versus cinétique.....	41
III].B).3. Etapes initiales de la croissance	42
III].C) Modèle utilisé pour décrire la croissance	43
III].C).1. Expression mathématique du modèle	43
III].C).2. Description phénoménologique	44
III].C).2.i Evolution du taux de couverture des adatoms	44
III].C).2.ii Evolution du taux de couverture des îlots	45
III].C).2.iii Evolution du taux de couverture des monocouches K.....	46
III].C).2.iv Evolution de la densité d'îlots	47
Conclusion du chapitre 1	48
Bibliographie du chapitre 1.....	49

Chapitre 2 : Techniques expérimentales..... 57

I] Préparation des dépôts par pulvérisation cathodique RF magnétron et leur contrôle	59
I].A) Principe de la pulvérisation cathodique RF magnétron	59
I].A).1 Principe de la pulvérisation cathodique RF	59
I].A).2 Effet magnétron.....	60
I].B) Appareillage	61
I].B).1 Générateur RF et accord d'impédance.....	61
I].B).2 Configuration des cathodes, distance cible-substrat et homogénéité des dépôts	62
I].B).3 Cibles de pulvérisation.....	64
I].B).4 Qualité du vide résiduel, pression de travail et prépulvérisation	65
I].C) Principe de la co-pulvérisation alternée	65
I].D) Contrôle de la vitesse de dépôt et du flux d'adatoms.....	66
I].D).1 Détermination de la vitesse de dépôt par profilométrie mécanique	67
I].D).2 Mesure du flux d'adatoms par ICP-OES et par pesées.....	67

I].D).2.i Dosage par ICP-OES	67
I].D).2.ii Pesée à la microbalance	68
II] Caractérisation morphologique, structurale et chimique des dépôts	69
II].A) Caractérisation morphologique par microscopie	69
II].A).1 Microscopie électronique	69
II].A).1.i Microscopie électronique à balayage	69
II].A).1.ii Microscopie électronique en transmission	70
II].A).2 Microscopie à force atomique.....	72
II].B) Caractérisation structurale par diffraction	73
II].B).1 Diffraction des rayons X.....	73
II].B).1.i Incidence normale	73
II].B).1.ii Incidence rasante	75
II].B).2 Diffraction des électrons	75
II].C) Caractérisation chimique par spectroscopie : EELS et XPS.....	76
II].C).1 Spectrométrie de perte d'énergie des électrons	76
II].C).2 Spectrométrie de photoélectrons X	78
III] Cyclage électrochimique	78
III].A) Montage des piles bouton	78
III].B) Cyclage galvanostatique.....	79
Bibliographie du chapitre 2.....	81

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes 83

I] Couches minces submicroniques : détermination des conditions de préparation des nano-dépôts et caractérisation	86
I].A) Conditions de dépôt.....	87
I].A).1 Couches minces submicroniques de cuivre.....	87
I].A).1.i Détermination de la puissance appliquée à la cible de cuivre.....	87
I].A).1.ii Mesure de la vitesse de dépôt et détermination de la zone d'homogénéité pour le cuivre	90
I].A).1.iii Mesure des flux dans la zone d'homogénéité pour le cuivre	93
I].A).2 Couches minces submicroniques de fluorure de lithium	94

I].A).2.i	Détermination de la puissance appliquée à la cible de fluorure de lithium..	94
I].A).2.ii	Mesure de la vitesse de dépôt et détermination de la zone d'homogénéité pour le fluorure de lithium	96
I].A).2.iii	Mesure des flux dans la zone d'homogénéité pour le fluorure de lithium	98
I].A).3	Conclusion sur les conditions de dépôt.....	100
I].B)	Morphologie, structure et texture des couches minces submicroniques.....	100
I].B).1	Couches minces submicroniques de cuivre.....	101
I].B).1.i	Analyses des couches minces submicroniques de cuivre en SEM et TEM.....	101
I].B).1.ii	Analyses des couches minces submicroniques de cuivre en GIXRD	103
I].B).2	Couches minces submicroniques de fluorure de lithium	106
I].B).2.i	Analyses des couches minces submicroniques de fluorure de lithium en microscopie électronique	106
I].B).2.ii	Analyses des couches minces submicroniques de fluorure de lithium en XRD	108
I].B).3	Conclusion sur les couches minces submicroniques	109
II]	Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium	110
II].A)	Nano-dépôts de fluorure de lithium	110
II].A).1	Composition des nano-dépôts de fluorure de lithium par EELS	110
II].A).1.i	Seuil K du lithium.....	110
II].A).1.ii	Seuil K du fluor	113
II].A).1.iii	Seuil K de l'oxygène.....	115
II].A).2	Mise en évidence de la morphologie 3D des nano-dépôts de fluorure de lithium par AFM.....	116
II].B)	Nano-dépôts de cuivre.....	117
II].B).1	Composition des nano-dépôts de cuivre par SAED et EELS	117
II].B).2	Mise en évidence de la morphologie 3D des nano-dépôts de cuivre par AFM et cartographie EELS.....	123
II].B).3	Analyses structurales par HRTEM des nano-dépôts de cuivre.....	125
II].B).4	Analyse qualitative des étapes de croissance des nano-dépôts de cuivre ..	130

III] Modélisation de la cinétique de croissance des nano-dépôts de cuivre.....	132
III].A) Extraction des données expérimentales.....	132
III].B) Résolution du modèle	133
III].B).1 Identification des paramètres du modèle	133
III].B).2 Validité du modèle pour nos nano-dépôts de cuivre	135
III].B).3 Comparaison de nos paramètres avec ceux de la littérature	137
III].B).3.i Comparaison avec des dépôts de cuivre.....	137
III].B).3.ii Comparaison avec des dépôts d'or réalisés dans les mêmes conditions	138
III].B).4 Conclusion sur la cinétique de croissance des nano-dépôts de cuivre	139
Conclusion du chapitre 3	141
Bibliographie du chapitre 3.....	143

Chapitre 4 : Etude du nanocomposite LiF-Cu147

I] Composition et nanostructuration du nanocomposite.....	150
I].A) Synthèse du nanocomposite (LiF-Cu) _N (x : 1).....	150
I].B) Contrôle de l'oxydation en EELS	152
I].C) Morphologie du nanocomposite	156
I].D) Percolation des phases Cu et LiF dans le nanocomposite	159
I].D).1. Contrôle de la percolation dans l'épaisseur par XPS.....	159
I].D).1.i Présence de carbonates à la surface	160
I].D).1.ii Contrôle de l'oxydation du fluorure de lithium	161
I].D).1.iii Contrôle de l'oxydation du cuivre	162
I].D).1.iv Contrôle du rapport LiF/Cu dans l'épaisseur du composite	165
I].D).2. Contrôle de la percolation électrique dans l'épaisseur par mesures de conductivité électrique	166
I].D).2.i Choix du métal pour les contacts électriques	167
I].D).2.ii Conductivité électrique du nano-dépôt de fluorure de lithium	169
I].D).2.iii Conductivité électrique du composite	170
II] Caractérisations électrochimiques préliminaires	172
II].A) Détermination de la configuration de cellule électrochimique.....	172
II].A).1. Configuration en électrolyte liquide.....	173
II].A).2. Configuration mixte en électrolyte solide-liquide.....	174

II].B) Tests électrochimiques	175
II].B).1. Capacités théoriques selon x et N et conditions de cyclages.....	175
II].B).2. Influence de la taille des îlots de fluorure de lithium sur un composite (LiF-Cu) (2,1 : 1)	178
II].B).2.i Taille d'îlots de 5 nm	178
II].B).2.ii Taille d'îlots de 10 nm	181
II].B).3. Augmentation de la conductivité de l'électrode.....	182
II].B).3.i Composite (LiF-Cu) ₁₅ (1,3 : 1)	182
II].B).3.ii Comparaison avec d'autres systèmes LiF-M de la littérature.....	185
II].C) Conclusions et perspectives d'améliorations pour notre composite.....	188
Conclusion du chapitre 4	190
Bibliographie du chapitre 4.....	192
 Conclusion générale et perspectives	 196

Introduction générale

L'évolution des télécommunications, des transports et la conception d'outils de plus en plus performants requiert une autonomie en énergie électrique de plus en plus importante. Cette évolution incite les industriels et les scientifiques à perfectionner et explorer continuellement des systèmes permettant le stockage de l'énergie électrique. Si leurs conditions d'utilisation diffèrent grandement selon leur technologie et leurs applications ; la protection de l'environnement, le coût de fabrication, la sûreté et une autonomie suffisante pour un poids et un encombrement réduits sont autant de contraintes communes à considérer. Parmi ces systèmes, les générateurs électrochimiques jouent un rôle essentiel.

Un générateur électrochimique est un système qui permet de convertir l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique. On distingue trois types de générateurs électrochimiques [May] : les générateurs primaires (ou piles), les générateurs secondaires (ou accumulateurs) et les piles à combustible. Dès 1859, Gaston Planté met au point le premier accumulateur plomb-acide [Gill]. Le principe des accumulateurs électrochimiques est donc connu depuis longtemps. Ainsi, durant le 19^{ème} siècle et le début du 20^{ème}, des centaines de couples électrochimiques furent proposés. Cependant, les nombreux critères de sélection font que, depuis l'accumulateur plomb acide, peu d'autres technologies ont été mises sur le marché. Parmi ces technologies, on peut retenir le « nickel-cadmium » (Ni-Cd) commercialisé en 1947 et le « nickel-métal hydrure » (Ni-MH) commercialisé en 1988.

En 1991, la société Sony commercialise la première batterie « lithium-ion » [Son1]. Elle doit son nom à l'ion Li^+ échangé entre l'électrode négative de graphite et l'oxyde lamellaire de cobalt LiCoO_2 à l'électrode positive. Son électrolyte anhydre, un sel de lithium dissous dans un solvant organique, supporte la multiplication par 3 de la différence de potentiel de 1,2 à 3,6 V par rapport à la technologie Ni-MH et donc d'autant de la quantité d'énergie stockée. Cet accroissement d'énergie explique l'omniprésence du Li-ion sur le marché de l'électronique portable et l'intérêt croissant que lui portent les constructeurs automobiles. La Figure 0-1 ci-dessous montre l'état de l'art en termes d'énergie et de puissance pour diverses technologies.

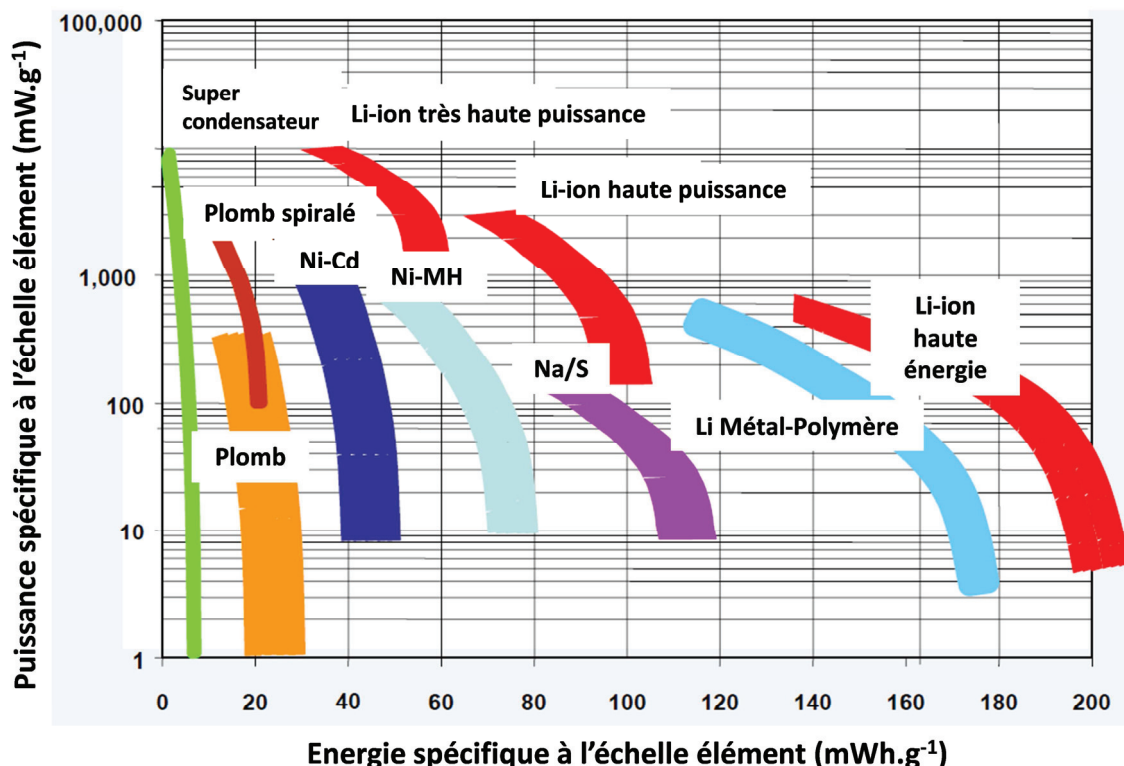


Figure 0-1 : Comparaison en termes d'énergie et de puissance de diverses technologies
[Gui]

L'évolution dans le temps des densités d'énergie massique stockées dans les batteries est plutôt lente. En plus de 150 ans d'évolution, elle est passée, pour le système complet, d'environ 30 mWh.g^{-1} pour le plomb-acide à environ 200 mWh.g^{-1} pour le Li-ion haute énergie. Cependant, vers les années 2000, la mise en évidence de nouvelles réactions électrochimiques se produisant à l'échelle nanométrique ouvrit de nouveaux horizons. L'introduction du facteur taille a en effet considérablement modifié la manière de concevoir et d'étudier les matériaux d'électrodes. Ce paramètre, en plus de la composition et de la structure, permet de moduler et d'accroître les performances des batteries Li-ion. Un des premiers avantages de cette réduction d'échelle pour les matériaux d'électrode est qu'elle permet de considérer des matériaux intrinsèquement peu conducteurs comme par exemple LiFePO_4 [Pad]. Un autre avantage apporté par la nanostructuration est la possibilité de mettre en œuvre de nouveaux mécanismes réactionnels. Ce fut le cas en 2000 avec la mise en évidence de la réaction de conversion [Poi1]. Contrairement à l'intercalation comme dans le cas de LiCoO_2 entre autre, la réaction de conversion consiste en une rupture de toutes les liaisons chimiques avec une diffusion de tous les atomes. La réaction de conversion est une

transformation réversible d'un matériau inorganique binaire $M_a^{m+}X_b^n$ en métal de transition M^0 suivant l'équation :



Lors de la décharge, $M_a^{m+}X_b^n$, plus simplement noté MX, se transforme pour former des nanoparticules de métal M^0 dispersées dans une matrice de Li_nX . Lors de la charge, MX peut être formé réversiblement. L'avantage de la réaction de conversion est qu'elle permet d'échanger plus d'un atome de lithium par atome de métal de transition et permet donc en théorie d'obtenir des capacités considérables.

C'est dans ce contexte qu'en février 2010, l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) dans son programme de recherche « Matériaux et procédés pour des produits performants » lançait le projet SPLIT SPUTtering et PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) appliqués aux accumulateurs au LITHium, coordonné par Saft et auquel est rattaché cette thèse. Ce projet se décomposait en deux axes complémentaires mais indépendants dans leur développement. Le premier axe consistait en l'étude de l'utilisation de la PECVD dans le but de valider l'utilisation de ce procédé pour la fabrication industrielle d'une nouvelle électrode négative de haute capacité à base de silicium. Les acteurs impliqués pour cette partie étaient HEF pour la synthèse, Saft pour les caractérisations électrochimiques et l'IPREM (Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux) pour les caractérisations de surface. Le deuxième axe était basé sur l'étude de la faisabilité à l'échelle du laboratoire d'un nouveau matériau d'électrode positive à forte énergie spécifique et mettant en jeu des réactions de conversion lors de son utilisation en batteries.

Le matériau d'électrode positive qui a été retenu pour ce projet est un composite LiF-Cu. La capacité d'électrode positive visée dans cette étude est 300 mAh.g^{-1} soit 80% plus élevée que la valeur pratique pour $LiCoO_2$ qui est de l'ordre de 165 mAh.g^{-1} avec une tension moyenne de 3,0 V. Mais pour faire travailler un fluorure dans une réaction de conversion, il est indispensable de l'obtenir sous une forme nanostructurée du fait de son caractère isolant. Par ailleurs dans le composite LiF-Cu, la répartition du cuivre et du fluorure de

lithium doit être telle que le système soit un bon conducteur électrique. Enfin, en fonctionnement, le cuivre est consommé et il faut alors pour maintenir la conduction électrique soit un excès de cuivre soit la présence d'une troisième phase servant de réseau conducteur électronique au voisinage des phases solides réactionnelles.

L'élaboration de telles électrodes implique donc une bonne maîtrise dans la fabrication des nanomatériaux. La technique retenue pour obtenir cette nanostructuration est la pulvérisation cathodique ou « sputtering ». C'est une technique PVD (Physical Vapour Deposition) qui permet de déposer une large gamme de matériaux et notamment des isolants comme le fluorure de lithium. La pulvérisation cathodique permet d'obtenir la mise en forme particulière désirée. Elle présente en outre l'avantage d'obtenir l'électrode dès le dépôt du matériau sans autre étape de fabrication et sans manipulation de poudres nanométriques.

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire, a été mené au sein du groupe 2 « Energie : Matériaux et Batteries » de l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux). Il a pour objectif d'étudier les conditions de synthèse du matériau composite LiF-Cu nanostructuré puis de le caractériser. Une caractérisation préliminaire de ses performances en batteries a également été réalisée afin de démontrer son intérêt potentiel en tant que matériau d'électrode.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Le chapitre 1 présente le principe général de fonctionnement des batteries lithium-ion et les voies d'amélioration envisagées pour les matériaux d'électrode. Ceci permet de présenter le contexte de notre étude et de justifier notre intérêt pour les matériaux de conversion. L'état de l'art de ce mécanisme de réaction et du comportement électrochimique des différents matériaux de conversion est présenté. Puis, nous nous focaliserons sur les matériaux de conversion de type fluorures de métaux de transition et nous justifierons le choix du composite LiF-Cu sous forme de couches minces nanostructurées. La théorie générale sur les premières étapes de la croissance des couches minces est ensuite abordée. Une étude approfondie a été menée sur la croissance des nanoparticules de cuivre à l'aide d'un modèle sur la cinétique de croissance développé par

Arvidas Galdikas de l'université de Kaunas (Lituanie) avec qui nous avons collaboré. Ce modèle est décrit de manière phénoménologique.

Le chapitre 2 rassemble les diverses techniques expérimentales nécessaires pour l'élaboration et la caractérisation de nos dépôts. Tout d'abord, la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron, plus spécifiquement la co-pulvérisation alternée utilisée pour déposer successivement le cuivre et le fluorure de lithium est détaillée. Puis, les méthodes de microscopie, spectroscopie et diffraction utilisées pour la caractérisation des dépôts y sont ensuite décrites. Enfin, les paramètres d'élaboration des piles bouton nécessaires pour les caractérisations électrochimiques des composites seront données.

Le chapitre 3 présente l'étude préliminaire réalisée sur des dépôts de cuivre et de fluorure de lithium seuls. Dans un premier temps, la détermination des paramètres de dépôt, notamment la puissance de l'alimentation RF à appliquer aux cibles sera justifiée. La vitesse de dépôt, les flux massiques, molaires et d'adatoms pour chaque matériau seront ensuite déterminés. Puis, la caractérisation des nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium, c'est-à-dire des dépôts ayant une épaisseur inférieure à 10 nm sera réalisée. La composition, le contrôle de l'oxydation et la morphologie seront caractérisés. Enfin, pour les nano-dépôts de cuivre, des analyses complémentaires ont pu être effectuées. Elles ont permis l'étude de la cinétique de croissance du cuivre à l'aide du modèle présenté au chapitre 1.

Le chapitre 4 est dédié à l'étude du composite LiF-Cu. Dans une première partie sera présenté le protocole de synthèse du composite à l'aide des paramètres déterminés au chapitre précédent. Puis, le contrôle de la composition, de la morphologie et de la percolation électrique dans l'épaisseur du composite sera effectuée. Enfin dans une seconde partie, les premiers tests électrochimiques réalisés sur le composite LiF-Cu seront présentés. Les résultats obtenus, ainsi que les voies d'amélioration possibles, seront discutés.

Bibliographie de l'introduction générale

- [Gil] B. Gille « Histoire des Techniques » *édition Gallimard collection Encyclopédie de la Pléiade* **1978** 41
- [Gui] A. de Guibert Présentation lors du colloque IFP Panorama **2010**
- [May] P. Mayé « Générateurs électrochimiques : piles, accumulateurs et piles à combustible » *édition Dunod* **2010**
- [Pad] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough « Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries » *J. Electrochem. Soc.* **1997** 144 4 1188
- [Poi1] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, S. Dupont, J.M. Tarascon « Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries » *Nature* **2000** 407 496
- [Son1] *JEC Batt. Newsletter* **1994** 2 31

Chapitre 1 : Nanostructuration des matériaux de conversion

I] Généralités sur les batteries lithium-ion.....	11
I].A) Principe de fonctionnement	11
I].B) Grandeurs caractéristiques des batteries.....	14
I].C) Différentes voies d'optimisation de batteries Li-ion	17
I].C).1. Couplage optimal des matériaux d'électrodes.....	17
I].C).2. Différents mécanismes réactionnels mis en jeu au sein des matériaux d'électrode	21
II] Réaction de conversion pour batteries lithium-ion	24
II].A) Mécanisme de la réaction de conversion	24
II].A).1 Comparaison avec la réaction d'intercalation.....	24
II].A).2 Comportement électrochimique.....	25
II].A).2.i Origine de la sous-tension	26
II].A).2.ii Origine de l'excès de capacité à bas potentiel.....	28
II].A).2.iii Origine de l'écart en potentiel (polarisation et hystérésis)	29
II].B) Cas des fluorures ($X = F$) utilisés à l'électrode positive.....	30
II].B).1 Les fluorures sous la forme de poudres	31
II].B).1.i Matériau non lithié : MF_x	31
II].B).1.ii Matériau lithié : $LiF-M$	32
II].B).2 Les fluorures sous la forme de couches minces	33
II].B).2.i Matériau non lithié : MF_x	33
II].B).2.ii Matériau lithié : $LiF-M$	33
II].B).3 Choix du métal de transition et de la technique de dépôt en couches minces .	34
II].B).3.i Choix du métal de transition M	34
II].B).3.ii Choix de la technique de dépôt	37

III] Aspects thermodynamiques et cinétiques de la croissance des couches minces.....	38
III].A) Modes de croissance thermodynamiques des couches minces	38
III].B) Processus élémentaires en surface et aspects cinétiques de la croissance	40
III].B).1. Processus élémentaires en surface	40
III].B).2. Thermodynamique versus cinétique.....	41
III].B).3. Etapes initiales de la croissance	42
III].C) Modèle utilisé pour décrire la croissance	43
III].C).1. Expression mathématique du modèle	43
III].C).2. Description phénoménologique	44
III].C).2.i Evolution du taux de couverture des adatomes	44
III].C).2.ii Evolution du taux de couverture des îlots	45
III].C).2.iii Evolution du taux de couverture des monocouches K.....	46
III].C).2.iv Evolution de la densité d'îlots	47
 Conclusion du chapitre 1	 48
Bibliographie du chapitre 1.....	49

Dans la première partie de ce chapitre 1 seront tout d'abord présentées les généralités sur les batteries au lithium : leur principe de fonctionnement et leurs grandeurs caractéristiques. Puis, les voies d'amélioration possibles de leurs performances seront décrites. Plus particulièrement, on montrera que cette amélioration peut se faire en augmentant les performances des matériaux d'électrode, notamment en termes de capacité. Cependant, l'amélioration de la capacité d'une seule électrode ne suffit pas à augmenter les performances de la batterie et un équilibrage des deux est requis. Nous décrirons donc à la fin de cette partie quels types de matériaux d'électrode peuvent améliorer la batterie et comment les équilibrer.

Dans la seconde partie de ce chapitre 1, nous montrerons comment les matériaux d'électrode mettant en jeu des réactions de conversion permettent l'amélioration des performances des batteries au lithium. Dans un premier temps, un état de l'art sur les réactions de conversion et les batteries au lithium sera effectué. Dans un second temps, nous nous intéresserons à une famille de matériaux en particulier : les fluorures de métaux de transition. Nous en justifierons l'intérêt en tant que matériaux de conversion et nous expliquerons notre choix de nous intéresser au composite Cu-LiF dans le cadre de cette étude. Enfin, nous montrerons l'importance d'employer une technique de nanostructuration appropriée, la pulvérisation cathodique dans notre cas.

La troisième partie de ce chapitre 1 détaillera les aspects généraux de la croissance des couches minces nécessaires pour comprendre et parvenir à la nanostructuration désirée. Dans un premier temps, les 3 modes de croissance existants seront décrits. Dans un second temps, nous nous intéresserons plus en détails aux processus atomiques qui interviennent lors des toutes premières étapes de la croissance. Ces processus sont très importants car ils gouvernent la morphologie finale de la couche mince. Dans un troisième temps, nous présenterons un modèle cinétique de croissance qui est approprié pour décrire la croissance des matériaux dans nos conditions de dépôt.

I] Généralités sur les batteries lithium-ion

I].A) Principe de fonctionnement

Dans toute batterie, pour que les réactions d'oxydation et de réduction se produisent spontanément, une force électromotrice entre les deux électrodes est requise. Une batterie doit donc associer un réducteur à l'électrode négative (potentiel redox standard le plus bas possible) à un oxydant à l'électrode positive (potentiel redox standard le plus haut possible). Les batteries au lithium contiennent du lithium métallique alors que dans les batteries lithium-ion ou Li-ion les deux matériaux d'électrodes réagissent de manière réversible avec l'ion lithium Li^+ .

Les réactions mises en jeu aux électrodes des batteries Li-ion commercialisées sont principalement des réactions d'intercalations et de désintercalations du lithium. La grande réversibilité du processus de charge-décharge de la batterie repose sur leur caractère topotactique (i.e. sans modification de la structure hôte) des réactions. L'avantage des matériaux d'intercalation est d'offrir une bonne stabilité en cyclage. Néanmoins l'optimisation des performances des batteries Li-ion avec ces types de matériaux fait toujours l'objet d'une intense recherche. Comme nous allons le voir par la suite, il existe d'autres types de réactions qui peuvent être mises en jeu au sein des matériaux d'électrodes susceptibles d'être utilisés dans des batteries Li-ion : ce sont les réactions de formation d'alliages ou encore les réactions de conversion.

Pour l'électrode négative, Armand proposa en 1980 l'utilisation du graphite [Arm2]. Ce matériau a la caractéristique d'être bidimensionnel autorisant le lithium à s'intercaler et à se désintercaler de façon réversible dans sa structure de base. Bien que l'utilisation du graphite à la place du lithium métallique abaisse la tension de fonctionnement (de 150 mV vs Li^+/Li environ) et diminue l'énergie massique ou volumique disponible, elle permet de s'affranchir des problèmes de sécurité liés, au cours du fonctionnement de la batterie, à la formation de dendrites de lithium responsables de court-circuit.

Pour l'électrode positive, les premiers matériaux d'intercalation retenus furent des oxydes lamellaires de métaux de transition LiMO_2 avec $\text{M} = \text{Co}$ [Miz] et Ni [Kan]. Par la suite, d'autres matériaux ont été proposés tels que les oxydes avec une structure de type spinelle comme LiMn_2O_4 [Tha-Tar1] ou encore des matériaux lamellaires polysubstitués dérivant de LiNiO_2 et de LiCoO_2 [Del1] ou de LiMn_2O_4 [Ohz]. Enfin, la dernière famille de matériaux d'intercalation étudiés est constituée des matériaux à charpente anionique. Depuis 1997 et les travaux de Goodenough et ses collaborateurs, un nouveau matériau d'électrode positive à charpente polyanionique a montré de très bonnes performances électrochimiques, il s'agit du composé de structure olivine LiFePO_4 [Pad]. Dans les matériaux à charpente anionique, les anions XO_4^{n-} ($\text{X} = \text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{Mo}^{6+} \dots$) remplacent les anions O^{2-} propres aux oxydes lamellaires. Ces matériaux ont fait l'objet de nombreuses études notamment par les groupes de Goodenough [Nan], Delmas [Del2] et Quarton [Til].

La Figure 1-1 montre le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion conventionnelle de type C// LiMO_2 avec M : métal de transition. L'électrolyte est un sel de lithium (par exemple LiPF_6) dissous dans un mélange de solvants organiques, il est conducteur ionique et isolant électrique. Lors de la charge électrochimique, la circulation des électrons est imposée dans le circuit extérieur de l'électrode positive à l'électrode négative et simultanément, une quantité équivalente d'ions lithium est désintercalée du matériau d'électrode positive (LiMO_2 dans le cas de la Figure 1-1) et diffuse dans l'électrolyte. Les électrons sont fournis par l'oxydation des ions du métal de transition du matériau d'électrode positive. L'intercalation des ions lithium a lieu à l'électrode négative ainsi que la réduction du réseau hôte (graphite). Les phénomènes inverses s'opèrent spontanément lors de la décharge de la batterie. Il convient de noter que chaque électrode joue donc alternativement le rôle d'anode (électrode où a lieu l'oxydation) et de cathode (électrode où a lieu la réduction) et que par abus de langage, la communauté scientifique des batteries Li-ion appelle l'électrode négative anode et l'électrode positive cathode.

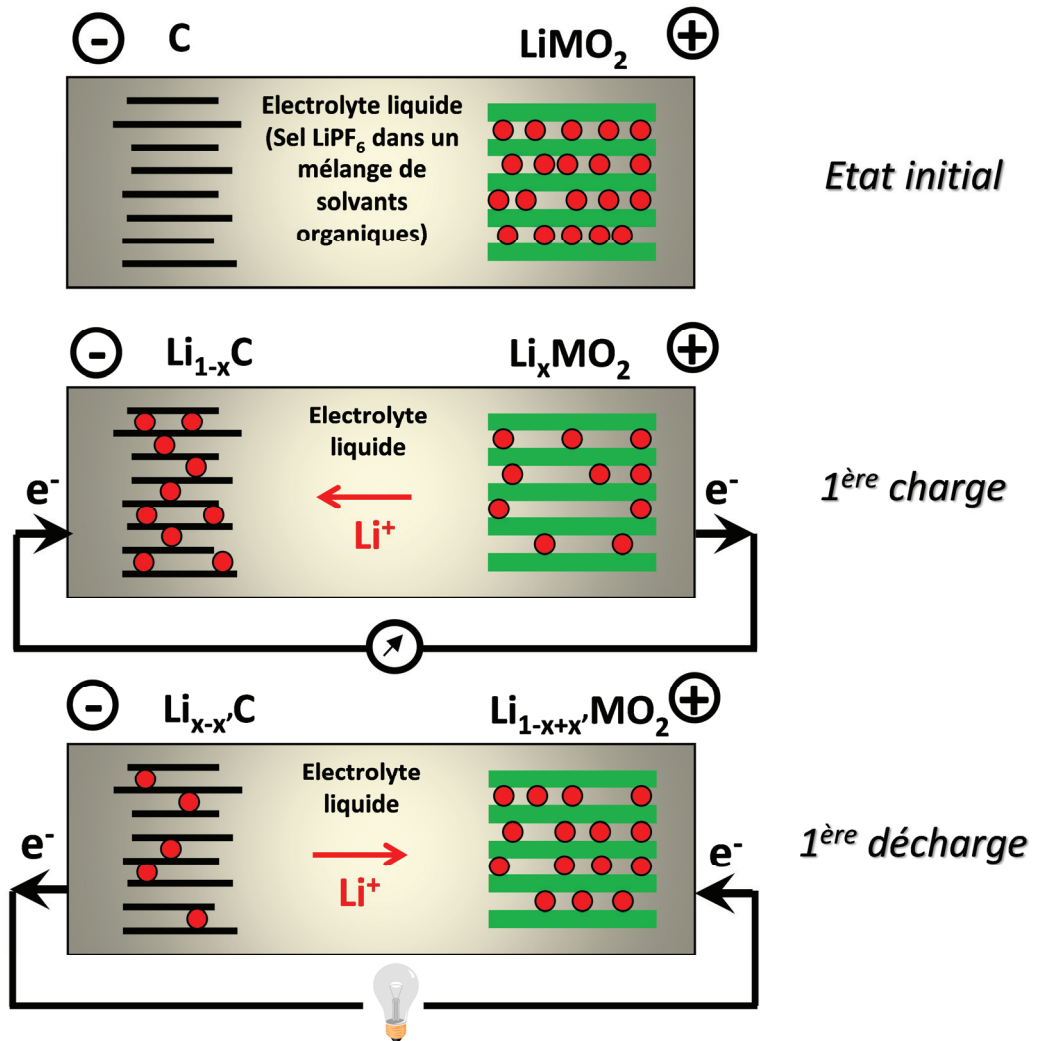


Figure 1-1 : Principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion conventionnelle

Dans le cas des batteries « massives » réelles telle que schématisée sur la Figure 1-2, les électrodes sont des systèmes complexes composés en plus des matériaux actifs (LiMO_2 et C dans ce cas) d'un collecteur de courant métallique ainsi que d'additifs. Ces derniers sont incorporés pour accroître la conductivité électrique (typiquement divers types de carbone), améliorer l'adhésion et la tenue mécanique (typiquement des liants polymères tels que du fluorure de polyvinylidène).

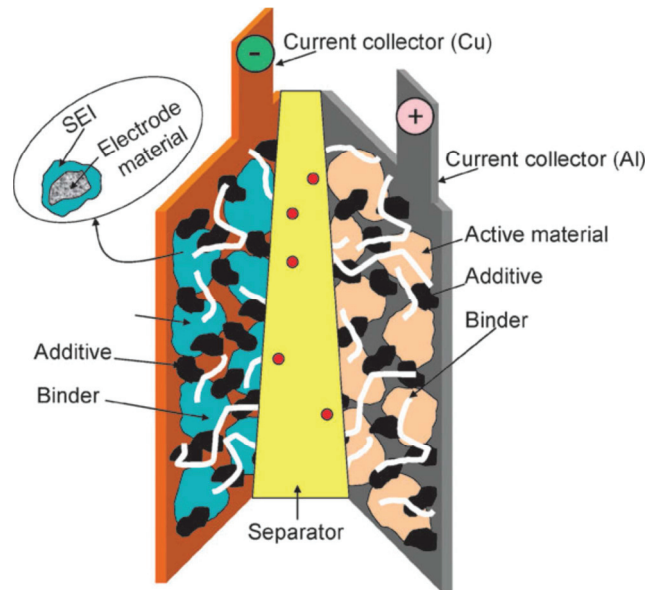


Figure 1-2 : Composition d'une batterie Li-ion réelle (extrait de [Ros]). SEI signifie « Solid Electrolyte Interface », c'est la couche formée à l'interface électrode négative-électrolyte après la première charge

En revanche, dans le cas des électrodes déposées en couches minces, la synthèse et la mise en forme de l'électrode, ainsi que sa mise en contact avec le collecteur de courant (c'est-à-dire le substrat), s'effectuent en une seule étape contrairement aux électrodes schématisées ci-dessus. L'avantage d'une telle méthode est donc une plus grande simplicité de principe du système complet. L'inconvénient est qu'il y a moins de souplesse sur la formulation de l'électrode.

I].B) Grandeurs caractéristiques des batteries

Une batterie possède plusieurs grandeurs caractéristiques, parmi lesquelles on distingue :

- La tension nominale ou force électromotrice (f.e.m.). Les électrodes d'une batterie mettent chacune en jeu un couple redox. Ce couple redox est fixé par la composition de l'électrode. La tension initiale de la cellule est égale à la différence des deux potentiels de ces deux couples redox comme illustré à la Figure 1-3. Cette tension varie en fonction de l'état de charge et de décharge et s'exprime en volts (V).

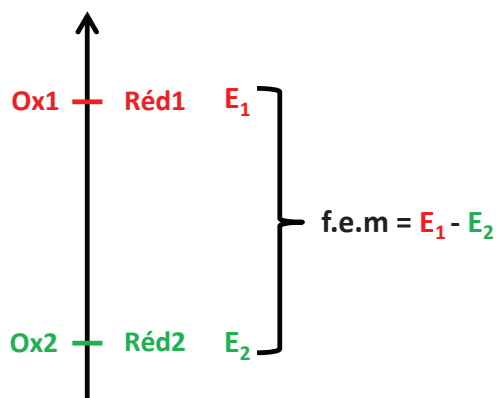


Figure 1-3 : Tension d'une batterie. Le couple redox 1 (en rouge) constitue le matériau actif de l'électrode positive car son potentiel est le plus élevé. De facto, le couple redox 2 (en vert) constitue le matériau actif de l'électrode négative

Pour mesurer l'activité électrochimique d'un matériau, on utilise une électrode de référence dont le potentiel est constant et arbitrairement fixé à zéro. Pour des raisons pratiques, les batteries réalisées en laboratoire pour tester les performances d'un matériau d'électrode sont des batteries au lithium métallique, celui-ci jouant à la fois le rôle de contre-électrode et d'électrode de référence.

- La polarisation. Les potentiels mesurés à une même composition au cours de la décharge et de la charge ne sont pas nécessairement égaux. A l'équilibre thermodynamique, même pour un processus réversible, le chemin de réaction entre un état initial et un état final n'est pas forcément le même que celui entre l'état final et l'état initial. En général, le potentiel moyen en charge est plus élevé que celui mesuré en décharge et la différence des deux est appelée polarisation. Cette polarisation qui varie de quelques mV à quelques centaines de mV peut être responsable d'une importante diminution du rendement de la batterie (rapport entre l'énergie délivrée en décharge par la batterie et celle nécessaire pour la recharger). En effet, plus la polarisation est importante plus l'énergie qu'il faudra fournir pour recharger la batterie sera élevée. Les origines de cette polarisation peuvent être assez diverses comme notamment la chute ohmique ou l'écart à l'équilibre thermodynamique (qui peut par exemple être dû à un gradient de composition du matériau d'électrode).

Chapitre 1 : Nanostructuration des matériaux de conversion

- La capacité Q . Elle représente la quantité de charge que peut fournir (ou stocker) la batterie lorsqu'elle débite un courant i pendant un intervalle de temps Δt et s'exprime par la relation : $Q = \int_0^{\Delta t} i \, dt$. L'unité SI est le coulomb ($C \equiv A.s$) mais elle s'exprime en général en Ah. Si le courant débité a une intensité constante I , la relation devient :

$$Q = I\Delta t = \frac{F\Delta x}{3600M} m$$

où :

I (en A) est le courant traversant le générateur

Δt (en h) est la durée de passage du courant

m (en g) est la masse du matériau électrochimiquement actif

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

F (en $C.mol^{-1}$) est le nombre de Faraday (charge électrique d'une mole d'électron)

Δx est le nombre de moles d'ions lithium échangés dans le matériau pendant la durée Δt .

La capacité permet donc d'évaluer la quantité constante de courant restituée en fonction du temps de décharge. La capacité théorique Q_{th} est quant à elle définie non pas par la quantité de charge fournie pendant un intervalle de temps Δt mais par celle fournie lors d'une réaction qui est soit totale, soit réversible ou soit les deux. Par exemple, pour $LiCoO_2$, la capacité théorique correspond au nombre de moles d'ions lithium échangés lors de la réaction $LiCoO_2 \rightarrow Li_{0,4}CoO_2 + 0,6 Li^+ + 0,6 e^-$ plutôt que lors de la réaction $LiCoO_2 \rightarrow CoO_2 + 1 Li^+ + 1 e^-$ qui est totale mais n'est pas réversible. Dans la suite, la capacité théorique sera définie pour une réaction totale. Les performances des matériaux d'électrode sont comparées en fonction de leur capacité spécifique, qu'elle soit massique ($Q_m = \frac{Q_{th}}{m}$ en $Ah.kg^{-1}$) ou volumique ($Q_v = \frac{Q_{th}}{v}$ en $Ah.m^{-3}$ avec v : le volume du matériau électrochimiquement actif en m^3).

- L'énergie W qu'elle peut stocker puis restituer durant un demi-cycle, c'est-à-dire une charge ou une décharge. Elle s'exprime en Wh par la relation :

$$W = \int_{1/2 \text{ cycle}} VI \, dt = \frac{Fm}{3600M} \int_{1/2 \text{ cycle}} V \, dx \text{ si } I \text{ est constant}$$

où : V (en V) est la tension de la batterie.

Dans la pratique, l'énergie de la batterie est souvent ramenée à une énergie spécifique en Wh.kg^{-1} ou Wh.cm^{-3} .

- La puissance P qu'elle peut fournir durant un demi-cycle. Elle s'exprime en W par la relation :

$$P = \int_{1/2 \text{ cycle}} \frac{VI}{t} \, dt$$

où : V (en V) est la tension de la batterie et I (en A) l'intensité du courant la traversant.

- La cyclabilité. Elle correspond au nombre de cycles de charge-décharge que peut effectuer la batterie sans que la valeur du critère choisi (capacité ou énergie) ne diminue en deçà d'un certain pourcentage de la valeur initiale.

I].C) Différentes voies d'optimisation de batteries Li-ion

I].C).1. Couplage optimal des matériaux d'électrodes

L'énergie spécifique stockée dans une batterie peut être maximisée principalement de deux façons : en ayant une différence de potentiel chimique la plus importante possible entre les deux électrodes et en augmentant le nombre d'électrons échangés par masse (ou par volume). Dans le cas des batteries Li-ion, il est aussi crucial de minimiser la dégradation de l'électrolyte.

Plus précisément pour les matériaux d'électrodes, a priori, n'importe quel couple d'oxydo-réduction pourrait convenir. Cependant, seulement quelques dizaines d'entre eux ont été exploités commercialement toutes technologies confondues. En effet, les critères de sélection d'une batterie et donc de ses matériaux d'électrode sont nombreux. Les principaux sont : la quantité d'énergie spécifique (massique ou volumique), la puissance électrique que

doit fournir la batterie, l'encombrement, la masse, la fiabilité, la durabilité, la sûreté et le coût. Si dans l'idéal, des matériaux d'électrode qui remplissent au mieux chaque critère sont recherchés, en pratique, il y a un compromis à faire sur l'importance relative de chacun d'entre eux en fonction de l'application visée.

La quantité de courant pouvant être restituée pendant un certain intervalle de temps par la batterie (c'est-à-dire la capacité) est limitée par la quantité de matière active disponible. L'électrode qui peut échanger la plus faible quantité de courant (ou qui possède la plus faible capacité) limite donc le système. Ainsi, pour que les capacités des deux électrodes soient voisines, la quantité de matière active doit être équilibrée ce qui se traduit par :

$$mQ_m^{\text{acc}} = m^+Q_m^+ = m^-Q_m^-$$

où : Q_m^{acc} , Q_m^+ et Q_m^- sont respectivement la capacité spécifique massique (en Ah/kg) de la batterie, de l'électrode positive et de l'électrode négative, m^+ et m^- la masse (en kg) de matières actives aux électrodes positive et négative ($m = m^+ + m^-$).

Cette relation est équivalente à :

$$\frac{1}{Q_m^{\text{acc}}} = \frac{1}{Q_m^+} + \frac{1}{Q_m^-} \text{ soit } Q_m^{\text{acc}} = \frac{Q_m^+Q_m^-}{Q_m^+ + Q_m^-}$$

En d'autres termes, la capacité spécifique massique Q_m^{acc} est égale à la moitié de la moyenne harmonique des deux valeurs Q_m^+ et Q_m^- . En plaçant divers matériaux d'électrode dans le plan (Q_m ; $E_{\pm}$) où Q_m est la capacité spécifique du matériau d'électrode ou de la batterie et $E_{\pm}$ le potentiel du matériau d'électrode, il est possible d'obtenir la valeur de Q_m^{acc} par construction graphique de la moyenne harmonique. En effet, comme représenté sur la Figure 1-4, l'intersection des diagonales (en pointillées sur la Figure 1-4) du trapèze (en trait plein sur la Figure 1-4) formé par $(0 ; E_+)$, $(Q_m^+ ; E_+)$, $(0 ; E_-)$, $(Q_m^- ; E_-)$ a pour abscisse la moitié de la moyenne harmonique soit Q_m^{acc} . Géométriquement, la moyenne harmonique ne dépend pas de l'ordonnée des points. L'ordonnée de ce point n'est pas la tension de la batterie qui est égale à $E_+ - E_-$. La construction est réalisée sur la Figure 1-4 pour un matériau d'électrode positive (LiCoO_2) couplé avec deux matériaux d'électrode négative (graphite et silicium). Le couplage des matériaux LiCoO_2 à la positive et du graphite à la négative pour un système standard est représenté en bleu. Le couplage de l'électrode positive LiCoO_2 avec l'électrode négative du projet SPLIT, le silicium, est indiqué en rouge sur la Figure 1-4. Le gain en capacité spécifique au niveau de la batterie (de Q_m^{acc} en bleu à Q_m^{acc} en rouge) est

relativement modeste comparé à l'importante différence de capacité spécifique théorique entre le graphite et le silicium. Il est donc clair qu'il faut impérativement deux électrodes ayant des capacités spécifiques les plus élevées et les plus proches entre elles.

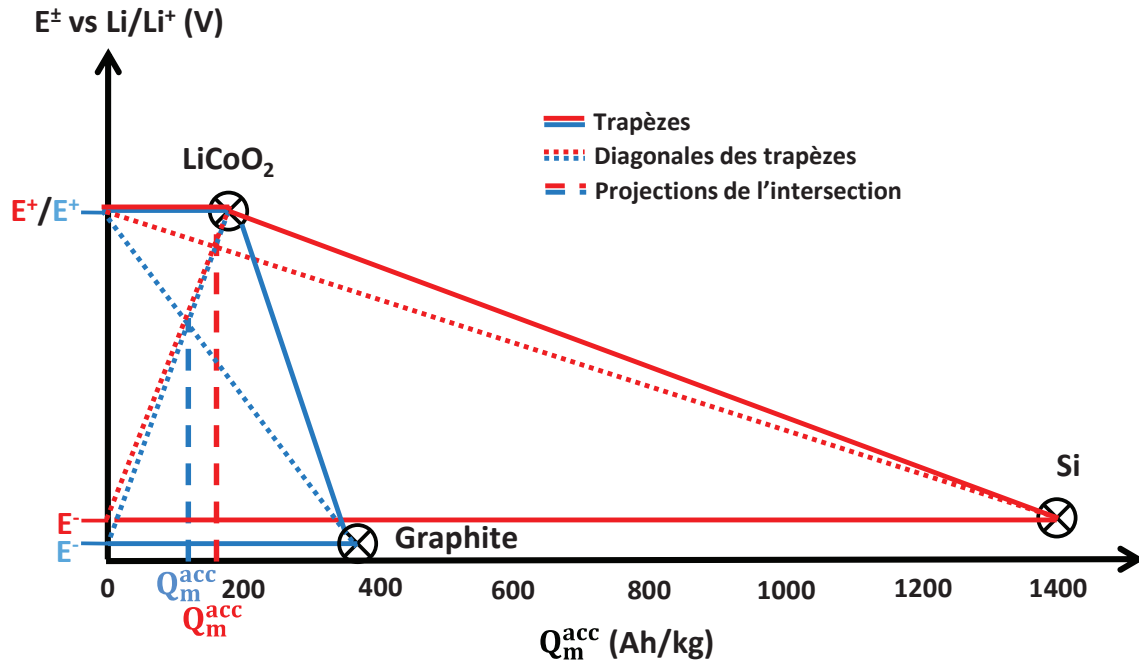


Figure 1-4 : Capacité spécifique de la batterie Li-ion obtenue pour les couples de matériaux d'électrode graphite//LiCoO₂ et Si//LiCoO₂ [d'après Georges Caillon, communication interne]

Cette construction permet aussi d'obtenir l'énergie de la batterie. Elle est représentée à la Figure 1-5 par l'aire du rectangle dont la largeur est la capacité spécifique Q_m^{acc} du couple considéré et la hauteur la différence $E^+ - E^-$. Le couplage de silicium et d'un composite Cu-LiF est représenté en vert. Par souci de clarté, les traits de construction (les diagonales des trapèzes) servant à obtenir les rectangles n'ont pas été représentés sur la Figure 1-5.

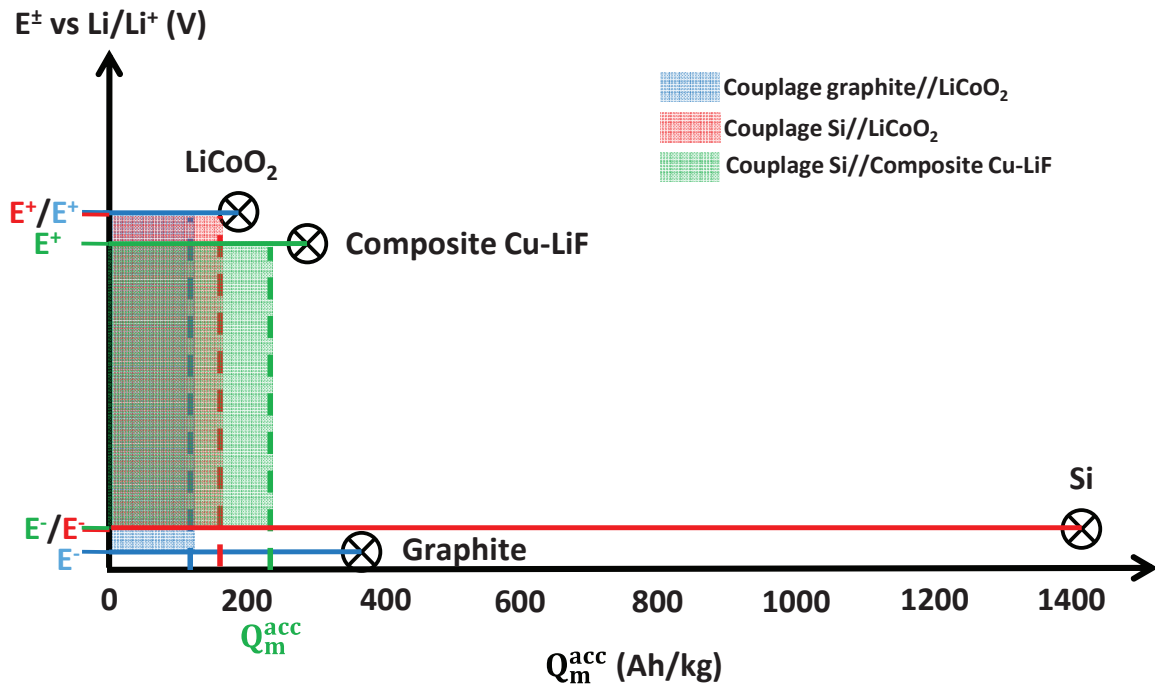


Figure 1-5 : Energie de la batterie Li-ion obtenue pour les couples de matériaux d'électrode graphite// LiCoO_2 , Si// LiCoO_2 et Si//Cu-LiF [d'après Georges Caillon, communication interne]

La Figure 1-4 et la Figure 1-5 illustrent donc l'importance de travailler sur l'amélioration des deux polarités. En conservant à l'électrode positive un matériau standard (LiCoO_2 ou un autre matériau d'intercalation), le remplacement du graphite par le silicium permettrait déjà un gain en énergie au niveau de la batterie allant jusqu'à 45 %. Ce dernier pourrait être étendu jusqu'à 80 % en remplaçant également LiCoO_2 à la positive par le composite LiF-Cu.

Une des problématiques pour l'utilisation optimale en batterie du silicium est donc de trouver un matériau d'électrode positive en vis-à-vis ayant une capacité et une énergie spécifique suffisamment élevées. Or, les matériaux d'électrode positive standards, c'est-à-dire fonctionnant par intercalation-désintercalation du lithium, n'ont pas les caractéristiques requises car ils permettent rarement l'échange de plus d'un électron par métal de transition. Pour dépasser cette limite, il est nécessaire d'employer des matériaux en rupture technologique avec ceux actuellement utilisés. Un moyen d'y parvenir est de mettre en œuvre d'autres mécanismes réactionnels au sein des batteries.

I].C).2. Différents mécanismes réactionnels mis en jeu au sein des matériaux d'électrode

Le mécanisme réactionnel classique mis en jeu au sein des matériaux d'électrode pour batteries Li-ion est l'intercalation-désintercalation du lithium au sein d'un matériau hôte, comme cela a été décrit sommairement plus haut. Cependant, leur limitation à un électron par métal de transition est un frein pour avoir une capacité massique importante. Une progression significative des batteries Li-ion nécessite donc l'introduction de nouvelles matières actives plus performantes. Une des voies prospectives pour cette amélioration est l'utilisation des nanomatériaux.

Les années 2000 ont vu l'émergence des nanomatériaux pour batteries qui a permis de prendre en considération à la fois des matériaux d'électrode intrinsèquement peu conducteurs mais aussi qui suivent des chemins réactionnels alternatifs tels que les matériaux formant un alliage avec le lithium ou des matériaux de conversion. La Figure 1-6 illustre donc les différents mécanismes possibles dans les batteries Li-ion, au-delà des réactions d'intercalation. Le principal avantage des réactions d'alliage et de conversion est l'importante augmentation de la capacité qui en résulte. Mais cette augmentation se fait au prix de bouleversements structuraux majeurs accompagnés de fortes variations de volume, de 40 à 60 % pour la réaction de conversion, jusqu'à 310 % pour la réaction d'alliage. Malheureusement, celles-ci créent de fortes contraintes mécaniques qui détériorent l'électrode et induisent une diminution des performances de la batterie du fait par exemple d'une mauvaise percolation électrique au sein de l'électrode, mais également d'une multiplication des interfaces avec les problèmes de réactivité avec l'électrolyte qui en découlent.

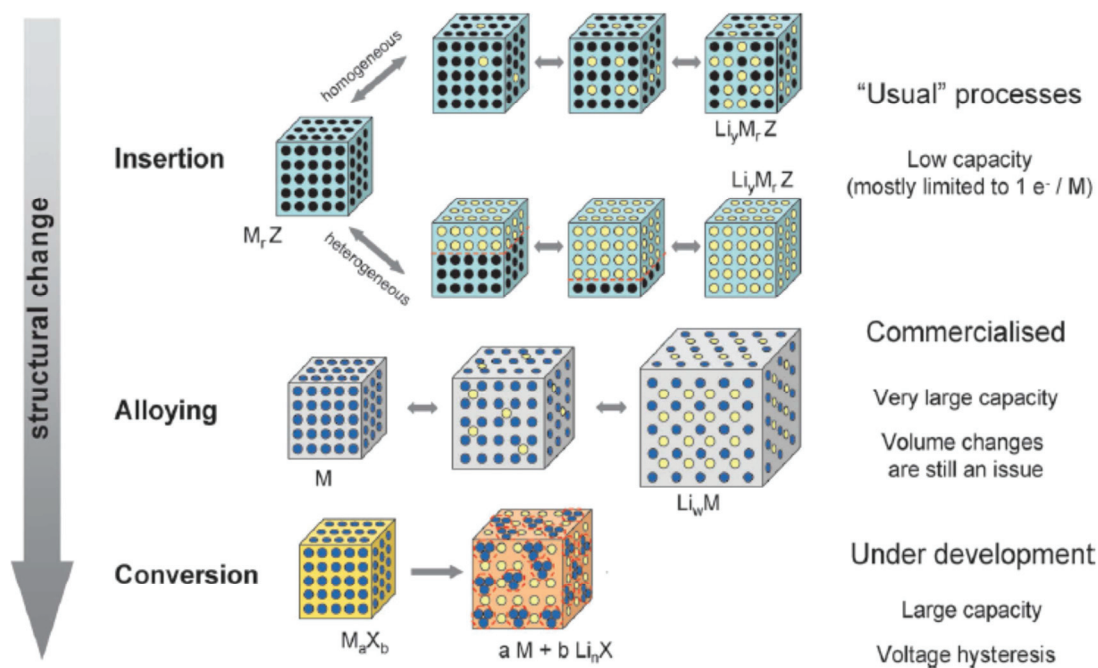


Figure 1-6 : Différents mécanismes réactionnels mis en œuvre dans les batteries Li-ion (d'après [Ros])

Parmi les matériaux formant un alliage avec le lithium, le silicium et l'étain sont les plus prometteurs pour remplacer le graphite à l'électrode négative. L'étain dont la capacité théorique est de 990 mAh.g^{-1} avec la formation de $Li_{4,4}Sn$, fait déjà l'objet d'une commercialisation dans la batterie Nexelion[®] de SONY [Son2] où l'électrode négative est un alliage Sn-Co avec des nanoparticules d'étain et de cobalt dans une matrice de carbone amorphe [Tod]. Cette matrice permet de contenir l'expansion volumique résultante de la réaction d'alliage du lithium avec l'étain. Les nanoparticules de cobalt seraient employées pour prévenir la formation d'une phase cristalline [Tod].

Un autre composé formant un alliage avec le lithium est le silicium. Il fait également l'objet de très nombreuses publications scientifiques car il possède lui aussi une capacité théorique très élevée (4200 mAh.g^{-1} pour la formation de $Li_{4,4}Si$). De plus, il est abondant, éco-compatible et de faible coût. Les considérables variations de volume observées au cours des cycles de charge-décharge (jusqu'à 310% entre les états de charge extrêmes où 4,4 atomes de lithium ont été insérés par atome de silicium [Bes]) imposent une mise en forme particulière du silicium. Plusieurs pistes ont été suggérées. Il a ainsi été proposé, par exemple, pour les électrodes massives la dispersion de particules de silicium dans une matrice inactive jouant le rôle de tampon, par exemple TiN [Kim] ou encore TiB_2 [Kim2].

Par ailleurs, l'utilisation, pour les électrodes en couches minces, d'alliages $\text{Si}_{1-x}\text{M}_x$ (avec $\text{M} = \text{Ge}, \text{Mo}$) notamment, préparés par pulvérisation cathodique a été envisagée. L'optimisation des paramètres de dépôt en co-pulvérisation a notamment été étudiée au sein de notre groupe pour les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ et $\text{Si}_{1-x}\text{Mo}_x$ [Pha]. L'étude d'une électrode à base de silicium a constitué une partie du projet SPLIT décrit dans l'introduction générale et a été menée en parallèle de ces travaux de thèse par SAFT, HEF et l'IPREM.

Le terme de réaction de conversion définit la réaction d'un composé M_aX_b avec le lithium pour donner des nanoparticules métalliques M dispersées dans une matrice de Li_nX (cf Figure 1-6). La réaction s'écrit :



où M est un métal de transition

et $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{F}, \text{P}, \text{N}$ etc...

La réaction s'opérant dans le sens inverse est appelée reconversion. La conversion implique la réduction complète du métal de transition jusqu'à son état métallique. Le nombre d'électrons échangés par atome de métal M varie entre 2 (par exemple pour CuF_2) et 6 (par exemple pour WO_3) donnant ainsi une remarquable capacité. Le potentiel de la réaction augmente avec l'ionicté de la liaison M-X et dans la plupart des cas, il est compris entre 0,5 et 1 V vs Li^+/Li . Une exception remarquable sont les fluorures qui réagissent à un potentiel proche de 3 V vs Li^+/Li et permettent ainsi leur utilisation comme matériau d'électrode positive.

Pour une utilisation à l'électrode positive et en vis-à-vis du silicium, les matériaux de conversion fluorés de type LiF-M remplissent donc bien le critère de rupture technologique exigé. Dans la partie suivante, nous présenterons d'abord l'état de l'art sur le mécanisme de la réaction de conversion. Puis, toujours en se basant sur la littérature, nous justifierons le choix du composé LiF-Cu et de la méthode de mise en forme privilégiée dans le cadre de notre étude.

II] Réaction de conversion pour batteries lithium-ion

II].A) Mécanisme de la réaction de conversion

II].A).1 Comparaison avec la réaction d'intercalation

Dans les années 2000, l'équipe de J.M. Tarascon au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS) montra l'intérêt des réactions de conversion comme alternative à l'intercalation. Leurs travaux montrèrent que plusieurs oxydes peuvent donner une capacité jusqu'à trois fois supérieure à celle du carbone [Poi1]. Depuis, d'autres systèmes ont été étudiés, qu'ils soient lithiés ($\text{Li}_n\text{X-M}$) ou non (MX). Contrairement à l'intercalation, la conversion n'est pas topotactique. Lors de la réaction, de fortes réorganisations morphologiques et structurales du matériau se produisent avec des ruptures et des formations de liaisons chimiques. La différence entre ces deux réactions est illustrée à la Figure 1-7. La réaction de conversion est relativement complexe notamment à cause de l'intervention de nombreuses interfaces solide-solide dans son mécanisme. Elle fait l'objet de nombreuses études à la fois d'un point de vue expérimental (optimisation, faisabilité de la réaction...) et théorique (modélisation, calculs...).

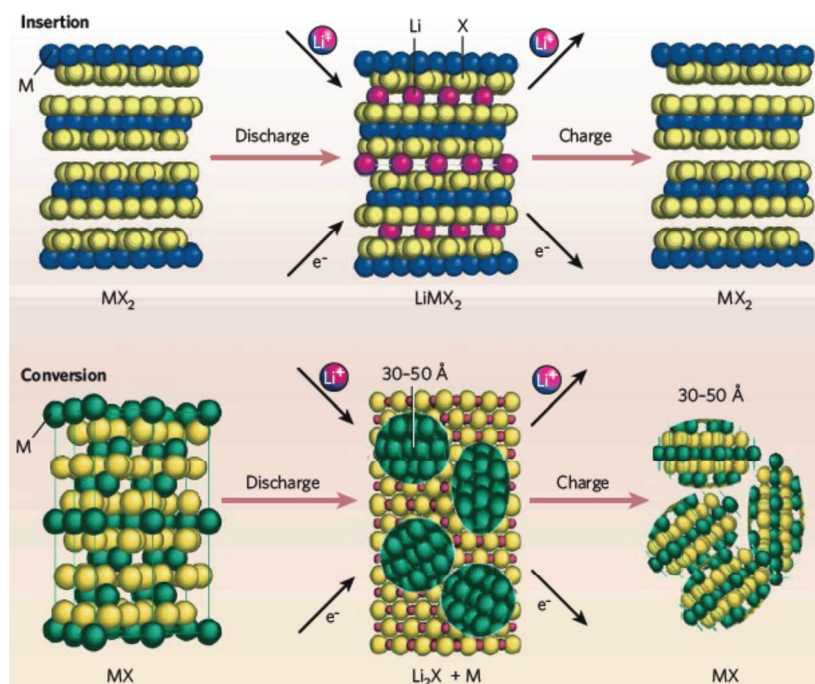


Figure 1-7 : Mécanismes de réactions électrochimiques dans les batteries Li-ion. a) réaction d'intercalation b) réaction de conversion d'après [Arm1-Ama1]

La réversibilité de la réaction de conversion n'est obtenue que par la conservation au fur et à mesure du cyclage de la nanostructuration du métal M. Cette nanostructuration peut s'obtenir soit par la réduction des particules MX (même si le composé est de dimensions micrométriques au départ), soit en préparant directement le nanocomposite $\text{Li}_n\text{X-M}$ par un moyen de mise en forme approprié.

A noter que les réactions de conversion possèdent un intérêt scientifique au-delà de leur application en batterie. En effet, du fait de l'échange de plus d'un électron par métal, elles permettent l'étude de réactions redox associées à des transformations de phases avec des modifications chimiques et électroniques importantes. De plus, il s'y produit de nombreux phénomènes de surface et d'interface.

II].A).2 Comportement électrochimique

Le profil électrochimique caractéristique d'une réaction de conversion d'un matériau MX est illustré à la Figure 1-8 et se caractérise par :

- i. Un plateau de potentiel en décharge issu d'une réaction irréversible et dont la valeur expérimentale est inférieure à la valeur attendue par la thermodynamique.
- ii. Une forte capacité issue de l'échange de plus d'un électron par métal. Un excès de capacité apparaît lors de la première lithiation pour un potentiel de l'ordre de 1 V qui pourrait avoir deux origines : le stockage à l'interface M/ Li_nX et la décomposition de l'électrolyte.
- iii. Une grande différence de potentiel entre la décharge et la charge dont l'origine pourrait être à la fois cinétique et thermodynamique.

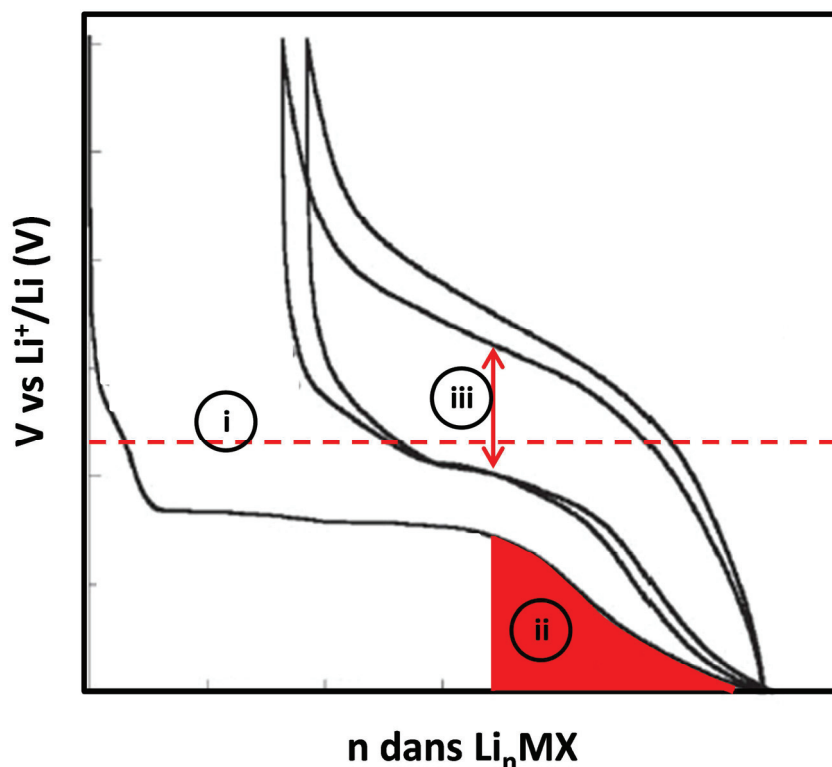


Figure 1-8 : Courbe potentiel vs composition typique des premiers cycles d'un matériau d'électrode fonctionnant par conversion (d'après [Cab]). La ligne pointillée est le potentiel théorique de la réaction $\text{MX} \rightarrow \text{M} + \text{Li}_n\text{X}$ et la zone rouge représente l'excès de capacité observé à bas potentiel

Pour certains matériaux de conversion, l'intercalation du lithium en début de décharge, avant la conversion, a été constatée. Cette intercalation intermédiaire est observée notamment dans les phosphures tels que MnP_4 [Gil1] (composition intermédiaire observée : Li_7MnP_4) ou NiP_2 [Gil2] (composition intermédiaire observée : $\text{Li}_{2,4}\text{NiP}_2$). Son existence montre que la conversion directe d'un composé MX en particules métalliques M peut ne pas être énergétiquement favorisée.

II].A).2.i Origine de la sous-tension

Expérimentalement, le potentiel observé lors de la première décharge ($\text{MX} \rightarrow \text{M} + \text{Li}_n\text{X}$) est plus faible que celui attendu théoriquement. La Figure 1-9 montre cette sous-tension systématiquement observée, représentée en gris foncé et notée ΔE_{conv} , par rapport aux potentiels théoriques, représentés en gris clair. Ces potentiels ont été obtenus par des calculs thermodynamiques [Gib-Li1]. L'origine de la sous-tension pourrait être due à la

formation des nanoparticules de métal lors de la conversion et à la diminution de l'énergie de liaison par rapport au bulk qui en résulte [Cao-Rol].

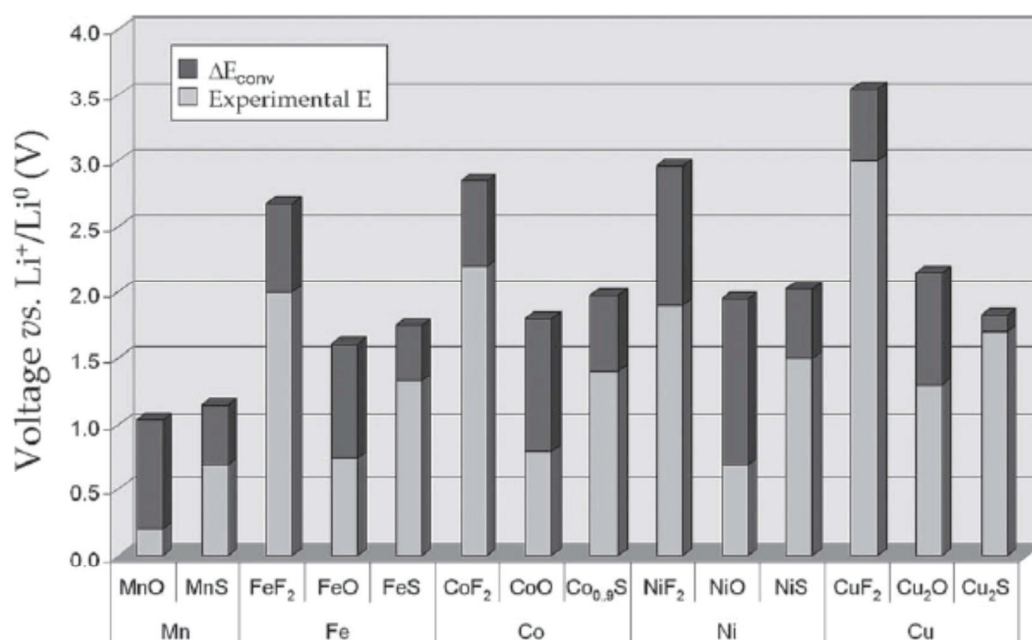


Figure 1-9: Potentiels de réaction lors de la 1^{ère} décharge observés expérimentalement (en gris clair) et leur différence avec le potentiel théorique (ΔE_{conv} en gris foncé) pour divers composés de conversion testés dans une cellule avec une contre-électrode de lithium [Cab]

Les composés présentant la sous-tension la plus importante sont les oxydes suivis des fluorures et enfin des sulfures. L'étude théorique pour expliquer cette évolution selon la nature de l'anion n'a, à notre connaissance, pas encore été menée dans la littérature. Notons qu'en plus de posséder les potentiels théoriques les plus élevés, les composés à base de cuivre présentent aussi des valeurs pour ΔE_{conv} plus faibles que les autres. Cette sous-tension plus faible pourrait s'expliquer par la grande diffusivité à l'état solide des ions cuivre [Cab] par rapport à d'autres cations et par conséquent par leur aptitude à former des nanoparticules de cuivre. Cette importante diffusion a par exemple été observée avec l'extrusion du cuivre (formation de dendrites) lors de la lithiation de $Cu_{2,33}V_4O_{11}$ [Mor].

II].A).2.ii *Origine de l'excès de capacité à bas potentiel*

L'excès de capacité à bas potentiel, correspondant à la zone colorée en rouge sur la Figure 1-8, a pour signature une évolution quasi continue du potentiel à la suite du plateau de conversion. Deux explications possibles ont été proposées pour expliquer son origine : le stockage à l'interface M/Li_nX (origine capacitive) et/ou la décomposition de l'électrolyte (origine faradique).

Jamnik et Maier ont proposé un modèle de stockage à l'interface M/Li_nX [Jam] où les ions Li^+ sont stockés du côté composé lithié de l'interface alors que les électrons sont localisés du côté métallique ce qui résulte en une séparation de charge. Des calculs *ab initio* utilisant la DFT, théorie de la fonctionnelle de la densité, réalisés pour différentes interfaces M/Li_nX [Zhu1-Zhu2-Zhu3] ont montré que ce stockage interfacial pourrait expliquer la capacité supplémentaire observée.

Cependant, une étude récente [Pon] remet en question l'importance de ce stockage à l'interface M/Li_nX . En effet, des calculs réalisés à partir de données de la littérature sur des fluorures, des oxydes, des sulfures, des nitrures et des phosphures ont montré que les surfaces spécifiques des nanoparticules de métal obtenues par conversion étaient de l'ordre de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de M_aX_b . Or, par exemple dans le cas de Co_3O_4 , Ponrouch et ses collaborateurs [Pon] ont montré l'existence d'une capacité supplémentaire de $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ entre 0 et 1 V vs Li^+/Li , soit $2160 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ou encore $2160 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, si l'on considère des nanoparticules de Co de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Or, d'après Conway et ses collaborateurs [Con], elle est largement supérieure à la valeur standard maximale attendue, qui est de l'ordre de $30 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Par conséquent si la capacité supplémentaire due au stockage interfacial existe, elle ne peut pas expliquer à elle seule l'excès observé. L'influence du courant sur l'excès de capacité, une augmentation du courant provoque une diminution de cet excès de capacité, n'est pas logique avec un phénomène capacitif. La capacité supplémentaire due au stockage à l'interface serait donc négligeable face à celle due à la dégradation de l'électrolyte.

II].A).2.iii *Origine de l'écart en potentiel (polarisation et hystérésis)*

La différence de potentiel observée entre la première décharge et la première charge, indiquée par la double flèche indexée iii sur la Figure 1-8, est de l'ordre de quelques centaines de mV. Même si cette différence diminue, elle se maintient au cours des cycles suivants. Comme dans toute batterie, si l'origine de cette différence de potentiel peut s'expliquer par la cinétique, elle est alors nommée « polarisation ». Par contre si l'origine de cette différence de potentiel est thermodynamique, le terme « hystérésis » est préféré. La polarisation peut par conséquent être limitée par une mise en forme de l'électrode appropriée que cela soit par la minimisation de la taille des particules ou encore par l'augmentation de la conductivité via des additifs.

Dans le cas des matériaux de conversion, la formulation de l'électrode ne diminue pas la polarisation. Ceci suggère donc que la différence de potentiel est une hystérésis plutôt qu'une polarisation. Son origine serait à rechercher dans les propriétés intrinsèques du matériau de départ comme le caractère électronique ou la nature de la liaison M-X. Par exemple, à un régime comparable, l'hystérésis observée est bien plus faible pour le matériau conducteur FeP [Boy] que pour CoO qui est isolant [Poi1].

Face aux difficultés à caractériser expérimentalement les mécanismes des réactions de conversion, des calculs utilisant la DFT, ont été entrepris. Cette méthode de calcul a été appliquée à CuO [Mar1], CoO [Dal] et CoP [Kha]. Pour ces trois matériaux, les calculs montrent que le comportement des interfaces est différent suivant que l'on considère une réaction d'oxydation ou de réduction et que la stabilité des interfaces est étroitement liée à l'ionicté des liaisons. Dans les trois cas, les calculs tentent de prévoir la morphologie des électrodes à la suite d'une réaction de conversion. Pour CuO, les résultats ont montré que les interfaces $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ et $\text{Li}_2\text{O}/\text{Cu}$ sont favorisées. Pour CoO, ce sont les interfaces CoO/Co et $\text{CoO}/\text{Li}_2\text{O}$ qui sont favorisées. Les électrodes sont donc différentes pour ces deux matériaux. En revanche dans les deux cas, il y a formation d'interfaces préférentielles se comportant différemment en charge et en décharge. Ceci donne lieu à des asymétries qui seraient responsables d'une cinétique différente pour chaque interface contribuant ainsi à l'hystérésis observée expérimentalement. Le cas de CoP est un peu différent car la réaction se fait en deux étapes : une intercalation suivie d'une conversion. Néanmoins, les calculs prévoient aussi dans cette situation des réactions de surface différente en charge et en

décharge. L'hystérésis calculée de 0,41 V vs Li^+/Li pour l'étape de conversion est en excellent accord avec celle mesurée expérimentalement par GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) de 0,44 V vs Li^+/Li . Ce résultat valide la pertinence des calculs DFT ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour la compréhension des réactions de conversion.

II].B) Cas des fluorures ($\text{X} = \text{F}$) utilisés à l'électrode positive

Les fluorures sont des matériaux très attractifs pour répondre à notre problématique, à savoir l'emploi de matériaux de conversion ayant une tension suffisamment élevée pour être utilisée à l'électrode positive. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut et contrairement aux autres familles possédant un potentiel de conversion entre 0,0 et 1,5 V et mieux adaptés pour une utilisation à l'électrode négative, les fluorures de métaux de transition possèdent un potentiel de conversion autour de 3,0 V et une capacité spécifique en rupture technologique avec les matériaux commercialisés. Toutefois, l'utilisation des fluorures, à l'état lithié ou non, comme matériaux d'électrode est difficile à cause de leurs propriétés isolantes qui imposent une nanostructuration de l'électrode. A l'état non lithié, c'est-à-dire sous la forme de fluorures de métaux MF_x , les fluorures possèdent un gap intrinsèque important [Bad1] limitant fortement la conductivité électronique. A l'état lithié, c'est-à-dire dans le matériau composite LiF-M , LiF possède également une faible conductivité électronique mais aussi ionique [Hag] en raison de la forte ionicité de la liaison Li-F , la différence d'électronégativité entre Li et F étant de 3.

Il est donc crucial d'apporter un soin important à la formulation des électrodes à bases de composés fluorés. En particulier, l'un des défis est de faire en sorte que les domaines de LiF restent de dimensions nanométriques. Ceci est valable pour les domaines de LiF obtenus électrochimiquement par la décharge du composé MF_x ou pour ceux présents dans le matériau lorsqu'il est initialement déchargé (LiF-M). Cette nanostructuration est d'autant plus importante s'il s'agit de faire réagir un fluorure dans une réaction de conversion à l'état solide et à température ambiante.

Dans la suite de cette partie, nous allons d'abord discuter, à la fois pour les composés fluorés MF_x et LiF-M , des différentes formulations d'électrodes possibles. Tout d'abord, nous discuterons des mises en forme sur poudre. Puis, nous présenterons les composés fluorés préparés par couches minces. Enfin, les performances électrochimiques seront comparées.

II].B).1 Les fluorures sous la forme de poudres

II].B).1.i Matériau non lithié : MF_x

Li, Richter et Maier ont été les premiers à proposer la faisabilité de la réaction de conversion pour les fluorures [Li2]. Leur étude a montré que la décomposition de TiF_3 et VF_3 peut s'opérer réversiblement avec des capacités spécifiques de 500-600 $mAh.g^{-1}$ à un potentiel d'environ 3,0 V. La preuve de cette réversibilité a été apportée par spectroscopie Raman et microscopie électronique en transmission. Différentes formulations d'électrode ont été testées pour les matériaux MF_x ou LiF-M.

La première est une approche classique avec un ajout de carbone pour améliorer cette conductivité électronique. Amatucci et ses collaborateurs ont par exemple employé une poudre nanostructurée de FeF_3 avec un ajout de carbone par broyage de haute énergie [Bad2]. Cet ajout a effectivement permis d'obtenir une meilleure réversibilité. La formation de LiF et de Fe a été confirmée par diffraction des rayons X (XRD) et spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) [Cos1]. D'autres fluorures tels que FeF_2 et CuF_2 ont été testés électrochimiquement avec cette mise en forme d'électrode [Wan1]. Les cartographies par spectroscopie de perte d'énergie des électrons ont montré que les nanoparticules de Fe obtenues ont un diamètre inférieur à 5 nm alors que celles de Cu ont un diamètre compris entre 5 et 12 nm.

Une autre formulation possible a été proposée par Amatucci et ses collaborateurs avec l'emploi d'une matrice conductrice mixte électronique et ionique. L'intérêt est de minimiser les chemins de diffusion ionique tout en s'assurant d'une bonne conductivité électronique. De plus, si les nanoparticules MF_x sont en grand nombre à l'intérieur de la matrice, il en résultera un meilleur contact entre particules, une plus faible interface avec l'électrolyte liquide et donc moins de réactions parasites. Les matrices retenues sont V_2O_5 pour FeF_3 [Bad3] et MoO_3 pour CuF_2 [Bad1]. Ces matériaux ont l'avantage d'être bons conducteurs de lithium car ce sont des composés d'intercalation et d'avoir un potentiel d'intercalation du même ordre que celui du composé fluoré. A noter que l'utilisation de MoO_3 présente un risque de transfert anionique de CuF_2 à MoO_3 (CuF_x avec $x < 2$) ou encore un échange anionique ($CuF_{2-z-x}O_zV(F)_x$ où v représente une lacune). Pour le composite CuF_2/MoO_3 (ratio massique de 85/15), la capacité spécifique mesurée de 525 $mAh.g^{-1}$ en

décharge est très proche de la valeur théorique de 528 mAh.g^{-1} [Li2]. Le potentiel expérimental est proche de 3,0 V alors que la valeur théorique est de 3,55 V [Li2]. Cette réduction a été étudiée par RMN et XRD [Yam] ainsi que par absorption des rayons X [Man] qui ont montré que la réaction consiste simplement en une formation de Cu et de LiF sans phase intermédiaire. Néanmoins, la réversibilité de la réaction n'a pas été montrée avec cette mise en forme. Pour le composite $\text{FeF}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ (ratio massique de 85/15), la capacité spécifique obtenue est de 560 mAh.g^{-1} ce qui est éloigné de la valeur théorique de 712 mAh.g^{-1} [Li2]. Le potentiel expérimental est de 2,0 V alors que la valeur théorique est de 2,74 V [Li2].

II].B).1.ii Matériau lithié : LiF-M

Pour obtenir des matériaux composites LiF-M composés de nanodomaines de LiF et M, une approche classique consiste à broyer LiF, M plus d'éventuels additifs. Li et ses collaborateurs ont testé cette méthode pour le composite LiF-Fe en introduisant dans le mélange des constituants de départ des nanoparticules d'un matériau d'une grande dureté : TiN [Li3]. Les nanoparticules de TiN jouent un rôle double lors de la synthèse. Elles permettent par leur dureté de broyer les poudres de LiF et de Fe en nanoparticules. Elles permettent aussi de fixer les nanoparticules de LiF et de Fe à leur surface, formant ainsi une structure dite de « core-shell », empêchant ainsi la ségrégation et l'agrégation des matières actives. Les tests en batterie du matériau LiF-Fe/C/TiN (ratio massique de 50/20/30) ont permis d'obtenir une capacité de 568 mAh.g^{-1} proche de la capacité théorique du composite LiF-Fe (ratio molaire de 3 : 1) de 600 mAh.g^{-1} .

Amatucci et ses collaborateurs ont eu recours au broyage haute énergie à la fois pour mettre en forme le composite et réaliser sa lithiation [Ama2]. Pour cela, le composé MF_x a été broyé et réduit avec du Li_3N . Le résultat pour FeF_2 , FeF_3 et BiF_3 montre que les composites LiF-M obtenus sont purs. Les tailles des particules sont dans la fourchette de 2 à 10 nm ce qui est comparable aux particules obtenues électrochimiquement ou par couches minces. Les tests en cellules Li-ion avec du graphite à la négative ont montré pour le composite LiF-Bi (3 : 1) une réversibilité sur 6 cycles et une capacité en charge de 243 mAh.g^{-1} proche de la théorique (281 mAh.g^{-1}).

Prakash et ses collaborateurs ont proposé un autre moyen de préparation de l'électrode composite. Celui-ci consiste en une pyrolyse à 700°C sous atmosphère neutre du mélange LiF-métallocène. Cette méthode a été employée avec un ferrocène afin d'obtenir le composite LiF-Fe [Pra1-Pra2]. L'inconvénient de cette méthode est la formation du carbure de fer Fe_3C lors de la synthèse. L'utilisation du cobaltocène ne pose pas le même problème car le carbure de cobalt n'est pas susceptible de se former. La cyclabilité obtenue avec une électrode LiF-Co/C synthétisée par pyrolyse [Wal] a donné une capacité de 170 mAh.g^{-1} sur 70 cycles.

II].B).2 Les fluorures sous la forme de couches minces

II].B).2.i Matériau non lithié : MF_x

Les premières études ont porté sur les fluorures de métaux préparés en couches minces ont été réalisées par ablation laser ou PLD (Pulsed Laser Deposition). Makimura et ses collaborateurs ont testé cette méthode de préparation pour le fluorure de fer FeF_2 et FeF_3 [Mak1-Mak2]. Pour FeF_3 , la réversibilité obtenue entre 1,0 et 3,5 V est bonne avec une capacité d'environ 600 mAh.g^{-1} . Toutefois, les plateaux de décharge des films minces de FeF_3 sont plus courts comparés à ceux d'une l'électrode FeF_3/C (ratio massique de 85/15) sur poudre. D'autres composés MF_x ont été testés sous forme de films minces, également déposés par PLD : CoF_2 [Fu], NiF_2 [Zha1] et CuF_2 [Cui] avec des tailles de particules de 20 à 50 nm. Les composés NiF_2 et CuF_2 ont pu être reformés réversiblement contrairement à CoF_2 qui n'a donné que CoF. La microscopie électronique en transmission a confirmé la nature des produits de la réaction (Cu et LiF) formés dans le cas de CuF_2 .

II].B).2.ii Matériau lithié : LiF-M

L'approche par dépôt de couches minces a été employée pour plusieurs nanocomposites LiF-M avec $\text{M} = \text{Ti}$ [Yu], Ni [Zho1], Co [Zho2] et Fe [Lia1]. Ces nanocomposites ont été déposés par PLD pour le titane, le nickel et le cobalt, et par pulvérisation cathodique pour le fer. Pour les composites LiF-Co et LiF-Ni, les capacités réversibles mesurées sont respectivement de 546 et 313 mAh.g^{-1} avec une perte de capacité de 0,3 et 0,5 % par cycle. Le processus réversible de la décomposition-formation de LiF a pu être mis en évidence lors du cyclage. Ces résultats indiquent que, tout comme dans le cas de

Li_2O , les nanoparticules métalliques permettent la décomposition de LiF . Des mesures de conductivité ionique et électronique réalisées sur le composite LiF-Ti (1 : 1 ratio molaire) ont montré une réponse ohmique indiquant la percolation électrique du composite dans l'épaisseur.

Une autre approche de mise en forme a été envisagée par Liao et ses collaborateurs pour le composite LiF-Fe [Lia1]. Celle-ci consiste en une co-pulvérisation de cibles de LiF et Fe recouverte chacune d'un masque permettant d'obtenir une gamme de matériau LiF-Fe ($1-x : x$) où x varie entre 0 et 1. Le nanocomposite avec un rapport $\text{LiF/Fe} = 3,16$ a montré la meilleure performance électrochimique avec une capacité spécifique de 620 mAh.g^{-1} pour la seconde décharge (les tests ont été effectués à 70°C).

Dans le cadre de cette étude, la mise en forme de notre composite LiF-M sous forme de couches minces a été retenue. L'avantage des électrodes préparées en couches minces est de ne pas avoir à manipuler de poudres nanométriques. Par ailleurs, elles possèdent une quantité de matière faible ce qui permet de limiter la résistance du matériau actif qui est élevée dans notre cas à cause de LiF . De plus, elles ne contiennent pas d'additifs (agents conducteurs ou de texture) et peuvent donc s'obtenir en moins d'étapes. Enfin, elles peuvent aussi être utilisées comme un système idéal permettant de mieux comprendre les propriétés électrochimiques intrinsèques du matériau d'électrode.

II].B).3 Choix du métal de transition et de la technique de dépôt en couches minces

II].B).3.i Choix du métal de transition M

Dans les paragraphes précédents, nous avons justifié le choix d'utiliser un matériau de conversion fluoré qui soit, à l'état déchargé, un composite LiF-M mis en forme en couches minces. Il convient à présent de justifier le choix du métal de transition M et de la technique de mise en forme. Le Tableau 1-1, le Tableau 1-2 et le Tableau 1-3 récapitulent la méthode de synthèse et les performances électrochimiques des principaux matériaux de conversion fluorés (MF_x ou LiF-M) étudiés dans la littérature selon le métal de transition utilisé. Si beaucoup montrent des capacités prometteuses, le frein majeur à leur utilisation dans une batterie reste leur cyclabilité réduite due en grande partie à la polarisation.

Chapitre 1 : Nanostructuration des matériaux de conversion

Référence	Système (ratio molaire)	Méthode de synthèse	Additifs (ratio massique)	Capacité spécifique de l'électrode (mAh.g ⁻¹)	Domaine de potentiel (V)	Cyclabilité (nombre de cycles)
[Mak1]	FeF ₂ + FeF ₃	PLD	/	th : 571 exp: 771	[0,05:3,60]	30
[Lia1]	LiF-Fe (1-x : x)	Co- pulvérisatio n RF	/	th : 600 exp : 620 (70°C)	[1,0:4,0]	2
[Li3]	LiF-Fe (3 : 1)	Mécano- synthèse	TiN + C (30%+20 %)	exp : 568	[1,0:4,5]	10
[Bad2]	FeF ₃	Mécano- synthèse	C (15%)	th : 712 exp : 600 (70°C)	[2,8:3,4]	1 décharge
[Bad3]	FeF ₃	Mécano- synthèse	V ₂ O ₅ (15%)	exp : 560 (70°C)	[1,5:4,2]	2
[Wan1]	FeF ₂	Mécano- synthèse	C (15%)	exp : 460	[1,5:4,0]	5
[Liu1]	FeF ₃	Mécano- synthèse	C (20%)	th : 720 exp : 600	[1,0:4,5]	2

Tableau 1-1 : Performances électrochimiques des systèmes à base de Fe

Référence	Système (ratio molaire)	Méthode de synthèse	Additifs (ratio massique)	Capacité spécifique de l'électrode (mAh.g ⁻¹)	Domaine de potentiel (V)	Cyclabilité (nombre de cycles)
[Wan1]	CuF ₂	Mécano- synthèse	C (15%)	th : 528 exp : 400	[OCV:2,0]	1 décharge
[Bad1]	CuF ₂	Mécano- synthèse	MoO ₃ (15%)	exp : 525	[OCV:2,0]	1 décharge
[Man]	CuF ₂	Mécano- synthèse	MoO ₃ (15%)	exp: 500	[OCV:2,0]	1 décharge
[Cui]	CuF ₂	PLD	/	exp : 424	[1,0:4,0]	45

Tableau 1-2 : Performances électrochimiques des systèmes à base de Cu

Chapitre 1 : Nanostructuration des matériaux de conversion

Référence	Système (ratio molaire)	Méthode de synthèse	Additifs	Capacité spécifique de l'électrode (mAh.g ⁻¹)	Domaine de potentiel (V)	Cyclabilité (nombre de cycles)
[Zha1]	NiF ₂	PLD	/	th : 554 exp : 540	[0,0:3,5]	40
[Zho1]	LiF-Ni (1 : 1)	PLD	/	exp : 313	[1,0:4,0]	15
[Zho2]	LiF-Co (2 : 1)	PLD	/	th : 546 exp : 300	[1,0:4,5]	64
[Fu]	CoF ₂	PLD	/	th : 553 exp : 252	[0,0:3,5]	8
[Wal]	LiF-Co (3 : 1)	Pyrolyse	C	170	[1,0:4,5]	70
[Yu]	LiF-Ti (3 : 1)	PLD	/	exp : 1,2 μAh.cm ⁻²	[0,0:3,0]	10
[Ber]	BiF ₃	Mécano- synthèse	C	th : 302 exp : 230	[2,0:4,5]	15
[Ama2]	LiF-Bi (3 : 1)	Mécano- synthèse	/	th : 281 exp : 199	[2,0:4,4]	7
[Hu]	BiF ₃	Mécano- synthèse	C + AlPO ₄	exp : 264	[1,5:4,5]	5

Tableau 1-3 : Performances électrochimiques des systèmes à base d'autres métaux de transition

Les tableaux précédents indiquent que les composés de conversion fluorés présentant les plus grandes capacités théoriques sont ceux à base de fer. Cependant, les capacités théoriques des composés à base de cuivre, CuF₂ et LiF-Cu (2 : 1), sont respectivement de 528 mAh.g⁻¹ et 464 mAh.g⁻¹ ce qui est tout à fait adapté au cahier des charges de 300 mAh.g⁻¹. De plus, le potentiel théorique de la réaction $\text{CuF}_2 + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{LiF} + \text{Cu}$ est de 3,55 V [Li2] soit le plus élevé parmi les matériaux de conversion. L'énergie

qu'il est théoriquement possible d'obtenir est donc encourageante. Enfin, le cuivre est bon marché et le système LiF-Cu n'a pas encore été étudié dans la littérature.

II].B).3.ii *Choix de la technique de dépôt*

Tout comme Liao et ses collaborateurs [Lia1], la technique de dépôt en couches minces que nous avons retenue est la pulvérisation cathodique ou « sputtering ». Cette technique PVD (Physical Vapour Deposition) permet de déposer une large gamme de matériaux et notamment des isolants comme LiF.

Dans notre cas, la percolation des phases Cu et LiF avec une conduction électronique et ionique dans l'épaisseur est cruciale. En effet, si les nanodomains dans le composite sont agencés comme à la Figure 1-10 a), le composite obtenu sera a priori inadapté pour une application en batterie. En revanche, si ils sont agencés comme à la Figure 1-10 b), la percolation souhaitée sera obtenue (cf Figure 1-10 c)) permettant a priori une utilisation en batterie.

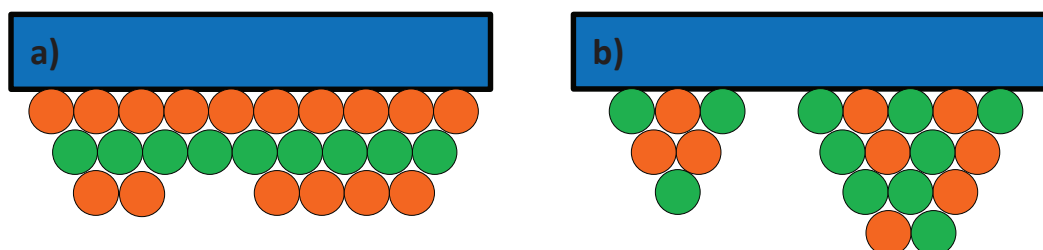


Figure 1-10 : Agencement des nanodomains de Cu (en orange) et de LiF (en vert) dans le composite a) non souhaité, b) souhaité avec c) la percolation électronique et ionique dans l'épaisseur souhaitée

La compréhension des premières étapes de la croissance des matériaux en couches minces est donc fondamentale pour obtenir la microstructure souhaitée. Dans la partie suivante, les aspects généraux des modes de croissance thermodynamiques des couches minces seront d'abord présentés. Puis, les aspects cinétiques prépondérants dans le cas d'un dépôt par pulvérisation seront analysés ainsi que la description des processus atomiques lors des premières étapes de la croissance.

III] Aspects thermodynamiques et cinétiques de la croissance des couches minces

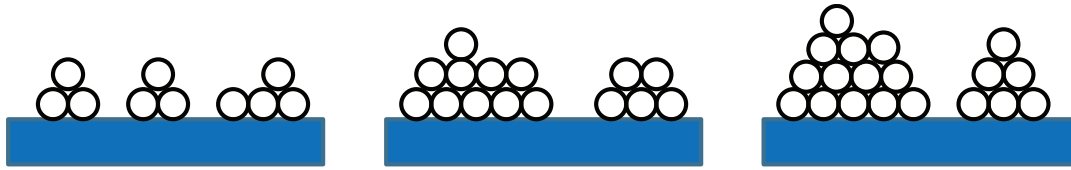
III].A) Modes de croissance thermodynamiques des couches minces

Au milieu du 19^{ème} siècle, la compréhension de la croissance des couches minces était divisée en trois écoles de pensée.

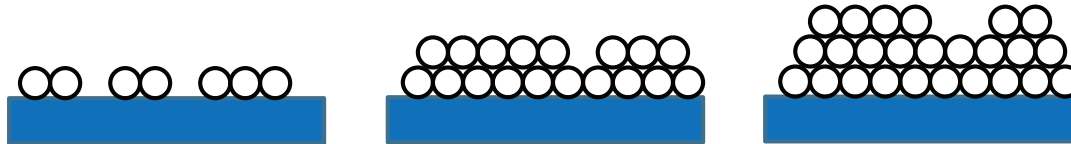
- Frank et van der Merwe utilisèrent la théorie de l'élasticité pour en tirer le concept d'un « misfit » critique en-dessous duquel la croissance par monocouches successives apparaît [FdM].
- Volmer et Weber, à partir de la théorie de la nucléation, supposèrent que les films cristallisés croissent à partir de particules 3D déposées sur le substrat. Leur nombre et leur taux de formation sont déterminés par les énergies d'interface et les énergies libres de surface [V-W].
- Le troisième modèle, élaboré par Stranski et Krastanov, est basé sur des calculs atomistiques et part du principe que des couches 2D sont initialement formées. Des cristallites 3D viennent ensuite croître sur ces couches [S-K].

Chacun de ces trois scénarios étant observé, les trois écoles se complètent. La croissance d'une couche mince peut donc se décrire par l'un des trois modes schématisés sur la Figure 1-11.

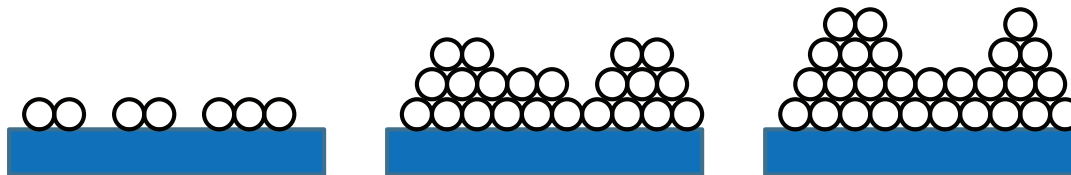
L'unification de ces trois approches historiques ainsi que la prédiction du mode de croissance furent réalisées par Bauer qui considéra les grandeurs thermodynamiques impliquées dans ces phénomènes [Bau]. Ces grandeurs sont trois énergies libres de surface macroscopiques : γ_s , γ_f et γ_{s-f} qui représentent respectivement l'énergie libre du substrat, du film mince et de l'interface substrat-film mince. Le bilan en énergie du système substrat-film mince s'écrit donc : $\Delta\gamma = \Delta\gamma_f - \Delta\gamma_s + \Delta\gamma_{s-f}$. Ainsi, selon le signe de $\Delta\gamma$, la croissance se déroule selon un des trois modes :



Croissance 3D: Volmer-Weber (morphologie en îlots)



Croissance 2D: Frank van der Merwe (morphologie en couches)



Croissance mixte: Stranski-Krastanov (morphologie en îlots + couches)

Figure 1-11 : Représentation schématique des trois modes de croissance

- Lorsque $\Delta\gamma > 0$, le mode de croissance est dit de Volmer-Weber ou croissance en îlots produisant une morphologie 3D. Ce type de croissance s'observe quand les atomes du film mince, aussi appelés adatoms, ont plus d'affinité de liaison entre eux qu'avec les atomes du substrat. Ce mode est très fréquent pour la croissance de métaux sur des substrats variés qu'ils soient isolants ou conducteur.
- Lorsque $\Delta\gamma < 0$, le mode de croissance est dit de Frank-van der Merwe ou croissance par monocouches successives conduisant à une morphologie 2D. Ce type de croissance s'observe quand les adatoms ont plus d'affinité de liaison avec les atomes du substrat qu'entre eux. Ce mode est observé dans le cas de gaz adsorbés, par exemple certains gaz rares sur du graphite ou certains métaux, de systèmes métal/métal et semi-conducteur/semi-conducteur.
- Lorsque $\Delta\gamma < 0$ puis $\Delta\gamma > 0$, la croissance est dite de Stranski-Krastanov ou croissance mixte couches plus îlots. La raison de cette transition n'a pas été encore formellement identifiée. La différence de paramètre de maille entre le substrat et le

film pourrait résulter en une relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans le film ce qui aurait pour conséquence d'introduire des défauts dans le film. Ces défauts agiraient alors comme des sites de nucléation hétérogènes [Pau]. Ce mode est observé dans de nombreux cas de systèmes métal/métal, métal/semi-conducteur et gaz/métal.

III].B) Processus élémentaires en surface et aspects cinétiques de la croissance

III].B).1. Processus élémentaires en surface

Lors de la croissance d'un film mince par dépôt, l'interface substrat-film mince est le lieu de nombreux processus élémentaires à l'échelle atomique. On appelle processus élémentaire une réaction qui ne peut pas être décomposée en réactions plus simples au niveau moléculaire, par exemple la réaction $H_2 \rightarrow 2 H^\bullet$. Ces processus sont présentés à la Figure 1-12. Ils sont montrés dans le cas général, c'est-à-dire pour un substrat non parfait présentant des défauts (ou sites spéciaux) et pour des conditions de croissance proches ou non de l'équilibre. Lorsqu'un adatome arrive sur le substrat, il a la possibilité de diffuser en surface jusqu'à ce qu'il soit « consommé » par un ou plusieurs de ces processus atomiques. Ces processus peuvent être la ré-évaporation, la nucléation en îlots (2D ou 3D), la capture par des îlots existants, la capture par des sites spéciaux et la dissolution dans le substrat.

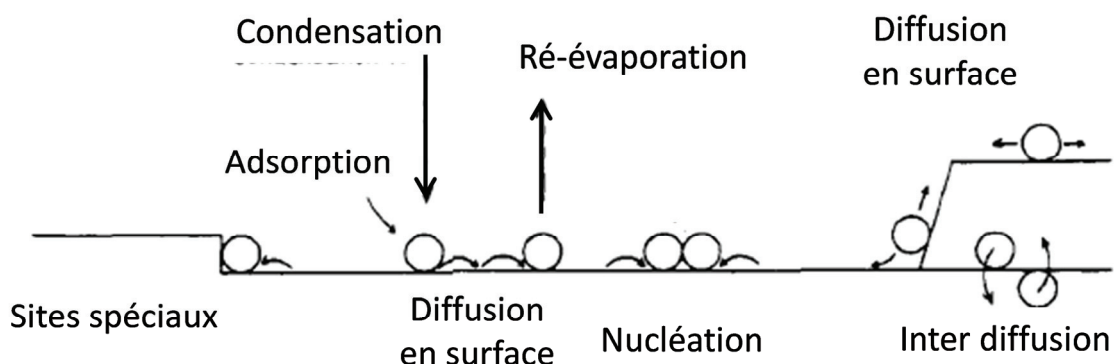


Figure 1-12 : Processus atomiques caractéristiques impliqués dans la nucléation et la croissance sur les surfaces (d'après [Ven])

La croissance est donc une réaction globale, c'est-à-dire mettant en jeu plusieurs réactions élémentaires (qui peuvent être réversibles ou non). L'état final du film mince dépend des chemins de réaction empruntés par le système pendant la croissance et il est donc crucial de comprendre les processus atomiques se déroulant lors des étapes initiales de formation du film.

III].B).2. Thermodynamique versus cinétique

La classification selon les modes de croissance présentés précédemment n'est applicable que pour des conditions de croissance proches de l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire pour une température du substrat suffisamment importante et un flux d'adatoms suffisamment faible. Or, dans une réaction globale, mettant en jeu plusieurs réactions élémentaires, à l'équilibre thermodynamique, chaque réaction élémentaire se trouve elle-même à son équilibre thermodynamique. C'est le principe de l'équilibre détaillé [Com] (en anglais, « detailed balance »). Cela signifie donc que les vitesses directes et inverses de chaque réaction élémentaire réversible doivent être égales à l'équilibre.

Pour la croissance des couches minces, l'équilibre détaillé implique que des réactions telles que l'adsorption et la ré-évaporation des adatoms par exemple, s'opèrent à des vitesses équivalentes résultant donc en une croissance nulle. Par conséquent, la croissance requiert un écart à l'équilibre. L'écart à l'équilibre est déterminé par la sursaturation lors de la croissance : les adatoms proviennent d'une vapeur dont la pression est supérieure à la pression de vapeur du cristal. Si le terme de « mode de croissance » est justifié à basse sursaturation, en revanche, à haute sursaturation, la morphologie est influencée par la cinétique plutôt que la thermodynamique et le terme « mode de croissance » devrait être remplacé par « morphologie de croissance ». Dans le cas des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique, technique où l'énergie cinétique et le flux des adatoms peuvent être relativement importants et la température basse, la croissance est donc bien contrôlée cinétiquement. L'état macroscopique final du film n'est donc pas nécessairement le plus stable mais celui qui est cinétiquement le plus favorable.

Dans les conditions particulières d'un dépôt par pulvérisation cathodique et à température ambiante sur un substrat inerte chimiquement, les processus de ré-évaporation de l'adatome et de dissolution dans le substrat sont exclus. Le régime est dit d'agréation

[Fam] ; c'est-à-dire que chaque atome arrivant sur le substrat finit par être adsorbé, éventuellement après diffusion, à un site spécial et/ou sur un îlot constitué de un (ou plus) adatome(s). Au fur et à mesure que se déroule la croissance, le grossissement des îlots se poursuit avec l'arrivée continue d'adatoms. La croissance peut donc être décrite aux étapes initiales en suivant l'évolution de la taille et de la densité des îlots en fonction du temps.

III].B).3. Etapes initiales de la croissance

Les étapes initiales comprennent l'arrivée des premiers adatoms, la formation des premiers îlots jusqu'au recouvrement complet du substrat. Les objets étudiés sont donc des « édifices » (adatoms, îlots) ayant une taille de quelques Å à quelques nm. Le terme îlot est employé ici quelle que soit la morphologie de croissance. Il peut s'agir soit d'îlots 2D qui sont des édifices dont le nombre d'adatoms en contact avec le substrat est supérieur à celui en épaisseur, soit d'îlots 3D qui sont homogènes dans toutes les directions. Cinq étapes de croissance sont généralement considérées sur la base de l'évolution du diamètre moyen des édifices et de la densité moyenne d'îlots [Kri] :

- i. l'étape d'induction,
- ii. l'étape de nucléation où la densité d'îlots et leur diamètre moyen augmente avec le temps,
- iii. l'étape de saturation où la densité d'îlots atteint sa valeur maximale mais les îlots continuent d'augmenter en taille à cause de l'arrivée continue d'adatoms sur les îlots,
- iv. l'étape de coalescence où la densité d'îlot diminue rapidement à cause de la coalescence des îlots alors que leur taille augmente toujours et
- v. l'étape de croissance continue.

Le phénomène observé à l'étape de coalescence (iv) est la conséquence du contact entre deux îlots qui se rencontrent pour former un îlot plus gros, ce qui explique la diminution de la densité combinée à l'augmentation de la taille. Cette probabilité de rencontre augmente avec deux contributions : l'augmentation de la taille et le mouvement aléatoire des îlots. Cette contribution supplémentaire à la coalescence est désignée en anglais par « mobility coalescence » [Vic] que l'on peut traduire par la coalescence due à la mobilité.

III].C) Modèle utilisé pour décrire la croissance

Dans cette partie, nous proposons de présenter le modèle que nous avons choisi pour décrire les premières étapes de la croissance à savoir la nucléation et la coalescence de nos couches minces. Il s'agit d'un modèle de représentation qui, contrairement à un modèle de connaissance décrivant un procédé à l'aide de lois physiques, décrit un procédé à l'aide d'une expression mathématique choisie. Le modèle de représentation utilisé a été élaboré par A. Galdikas de l'université de Kaunas en Lituanie. Sa description détaillée a fait l'objet de deux publications [Gal1-Gal2].

III].C).1. Expression mathématique du modèle

Le modèle propose de décrire l'évolution, en fonction du flux d'adatoms qui s'exprime en $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, de quatre variables dépendantes du temps :

- La densité d'îlots n_c (en cm^{-2}) est le nombre d'îlots par unité de surface du substrat.
- Les taux de couverture des adatoms, des îlots et de la K-ème monocouche (respectivement notés φ_s , φ_c et $\varphi^{(K)}$).

Le taux de couverture est défini comme un rapport égal à la somme de la surface de l'espèce considérée (adatoms, îlots ou monocouche K) sur la surface du substrat S_{tot} . Le taux de couverture de la première monocouche, $\varphi^{(1)}$, est égal à la somme $\varphi_s + \varphi_c$. Les taux de couverture sont des grandeurs sans dimensions et inférieures ou égales à 1. En effet, lorsque le taux de couverture d'une espèce est égal à 1, cela signifie qu'elle a recouverte entièrement le substrat. A noter que les grandeurs telles que la température du dépôt, la pression du dépôt, l'énergie cinétique des adatoms etc... ne sont donc pas considérées.

L'influence du substrat est prise en compte dans le modèle à travers la concentration du nombre de sites d'adsorption à la surface du substrat. Elle est notée C et s'exprime en cm^{-2} . Idéalement, sa valeur est égale à la concentration d'atomes du substrat à sa surface. Dans la pratique, elle est difficile à déterminer car sa valeur dépend de l'état de surface du substrat (cristallin ou amorphe, accidenté ou plat etc...). Dans le cadre de la résolution mathématique du modèle, sa valeur doit être telle que $I_0/C < 1$. Le rapport $i_0 = I_0/C$ est appelé flux réduit et s'exprime en s^{-1} . L'expression mathématique du modèle exprimant n_c , φ_s , φ_c et $\varphi^{(K)}$ en fonction de I_0 est un système d'équations différentielles non linéaires.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\varphi_S}{dt} = \alpha_{A0}i_0(1 - \varphi_L) - \alpha_{AA}i_0k\varphi_S \quad (1) \\ \frac{d\varphi_C}{dt} = 2\alpha_{AA}i_0k\varphi_S + a(t)\alpha_{AC}i_0\varphi_C^* + B^{(1)}\alpha_{AC}i_0(1 - \varphi^{(1)})(\varphi^{(1)} - \varphi^{(2)}) \quad (2) \\ \frac{d\varphi^{(K)}}{dt} = A^{(K)}\alpha_{AT}i_0(\varphi^{(K-1)} - \varphi^{(K)}) + B^{(K)}\alpha_{AT}i_0(\varphi^{(K)} - \varphi^{(K+1)})(\varphi^{(K-1)} - \varphi^{(K)}) \quad (3) \\ \frac{dn}{dt} = \frac{1}{2}\alpha_{AA}i_0k\varphi_S + \alpha_{col}C_{col}(1 - \varphi_C - \varphi_\beta) \quad (4) \end{array} \right.$$

Afin d'avoir un système homogène en dimensions, les valeurs i_0 et n_c sont normalisées par rapport à C ($i_0 = I_0/C$ et $n = n_c/C$). Pour un flux donné, sur un substrat avec une concentration de sites d'adsorption donné, le système d'équations différentielles ci-dessus établit donc un bilan gain-perte pour chaque grandeur à différents instants du dépôt.

III].C).2. Description phénoménologique

III].C).2.i Evolution du taux de couverture des adatomes

L'équation (1) du système donne la variation en fonction du temps de dépôt du taux de couverture par les adatomes φ_S . Lorsqu'un adatome arrive sur la surface libre il est soit adsorbé à la surface du substrat (φ_S augmente) avec une probabilité α_{A0} , soit il diffuse jusqu'à être capturé par un autre adatome (φ_S diminue) pour former un îlot avec une probabilité α_{AA} . La surface libre correspond à la surface non occupée par un adatome, un îlot et suffisamment éloignée d'un îlot pour que celui-ci ne « capture » pas les adatomes environnants. Cette surface, représentée en bleue sur la Figure 1-13 est notée $1 - \varphi_L$ avec $\varphi_L = \varphi_S + \varphi_C + \varphi_C^*$. φ_C^* représente le taux de couverture efficace autour de chaque îlot et dépend de la densité d'îlots n et de la longueur de diffusion λ . Les îlots peuvent capturer un adatome étant à une distance de leurs bords inférieure ou égale à une longueur de diffusion λ . Cette longueur de diffusion s'exprime en unité de a , distance moyenne entre les atomes du substrat qui peut s'approximer par le paramètre de maille dans le cas de substrat cristallisé.

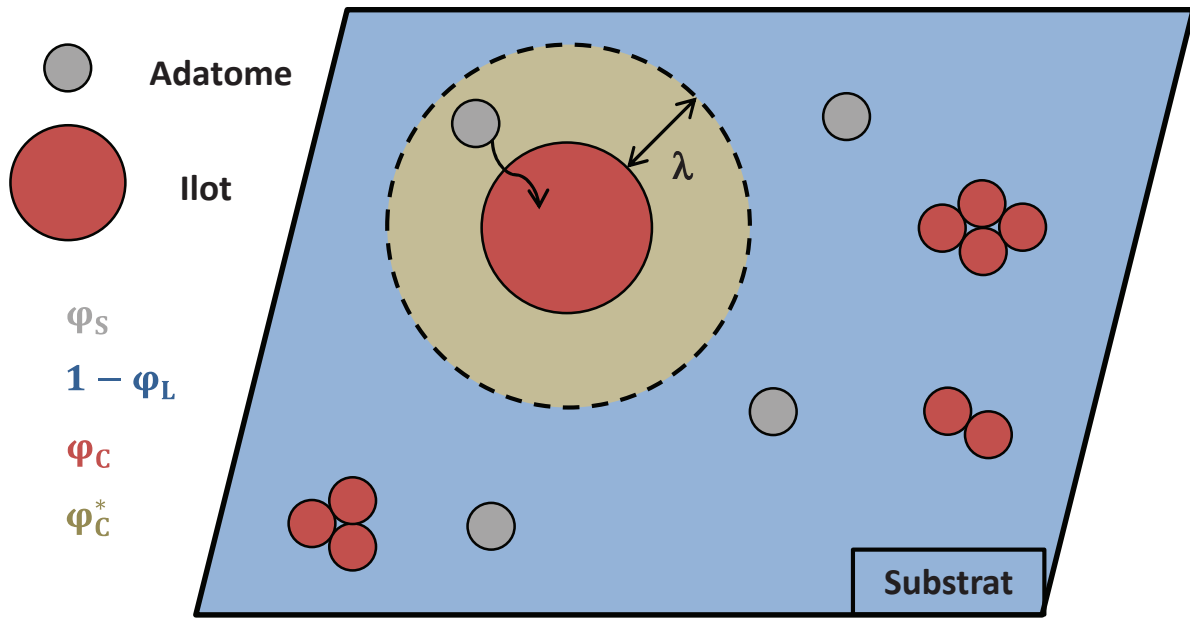


Figure 1-13 : Représentation schématique du taux de couverture des adatoms φ_s (en gris), du taux de couverture des îlots φ_c (en bordeaux), du taux de couverture efficace autour des îlots φ_c^* (en marron) et du taux de couverture libre $1 - \varphi_L$ (en bleu). λ est la longueur de diffusion des adatoms

Le premier terme de l'équation (1), à savoir $\alpha_{A0} i_0 (1 - \varphi_L)$, représente donc un gain. En effet, il est proportionnel à α_{A0} qui représente la probabilité d'un adatome d'être adsorbé sur la surface libre du substrat qui est égale à $1 - \varphi_L$. Le second terme de l'équation (1), à savoir $\alpha_{AA} i_0 k \varphi_s$, k est une constante sans dimension appelée facteur de coordination est généralement égale à 8, représente une perte car il est proportionnel à α_{AA} qui est la probabilité d'un adatome de nucléer avec un autre pour former un îlot. A noter que le bilan sur φ_s ne considère pas le cas où l'adatome est capturé par un îlot (lorsqu'il se situe à une distance inférieure ou égale à λ d'un îlot). Ce phénomène est pris en compte dans l'équation (2) qui constitue le bilan sur φ_c .

III].C).2.ii Evolution du taux de couverture des îlots

L'équation (2) du système donne la variation en fonction du temps de dépôt du taux de couverture par les îlots φ_c . Contrairement à l'équation (1), le terme $\alpha_{AA} i_0 k \varphi_s$ représente un gain car chaque fois que deux adatoms nucléent, le taux de couverture des îlots

augmente. De la même façon, le second et le troisième terme constituent aussi des gains car ils sont proportionnels à la probabilité d'un adatome d'être capturé au bord d'un îlot, α_{AC} . Le second terme est la contribution au taux de couverture des îlots lorsqu'un adatome arrive à une distance inférieure ou égale à λ aux alentours d'un îlot depuis la surface du substrat (cf Figure 1-14 a)). Le troisième terme, à savoir $B^{(1)} \alpha_{AC} i_0 (1-\varphi^{(1)}) (\varphi^{(1)}-\varphi^{(2)})$, est la contribution au taux de couverture des îlots lorsqu'un adatome vient de la seconde monocouche. Le coefficient $B^{(1)}$ définit la possibilité du saut d'un adatome d'une monocouche à l'autre. Il est égal à 0 ou 1. Le taux de couverture des îlots ne comprend pas de terme de perte car la désagrégation d'un îlot, qui pourrait par exemple provenir du choc avec un adatome n'est pas considérée par le modèle.

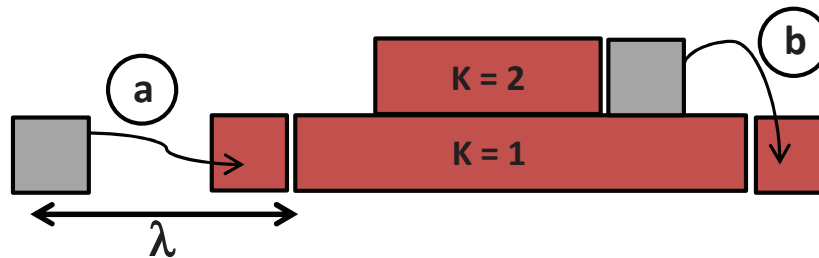


Figure 1-14 : Vue de côté de la contribution au taux de couverture des îlots via la capture au bord de celui-ci (avec la probabilité α_{AC}) d'un adatome. Cet adatome peut venir soit a) de la surface libre du substrat et/ou soit b) de la monocouche $K = 2$

III].C).2.iii Evolution du taux de couverture des monocouches K

L'équation (3) du système donne la variation en fonction du temps de dépôt du taux de couverture des monocouches K au-delà de la première ($K > 1$). Ces taux de couverture sont proportionnels à la probabilité, α_{AT} , de fixation d'un adatome au « sommet » d'un îlot, c'est-à-dire sur une monocouche $K > 1$ et dépendent de la longueur de diffusion d'un adatome au sommet des îlots λ_T (même unité que λ). Les adatomes peuvent sauter d'une monocouche à une autre et donc former des îlots plus ou moins 3D ou 2D. Les coefficients $A^{(K)}$ et $B^{(K)}$ définissent les possibilités de saut d'un adatome d'une monocouche à une autre et sont égaux à 0 ou 1. Les deux termes de l'équation (3) représentent donc des gains et tout comme l'équation (2) il n'y a pas de terme de perte. Ceci vient du fait que n'est considéré

que le remplissage des monocouches par succession (seconde monocouche puis troisième, jusqu'à la K-ème).

III].C).2.iv Evolution de la densité d'îlots

L'équation (4) du système donne la variation en fonction du temps de dépôt de la densité d'îlots. De manière similaire à l'équation (2), le terme $\alpha_{AA} i_0 k \varphi_S$ représente un gain car un îlot apparaît à chaque fois que deux adatoms nucléent (d'où le facteur $\frac{1}{2}$). En revanche, le second terme, à savoir $\alpha_{col} C_{col} (1 - \varphi_C - \varphi_\beta)$, est une perte car il correspond à la coalescence des îlots, c'est-à-dire le fait que deux îlots fusionnent pour n'en former qu'un seul. Le mécanisme de coalescence considéré par le modèle est la coalescence par mobilité des îlots. Pour que deux îlots coalescent, ils doivent se rencontrer après diffusion sur le substrat. La mobilité des îlots est prise en compte par la longueur de migration β (même unité que λ). Les îlots peuvent migrer sur une surface dite de migration et dont le taux de couverture est noté φ_β (cf Figure 1-15) qui dépend de n_C , β et φ_C . La grandeur α_{col} est la fréquence de coalescence (en s^{-1}). Le terme C_{col} est un facteur de normalisation tel que : $C_{col} = 0$ si $\varphi_C + \varphi_\beta < 1$ et $C_{col} = 1$ si $\varphi_C + \varphi_\beta \geq 1$. Par conséquent, le terme $\alpha_{col} C_{col} (1 - \varphi_C - \varphi_\beta)$ est négatif ou nul et représente donc bien une perte pour la densité d'îlots. En d'autres termes, la coalescence n'apparaît que lorsque la somme de la surface occupée par les îlots et la surface de migration devient supérieure ou égale à la surface du substrat.

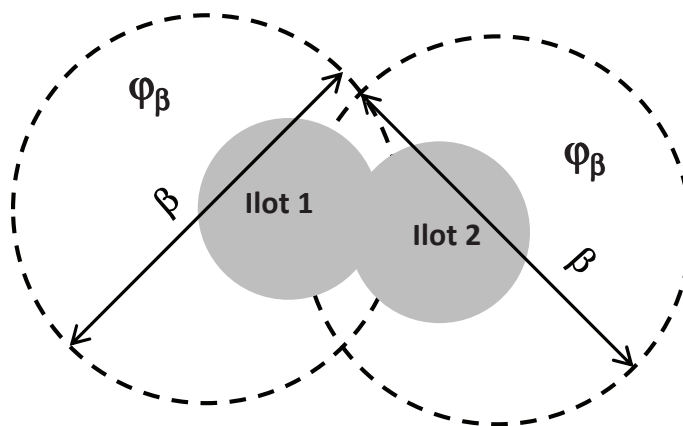


Figure 1-15 : Schéma représentant la coalescence par mobilité des îlots d'après [Gal2]

Conclusion du chapitre 1

Dans ce chapitre, nous avons abordé les aspects généraux des batteries au lithium tels que leur principe de fonctionnement et leurs grandeurs caractéristiques. L'une des voies pour améliorer les performances des batteries est l'utilisation de matériaux d'électrodes ayant une capacité élevée. Dans cette optique, le silicium est un excellent candidat pour l'électrode négative. Cependant, nous avons constaté qu'afin d'augmenter significativement la capacité de la batterie, le matériau d'électrode positive en vis-à-vis doit posséder une capacité en rupture technologique avec les matériaux d'intercalation actuellement utilisés. C'est pour cela que nous avons envisagé l'utilisation d'un matériau de conversion pouvant fonctionner à haut potentiel.

Pour répondre à ce critère, nous avons donc retenu le composite LiF-Cu. Nous avons justifié ce choix par la capacité théorique de 464 mAh.g^{-1} de ce système et son potentiel de réaction supérieur à 3 V. L'étude de la littérature a révélé que l'utilisation en batteries des fluorures nécessite un soin particulier apporté à leur structuration. En effet, étant donné le caractère fortement isolant de LiF, la taille de ses domaines ne peut excéder quelques nm. De plus, la percolation des phases Cu et LiF doit être assurée dans l'épaisseur du nanocomposite. Par ailleurs, il est crucial de maîtriser le rapport LiF/Cu pour connaître le nombre d'électrons échangés. Pour obtenir la nanostructuration désirée, notre choix s'est arrêté sur l'élaboration en couches minces à l'aide de la pulvérisation cathodique.

La préparation de la nanostructuration voulue nécessite donc une connaissance des phénomènes de croissance. Parmi les 3 modes fondamentaux de croissance des couches minces, nous avons vu que la morphologie de croissance 3D est appropriée pour l'application visée.

Il est donc important de maîtriser l'outil de préparation des couches minces, d'employer les techniques de caractérisations adéquates afin d'analyser leur structuration mais aussi leurs performances électrochimiques. Tout ceci nécessite des techniques variées que nous présenterons dans le chapitre suivant.

Bibliographie du chapitre 1

- [Ama1] G. G. Amatucci, N. Pereira « Fluoride based electrode materials for advance energy storage devices » *J. Fluorine Chem.* **2007** 128 243
- [Ama2] G.G. Amatucci, N. Pereira, F. Badway, M. Sina, F. Cosandey, M. Ruotolo, C. Cao « Formation of lithium fluoride/metal nanocomposites for energy storage through solid state reduction of metal fluorides » *J. of Fluo. Chem.* 2011 132 186
- [Arm1] M. Armand, J.M. Tarascon « Building better batteries » *Nature* **2008** 51 652
- [Arm2] M.B. Armand « Intercalation Electrodes » *Materials for advanced Batteries Plenum Press D.W. Murphy, J. Broadhead, B.C.H. Steele* **1980** 145
- [Bad1] F. Badway, A.N. Mansour, N. Pereira, J.F. Al-Sharab, F. Cosandey, I. Plitz, G.G. Amatucci « Structure and electrochemistry of copper fluoride nanocomposites utilizing mixed conducting matrices » *Chem. Mater.* **2007** 19 4129
- [Bad2] F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G.G. Amatucci « Carbon-metal fluoride nanocomposites structure and electrochemistry of $\text{FeF}_3\text{:C}$ » *J. Electrochem. Soc.* **2003** 150 A1209
- [Bad3] F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, G. G. Amatucci « Carbon metal fluoride nanocomposites high-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries » *J. Electrochem. Soc.* **2003** 150 A1318
- [Bau] E. Bauer « Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen I. und II. » *Zeitschrift für Kristallographie* **1958** 110 372
- [Ber] M. Bervas, F. Badway, L.C. Klein, G.G. Amatucci « Bismuth fluoride nanocomposite as a positive electrode material for rechargeable lithium batteries » *Electrochem. and Sol.-State Lett.* **2005** 8 A179
- [Bes] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter « Will advanced lithium alloy have a chance in lithium-ion battery ? » *J. of Power Sources* **1997** 68 87
- [Boy] S. Boyanov, J. Bernardi, F. Gillot, L. Dupont, M. Womes, J.M. Tarascon, L. Monconduit, M.L. Doublet « FeP: Another attractive anode for the Li-ion battery enlisting a reversible two-step insertion/conversion process » *Chem. Mater.* **2006** 18 15 3531

- [Cab] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín « Beyond intercalation-based Li-ion batteries : the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions » *Adv. Mater.* **2010** 22 E170
- [Cai] G. Caillon « Accumulateurs portables » *Techniques de l'ingénieur* **2001** e2140
- [Cao] L.F. Cao, G.Y. Xu, D. Xie, M.X. Guo, L. Luo, Z. Li, M.P. Wang « Thermal stability of Fe, Co, Ni metal nanoparticles » *Phys. Status Solidi B* **2006** 243 2745–2755
- [Com] G.M. Côme « Cinétique chimique générale Modélisation mécanistique » *Techniques de l'ingénieur* **1995** J1110
- [Con] B.E. Conway « Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications » *Kluwer Norwell MA* **1999**
- [Cos1] F. Cosandey, J. F. Al-Sharab, F. Badway, G. G. Amatucci, P. Stadelmann « EELS spectroscopy of iron fluorides and FeF_x/C nanocomposite electrodes used in Li-Ion batteries » *Microsc. Microanal.* **2007** 13 87
- [Cui] Y.H. Cui, M.Z. Xue, Y.N. Zhou, S.M. Peng, X.L. Wang, Z.W. Fu « The investigation on electrochemical reaction mechanism of CuF_2 thin film with lithium » *Electrochimica Acta* **2011** 56 5 2328
- [Dal] A.L. Dalverny, J.S. Filhol, M.L. Doublet « Interface electrochemistry in conversion for Li-ion batteries » *J. Mater. Chem.* **2011** 21 10134
- [Del1] C. Delmas, I. Saadoune, A. Rougier « The cycling properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode » *J. of Power Sources* **1993** 43-44 595
- [Del2] C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagemuller « A nasicon-type phase as intercalation electrode: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ » *Mat. Res. Bull.* **1987** 22 631
- [Fam] F. Family, M.N. Popescu, J.G. Amar « Self-consistent rate equation theory of cluster size distribution in aggregation phenomena » *Physica A* **2002** 306 129
- [FdM] F.C. Frank, J.H. van der Merwe « One-dimensional dislocations II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth » *Proc. R. Soc. London A* **1949** 198 216
- [Fu] Z.W. Fu, C.L. Li, W.Y. Liu, J. Ma, Y. Wang, Q.Z. Qin « Electrochemical reaction of lithium with cobalt fluoride thin film electrode » *J. of The Electrochem. Soc.* **2005** 152 2 E50
- [Gal1] A. Galdikas « Thin film deposition onto the rough surface : phenomenological investigations » *Thin Solid Films* **2002** 418 112

- [Gal2] A. Galdikas « Study of nanoclusters growth at initial stages of ultrathin film deposition by kinetic modeling » *App. Surf. Sci.* **2008** 254 3964
- [Gib] J. G. Gibson, J. L. Sudworth, « Specific energies of galvanic reactions and related thermodynamic data » *Chapman and Hall Ltd. London* **1973**
- [Gil1] F. Gillot, L. Monconduit, M.L. Doublet « Electrochemical behaviors of binary and ternary manganese phosphides » *Chem. Mater.* **2005** 17 5817
- [Gil2] F. Gillot, S. Boyanov, L. Dupont, M.L. Doublet, M. Morcrette, L. Monconduit, J.M. Tarascon « Electrochemical reactivity and design of NiP_2 negative electrodes for secondary Li-ion batteries » *Chem. Mater.* **2005** 17 6327
- [Hag] P. Hagenmuller « Inorganic solid fluorides : chemistry and physics » *Academic Press Inc. New York* **1985**
- [Hu] B. Hu, X. Wang, Y. Wang, Q. Wei, Y. Song, H. Shu, X. Yang « Effects of amorphous AlPO_4 coating on the electrochemical performance of BiF_3 cathode materials for lithium-ion batteries » *J. of Power Sources* **2012** 218 204
- [Jam] J. Jamnik, J. Maier « Nanocrystallinity effects in lithium battery materials. Aspects of nano-ionics. Part IV » *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003** 5 5215
- [Kan] R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda, M. Takano « Phase relationship and lithium deintercalation in lithium nickel oxides » *J. of Solid State Chem.* **1994** 110 216
- [Kha] R. Khatib, A.L. Dalvernny, M. Saubanère, M. Gaberscek, M.L. Doublet « Origin of the voltage hysteresis in the CoP conversion material for Li-ion batteries » *J. Phys. Chem. C* **2013** 117 837
- [Kim1] I.S. Kim, P.N. Kumta, G.E. Blomgren « Si/TiN Nanocomposites Novel Anode Materials for Li-Ion Batteries » *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000** 3 11 493
- [Kim2] I.S. Kim, G.E. Blomgren, P.N. Kumta « Nanostructured Si/TiB₂ Composite Anodes for Li-Ion Batteries » *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003** 6 8 A157
- [Kri] E. Krikorian, R.J. Sneed « Nucleation, growth and transformation of amorphous and crystalline solids condensing from the gas phase » *Astrophysics and Space Science* **1979** 65 129

- [Lia1] P. Liao, B.L. MacDonald, R.A. Dunlap, J.R. Dahn « Combinatorially prepared $[\text{LiF}]_{1-x}\text{Fe}_x$ nanocomposites for positive electrode materials in Li-ion batteries » *Chem. Mater.* **2008** 20 454
- [Liu1] P. Liu, J.J. Vajo, J.S. Wang, W. Li, J. Liu « Thermodynamics and kinetics of the Li/FeF_3 reaction by electrochemical analysis » *J. of Phys. Chem.* **2012** C116 6467
- [Li1] H. Li, P. Balaya, J. Maier « Li-storage via heterogeneous reaction in selected binary metal fluorides and oxides » *J. Electrochem. Soc.* **2004** 151 A1878
- [Li2] H. Li, G. Richter, J. Maier « Reversible formation and decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries » *Adv. Mater.* **2003** 15 736
- [Li3] T. Li, Z.X. Chen, X.P. Ai, Y.L. Cao, H.X. Yang « LiF/Fe nanocomposite as a lithium-rich and high capacity conversion cathode material for Li-ion batteries » *J. of Power Sources* **2012** 217 54
- [Mak1] Y. Makimura, A. Rougier, J.M. Tarascon « Pulsed laser deposited iron fluoride thin films for lithium-ion batteries » *App. Surf. Sci.* **2006** 252 4587
- [Mak2] Y. Makimura, A. Rougier, L. Laffont, M. Womes, J.-C. Jumas, J.B. Leriche, J.M. Tarascon « Electrochemical behaviour of low temperature grown iron fluoride thin films » *Electrochem. Comm.* **2006** 8 1769
- [Man] A.N. Mansour, F. Badway, W.-S. Yoon, K.Y. Chung, G.G. Amatucci « In situ X-ray absorption spectroscopic investigation of the electrochemical conversion reactions of $\text{CuF}_2\text{--MoO}_3$ nanocomposite » *J. of Sol. State Chem.* **2010** 183 3029
- [Mar1] L. Martin, G. Vallverdu, H. Martinez, F. Le Cras, I. Baraille « First principles calculations of solid-solid interfaces : an application to conversion materials for lithium-ion batteries » *J. Mater. Chem.* **2012** 22 22063
- [Miz] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough « Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density » *Mat. Res. Bull.* **1980** 15 783
- [Mor] M. Morcrette, P. Rozier, L. Dupont, E. Mugnier, L. Sannier, J. Galy, J.M. Tarascon « A reversible copper extrusion-insertion electrode for rechargeable Li batteries » *Nat. Mater.* **2003** 2 755

- [Nan] K. S. Nanjundaswamy, A. K. Padhi, J. B. Goodenough, S. Okada, H. Ohtsuka, H. Arai, J. Yamaki « Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds » *Solid State Ionics* **1996** 92 1
- [Ohz] T. Ohzuku, S. Takeda, M. Iwanaga « Solid-state redox potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me : 3d-transition metal) having spinel-framework structures: a series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries » *J. of Power Sources* **1999** 82 90
- [Pau] Y. Pauleau « Handbook of Thin Films Materials Volume 1 : Deposition and Processing of Thin Films » *Academic Press* **2002** 455
- [Pad] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough « Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries » *J. Electrochem. Soc.* **1997** 144 4 1188
- [Pha] V.P. Phan « Etude et développement de couches minces de type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ pour une utilisation comme électrode négative dans des microbatteries Li-ion » Thèse Université Bordeaux 1 **2010**
- [Poi1] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, S. Dupont, J.M. Tarascon « Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries » *Nature* **2000** 407 496
- [Pon] A. Ponrouch, P.L. Taberna, P. Simon, M.R. Palacín « On the origin of the extra capacity at low potential in materials for Li batteries reacting through conversion reaction » *Electrochim. Acta* **2012** 61 13
- [Pra1] R. Prakash, A.K. Mishra, A. Roth, C. Kübel, T. Scherer, M. Ghafari, H. Hahn, M. Fichtner « A ferrocene-based carbon-iron lithium fluoride nanocomposite as a stable electrode material in lithium batteries » *J. Mater. Chem.* **2010** 20 1871
- [Pra2] R. Prakash, C. Wall, A.K. Mishra, C. Kübel, M. Ghafari, H. Hahn, M. Fichtner « Modified synthesis of $[\text{Fe}/\text{LiF}/\text{C}]$ nanocomposite, and its application as conversion cathode material in lithium batteries » *J. of Power Sources* **2011** 196 5936
- [Rol] G. Rollmann, M.E. Gruner, A. Hucht, R. Meyer, P. Entel, M.L. Tiago, J.R. Chelikowsky « Shellwise Mackay transformation in iron nanoclusters » *Phys. Rev. Lett.* **2007** 99 083402
- [Ros] M. Rosa Palacín « Recent advances in rechargeable battery materials : a chemist's perspective » *Chem. Soc. Rev.* **2009** 38 2565

- [Son2] Site officiel de Sony, annonce du lancement de la batterie Nexelion[®] :
annoncement<http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/index.html>
- [S-K] I.N. Stranski, L. Krastanov « Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander » *Sitzungsbericht Akademie der Wissenschaften Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIb* **1928** 146 797
- [Tak] T. Takada, H. Hayakawa, H. Enoki, E. Akiba, H. Sleg, I. Davidson, J. Murray « Structure and electrochemical characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels for rechargeable lithium batteries » *J. of Power Sources* **1999** 82 505
- [Tha] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough « Lithium insertion into manganese spinels » *Mat. Res. Bull* **1983** 18 461
- [Til] O. Tillement, J. Angenault, J.C. Couturier, M. Quarton « Electrochemical studies of mixed valence NASICON » *Solid State Ionics* **1992** 53-56 391
- [Tod] A. D. W. Todd, R. E. Mar, J. R. Dahn « Tin-transition metal-carbon systems for lithium-ion battery negative electrodes » *J. Electrochem. Soc.* **2007** 154 A597
- [Ven] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbücken « Nucleation and growth of thin films » *Rep. Prog. Phys.* **1984** 47 399
- [Vic] M. Vicanek, N.M. Ghoniem « The effects of mobility coalescence on the evolution of surface atomic clusters » *Thin Solid Films* **1992** 207 90
- [V-W] M. Volmer, A. Weber « Keimbildung in übersättigten Gebilden » *Z. physik. Chem.* **1926** 119 277
- [Wal] C. Wall, R. Prakash, C. Kübel, H. Hahn, M. Fichtner « Synthesis of [Co/LiF/C] nanocomposite and its application as cathode in lithium-ion batteries » *J. of Alloys and Compounds* **2012** 530 121
- [Wan1] F. Wang, R. Robert, N.A. Chernova, N. Pereira, F. Omenya, F. Badway, X. Hua, M. Ruotolo, R. Zhang, L. Wu, V. Volkov, D. Su, B. Key, M.S. Whittingham, C.P. Grey, G.G. Amatucci, Y. Zhu, J. Graetz « Conversion reaction mechanisms in Li-ion batteries : study of the binary metal fluorides electrodes » *J. Am. Chem. Soc.* **2011** 133 18828

- [Yam] N. Yamakawa, M. Jiang, C. P. Grey « Investigation of the conversion reaction mechanisms for binary copper (II) compounds by solid-state NMR spectroscopy and X-ray diffraction » *Chem. Mater.* **2009** 21 3162
- [Yu] X.Q. Yu, J.P. Sun, K. Tang, H. Li, X.J. Huang, L. Dupont, J. Maier « Reversible LiF/Ti nanocomposites » *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009** 11 9497
- [Zha1] H. Zhang, Y.N. Zhou, Q. Sun, Z.W. Fu « Nanostructured nickel fluoride thin film as a new Li storage material » *Sol. State Sci.* **2008** 10 1166
- [Zho1] Y. Zhou, C. Wu, H. Zhang, X. Wu, Z. Fu « The electrochemical properties of LiF-Ni nanocomposite thin film » *Acta Phys. Chim.* **2006** 22 9 1111
- [Zho2] Y. Zhou, W. Liu, M. Xue, L. Yu, C. Wu, X. Wu, Z. Fu « LiF/Co nanocomposite as a new Li storage material » *Electrochem. and Sol. State Lett.* **2006** 9 3 A147
- [Zhu1] Y.F. Zhukovskii, P. Balaya, E.A. Kotomin, J. Maier « Evidence for interfacial-storage anomaly in nanocomposites for lithium batteries from first principles simulations » *Phys. Rev. Lett.* **2006** 96 058302
- [Zhu2] Y.F. Zhukovskii, P. Balaya, M. Dolle, E.A. Kotomin, J. Maier « Enhanced lithium storage and chemical diffusion in metal-LiF nanocomposites : experimental and theoretical results » *Phys. Rev. B* **2007** 76 235414
- [Zhu3] Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, P. Balaya, J. Maier « Enhanced interfacial lithium storage in nanocomposites of transition metals with LiF and Li₂O: comparison of DFT calculations and experimental studies » *Solid State Sci.* **2008** 10 491

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

I] Préparation des dépôts par pulvérisation cathodique RF magnétron et leur contrôle	59
I].A) Principe de la pulvérisation cathodique RF magnétron	59
I].A).1 Principe de la pulvérisation cathodique RF	59
I].A).2 Effet magnétron	60
I].B) Appareillage	61
I].B).1 Générateur RF et accord d'impédance	61
I].B).2 Configuration des cathodes, distance cible-substrat et homogénéité des dépôts	62
I].B).3 Cibles de pulvérisation	64
I].B).4 Qualité du vide résiduel, pression de travail et prépulvérisation	65
I].C) Principe de la co-pulvérisation alternée	65
I].D) Contrôle de la vitesse de dépôt et du flux d'adatoms	66
I].D).1 Détermination de la vitesse de dépôt par profilométrie mécanique	67
I].D).2 Mesure du flux d'adatoms par ICP-OES et par pesées	67
I].D).2.i Dosage par ICP-OES	67
I].D).2.ii Pesée à la microbalance	68
II] Caractérisation morphologique, structurale et chimique des dépôts	69
II].A) Caractérisation morphologique par microscopie	69
II].A).1 Microscopie électronique	69
II].A).1.i Microscopie électronique à balayage	69
II].A).1.ii Microscopie électronique en transmission	70
II].A).2 Microscopie à force atomique	72
II].B) Caractérisation structurale par diffraction	73
II].B).1 Diffraction des rayons X	73
II].B).1.i Incidence normale	73

II].B).1.ii Incidence rasante	75
II].B).2 Diffraction des électrons	75
II].C) Caractérisation chimique par spectroscopie : EELS et XPS.....	76
II].C).1 Spectrométrie de perte d'énergie des électrons	76
II].C).2 Spectrométrie de photoélectrons X	78
III] Cyclage électrochimique	78
III].A) Montage des piles bouton	78
III].B) Cyclage galvanostatique.....	79
Bibliographie du chapitre 2.....	81

I] Préparation des dépôts par pulvérisation cathodique RF magnétron et leur contrôle

I].A) Principe de la pulvérisation cathodique RF magnétron

I].A).1 Principe de la pulvérisation cathodique RF

Le phénomène de pulvérisation cathodique fut observé pour la première fois en 1852 par Grove [Gro]. Il constata que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes, séparées par un gaz inerte, avait pour conséquence la formation à la surface de l'anode d'une fine couche du matériau constituant la cathode.

Le principe de la technique consiste donc à tout d'abord à effectuer la décharge d'un gaz en appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes du réacteur. Le gaz ionisé ainsi produit est appelé plasma et se caractérise par le comportement des particules chargées (électrons et ions) le constituant. Les plasmas constituent le quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux. L'argon est le gaz de décharge le plus couramment utilisé en raison de son faible potentiel d'ionisation, de sa masse atomique relativement élevée et de son inertie chimique.

Ensuite, sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma sont attirées par la cathode du fait de sa polarisation négative. Si leur énergie cinétique est suffisante, la collision avec la cible située à la cathode va entraîner l'éjection d'atomes du matériau de cette dernière. Une partie d'entre elles se déposent sur le substrat placé en vis-à-vis et sur lequel croît la couche mince. Le principe de la pulvérisation cathodique avec l'argon comme gaz plasmagène est illustré à la Figure 2-1, l'argon étant en effet le gaz que nous avons utilisé.

Lorsque le matériau à déposer est isolant, comme le fluorure de lithium par exemple, les charges positives s'accumulent à la surface de la cible ce qui résulte en une extinction du plasma. Pour pallier à ce problème, la décharge peut être initiée à l'aide d'une tension alternative RF (radiofréquence) à haute fréquence plutôt que continue. La fréquence utilisée est de 13,56 MHz, cette valeur étant autorisée par les autorités de contrôle radio. Ceci aura pour conséquence l'oscillation du champ électrique évitant ainsi cette accumulation de charges positives sur la cathode non conductrice. Le champ électrique alternatif à haute

fréquence ainsi établi permet d'alterner la polarité de la cible. Lors de l'alternance négative, la cathode attire les ions Ar^+ provoquant le phénomène de pulvérisation de la cathode ainsi que sa charge positive. Lors de l'alternance positive, la cible attire les électrons qui la neutralisent. Cependant, la mobilité des électrons sous l'effet du champ électrique étant bien 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. La valeur moyenne de la tension de la cible est donc négative : on parle d'auto-polarisation négative.

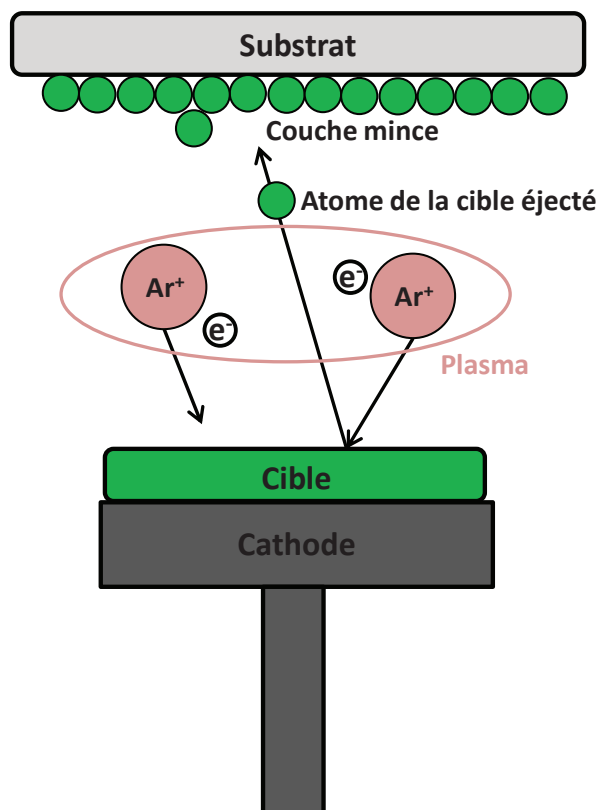


Figure 2-1 : Principe de la pulvérisation cathodique

1].A).2 Effet magnétron

Pour augmenter le nombre de collisions d'ions Ar^+ avec la cible et donc la vitesse de dépôt, on peut utiliser des cathodes à magnétron. Le dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses, est alors placé sous la cible comme illustré sur la Figure 2-2. La combinaison du champ magnétique et du champ électrique d'auto-polarisation induit des trajectoires électroniques qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétiques. On obtient une densité d'électrons élevée dans un anneau d'environ 3 cm de

diamètre pour une cible de 5 cm, situé juste au-dessus de la cible. Il en résulte un bombardement d'ions plasmagènes intense au niveau de cet anneau. Les cibles s'usent préférentiellement dans cette zone. Le plasma est stable à une pression plus basse que sans magnétron, ce qui permet d'obtenir des couches plus denses. En effet, les atomes pulvérisés de la cible subissant moins de collisions avant d'arriver sur le substrat, ils ont une énergie cinétique plus élevée, ce qui est favorable à une microstructure plus dense.

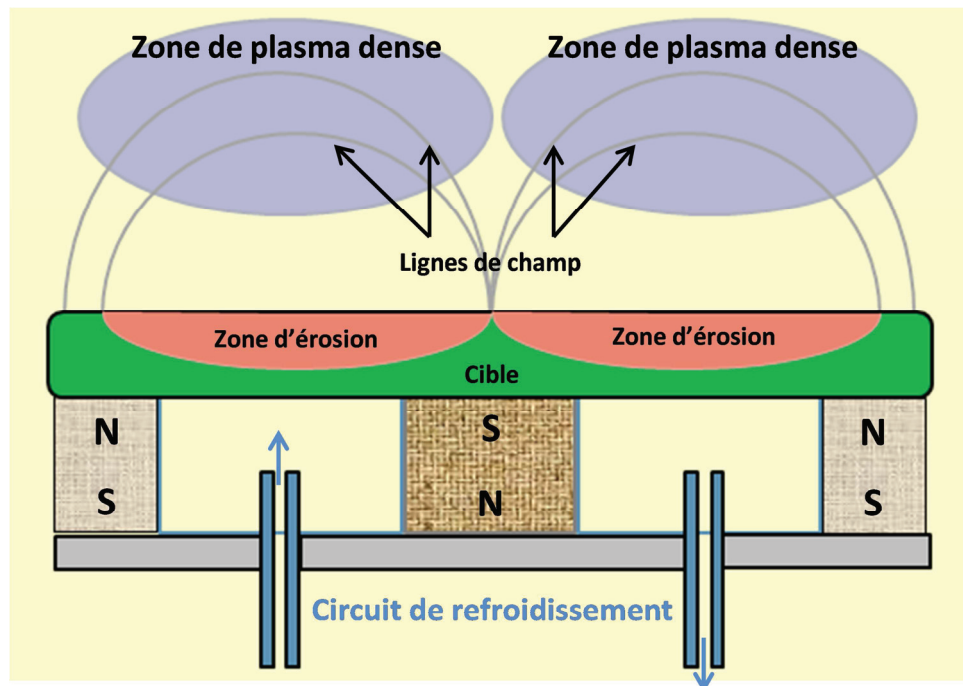


Figure 2-2 : Configuration d'une cathode magnétron (vue en coupe)

I].B) Appareillage

I].B).1 Générateur RF et accord d'impédance

Une machine de pulvérisation cathodique RF magnétron a pour principales parties : une enceinte, une (ou plusieurs) cathode(s), un système de pompage, d'injection des gaz, de mesure de pression, de débit et un (ou plus) générateur(s) radiofréquence. Le générateur RF utilisé dans le cadre de cette étude est le modèle PFG-RF 300 de chez Hüttinger. Son impédance de charge est de 50 Ω . La puissance transférée par le générateur est maximale quand sa charge est adaptée c'est-à-dire quand l'impédance totale vue par le générateur est égale à son impédance interne (50 Ω). Avec un réacteur plasma, ce n'est jamais le cas et il est donc nécessaire d'utiliser une boîte d'accord dont le rôle consiste à ramener la charge du

récepteur à une valeur réelle constante de $50\ \Omega$. La puissance transférée est alors maximale puisque le courant et la tension à la sortie du générateur sont en phase. Les boîtes d'accord sont souvent constituées d'un réseau de trois éléments shunt et série : une inductance fixe et deux grosses capacités variables (C_{Load} et C_{Tune}). La minimisation de la puissance réfléchie se fait en réglant les valeurs de ces deux capacités. Le modèle de la boîte d'accord automatique utilisée est un PFM 1500 A (Hüttinger). Une photographie de l'ensemble, enceinte, alimentations RF et boîtes d'accord d'impédance est montrée à la Figure 2-3.

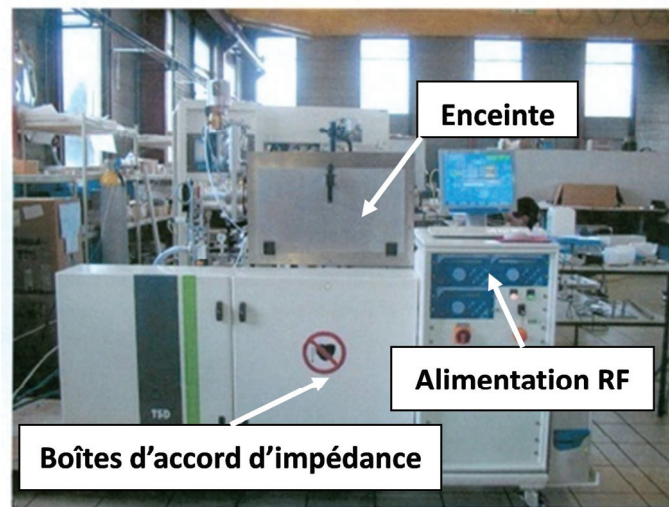


Figure 2-3 : Présentation de l'équipement de dépôt sous vide utilisé

I].B).2 Configuration des cathodes, distance cible-substrat et homogénéité des dépôts

L'enceinte de pulvérisation cathodique utilisée est le modèle TSD 250 RF de chez HEF équipée de deux cathodes magnétron (Caburn). Le substrat peut être polarisé avec une troisième alimentation ou être chauffé (jusqu'à environ 800°C). La machine est équipée de deux lignes de gaz et est entièrement pilotée par un logiciel. Les cathodes peuvent être installées parallèles entre elles ou convergentes. La Figure 2-4 montre l'intérieur de l'enceinte avec les électrodes en configuration parallèle.

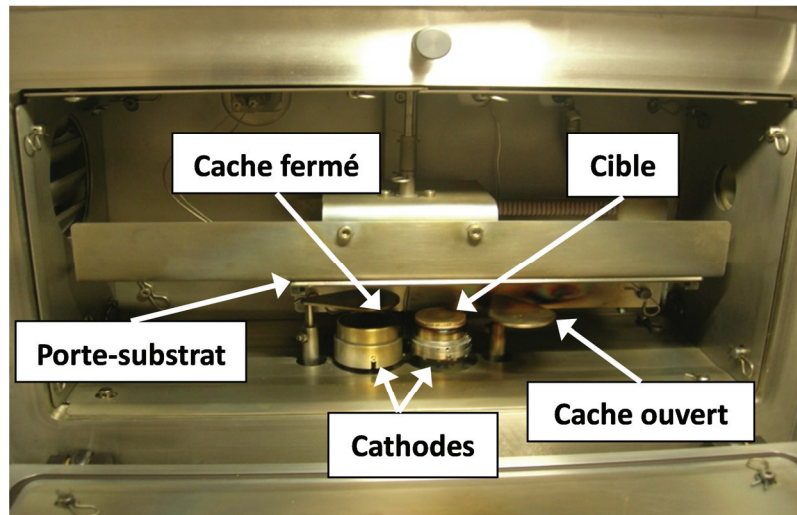


Figure 2-4 : Intérieur de l'enceinte avec les électrodes en configuration parallèle

Dans le cadre de l'étude de la croissance de nos dépôts ainsi que de leur application comme matériaux pour batteries, il est très important de maîtriser l'homogénéité en épaisseur des dépôts. Le critère d'homogénéité que nous avons retenu est un rapport $e_{\max}/e_{\min} \leq 10 \%$, avec $e_{\max}$ et $e_{\min}$ représentant respectivement les épaisseurs maximale et minimale mesurées. Or lorsque l'axe de la cathode et le substrat forment un angle différent de 90° comme c'est le cas lorsque les électrodes sont en configuration convergente, il peut apparaître des effets d'ombrage pouvant diminuer la porosité des couches ainsi que leur homogénéité [Rob]. Par conséquent, la configuration parallèle a été retenue. De plus, nous avons choisi d'effectuer les dépôts à température ambiante et sans polarisation du substrat afin de limiter l'étude des paramètres influençant la croissance. Enfin, la distance cible-substrat joue aussi un rôle dans l'homogénéité des couches minces comme le montre la Figure 2-5. En effet, plus la distance cible-substrat augmente, plus la vitesse de dépôt, les autres paramètres de dépôt restant inchangés, diminue mais plus l'homogénéité augmente. Il est donc crucial de trouver un compromis entre vitesse et homogénéité afin de maximiser les deux.

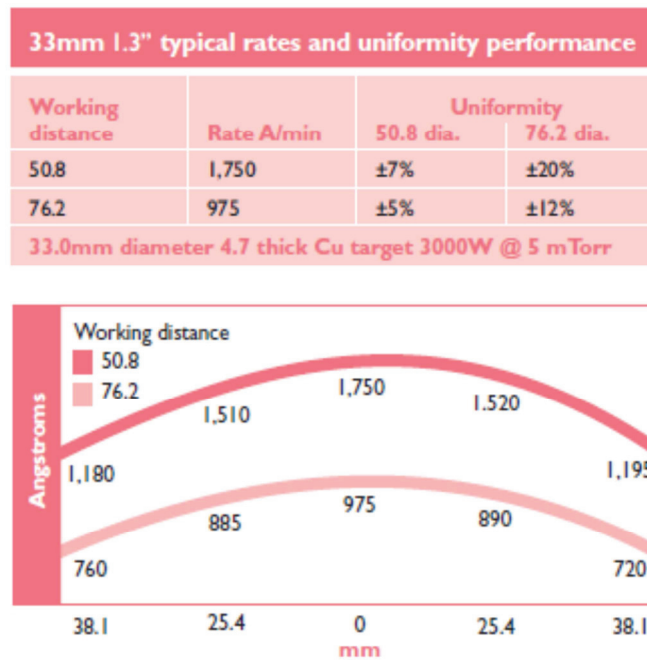


Figure 2-5: Vitesse et homogénéité en fonction de la distance cible-substrat pour des dépôts de cuivre réalisés à l'aide d'une cathode Caburn [Cabu]. La cible de cuivre utilisée possède un diamètre de 33 mm et une épaisseur de 4,7 mm. Les dépôts ont été réalisés à une puissance de 3000 W et une pression d'Ar de 5 mTorr (1,33 mbar).

La distance cible-substrat que nous avons employé pour tous les dépôts est de 7 cm. Nous verrons en effet par la suite que cette valeur permet de respecter le critère d'homogénéité fixé et d'obtenir une vitesse de dépôt adéquate pour chaque matériau.

I].B).3 Cibles de pulvérisation

Les cibles utilisées pour la pulvérisation cathodique RF magnétron ont pour diamètre 2 pouces soit 5,08 cm. L'ensemble des dépôts réalisés au cours de ce travail a été effectué à partir d'une cible unique pour le cuivre et le fluorure de lithium. Pour le fluorure de lithium, une cible monocristalline de la société ACM a été utilisée. De plus, ce monocristal a été collé avec une colle époxy contenant de l'argent qui est conducteur électronique et thermique sur une « backing plate » de cuivre. L'intérêt du collage est de limiter les contraintes mécaniques sur la cible. Le cuivre est utilisé comme support de collage afin de faciliter l'écoulement thermique et électronique limitant ainsi l'échauffement de la cible. Ce procédé est très couramment employé en PVD. Cette opération n'est pas nécessaire pour le cuivre en raison

de sa bonne conductivité électronique et thermique. La fixation des cibles sur la cathode se fait au moyen d'un aimant situé à l'arrière de la cible ce qui permet de plaquer la cible sans avoir recours à un anneau de serrage. Avant chaque dépôt, de la pâte thermique a été appliquée entre la « backing plate » et la cathode afin de faciliter la conduction thermique et électronique lors du dépôt.

I].B).4 Qualité du vide résiduel, pression de travail et prépulvérisation

Avant chaque dépôt, le porte-substrat a été étuvé à 150 °C pendant au moins une nuit. Toutes les pièces présentes dans l'enceinte telles que le porte-substrat ou les caches des cathodes ont été manipulées avec des gants afin de limiter au maximum la pollution organique. Le vide résiduel obtenu dans l'enceinte après une durée de pompage comprise entre 15 et 72 h varie entre 1,0-1,5.10⁻⁶ mbar. Cette valeur peut paraître relativement élevée en comparaison de certaines applications où les dépôts sont réalisés avec des vides résiduels plus faibles (pouvant aller jusqu'à 10⁻¹⁰ mbar). En revanche, elle est du même ordre de grandeur que celles observées lors de la réalisation des dépôts utilisés pour une application électrochimique. Dans la littérature présentée au chapitre 1, elle est en effet comprise entre 10⁻⁴ mbar [Cui] et 1,3.10⁻⁷ mbar [Lia1].

L'argon utilisé pour cette étude est de marque Air Liquide (gamme ALPHAGAZ 1 : H₂O < 3 ppm, O₂ < 2 ppm et C_nH_m < 0,5 ppm). Le débit d'argon a été réglé afin d'obtenir une pression de travail de 10⁻² mbar lors du dépôt, il est de l'ordre de 45 cm³.min⁻¹. La pression de travail utilisée est dans la gamme couramment employée en pulvérisation cathodique qui est de l'ordre de 10⁻³ à 1,5.10⁻² mbar. Enfin, afin d'enlever des espèces contaminantes à la surface de la cible ayant pu s'adsorber lors des remises à l'air ambiante de l'enceinte, une étape préliminaire de prépulvérisation cache fermé de 10 à 15 min a systématiquement été effectuée avant chaque dépôt.

I].C) Principe de la co-pulvérisation alternée

Pour déposer simultanément des îlots de cuivre et de fluorure de lithium tout en contrôlant leur taille et la quantité de matière avec précision, il faut maîtriser les flux et les vitesses de dépôt des deux matériaux. Or, comme nous le verrons plus précisément au

chapitre 3, la vitesse de dépôt et le flux du cuivre sont bien plus élevés que ceux du fluorure de lithium. Il faut donc déposer les deux matériaux alternativement.

La co-pulvérisation alternée est réalisée en ouvrant et fermant successivement les caches situés au-dessus des cibles. A cela s'ajoute le déplacement du porte-substrat en face de la cible qui est pulvérisée. Quand le temps désiré de dépôt pour la cible 1 est atteint, pour déposer le matériau de la cible 2, il suffit de fermer le cache 1, de déplacer le porte-substrat en face de la cible 2 puis d'ouvrir le cache 2 (cf Figure 2-6). Cette opération peut être répétée autant de fois que nécessaire. Rappelons qu'avant tout dépôt, le cache est habituellement fermé durant une phase de prépulvérisation, qui sert à décaper la surface éventuellement polluée de la cible avant le dépôt proprement dit. A noter que sur la machine HEF TSD 250 RF, la commande d'ouverture-fermeture des caches est non programmable, ce qui impose à l'expérimentateur préparant une couche mince en co-pulvérisation alternée d'effectuer lui-même chaque ouverture et fermeture de cache.

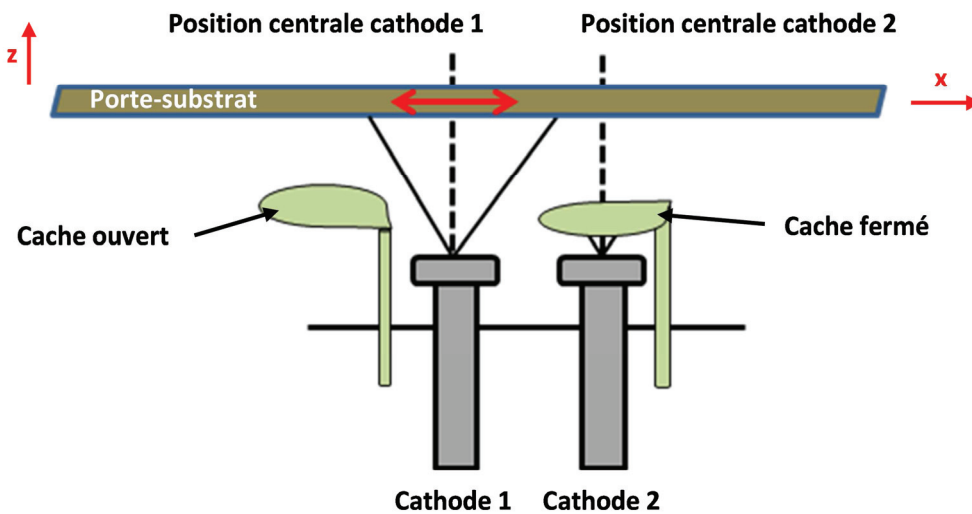


Figure 2-6 : Principe de la co-pulvérisation alternée

I].D) Contrôle de la vitesse de dépôt et du flux d'adatoms

Les techniques présentées dans cette partie nous permettent de déterminer la vitesse de dépôt par unité de surface du substrat ($\text{nm.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$), le flux ($\text{g.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ou $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ou $\text{atomes.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$). Elles sont adaptées à des couches minces submicroniques, que l'on a définies dans notre cas comme ayant une épaisseur allant d'une dizaine à quelques

centaines de nm. Même si le substrat sur lequel le dépôt a été effectué diffère selon la technique de caractérisation, les vitesses et les flux déduits sont considérés identiques pour tous les substrats. Les dépôts étant très fins, parfois déposés sur des substrats fragiles, leur manipulation exige beaucoup de minutie et il est primordial d'effectuer un nettoyage préalable du substrat afin d'éviter toute pollution susceptible de perturber la mesure. Le protocole de nettoyage des substrats qui a été retenu est un bain d'une quinzaine de minutes dans de l'isopropanol en ébullition. Les substrats ont ensuite été séchés avec de l'air comprimé filtré (les réseaux d'air comprimé contiennent souvent des traces d'huile) et des lingettes avec des fibres spéciales qui ne s'effilochent pas.

I].D).1 Détermination de la vitesse de dépôt par profilométrie mécanique

Principe et appareillage. Pour estimer la vitesse de dépôt, il faut mesurer l'épaisseur de la couche. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre mécanique. Le profilomètre mécanique effectue une mesure par contact physique entre un stylet et la surface à mesurer. Un capteur solidaire du stylet permet la mesure de l'altitude z lorsqu'on le déplace horizontalement (axe x) sur la surface, ce qui permet ainsi d'établir le profil $z=f(x)$ de la surface. Le profilomètre utilisé est un modèle Tencor Alpha Step 200 de chez BSI.

Préparation de l'échantillon. Pour pouvoir connaître l'épaisseur du dépôt en un endroit donné, il faut que le balayage se fasse à la fois sur le substrat non recouvert et sur la couche mince. Il est donc nécessaire de réaliser une marche ce qui se fait avec de l'adhésif kapton. Il présente l'avantage de servir à la fois de moyen de fixation du substrat sur le porte-substrat car il a une bonne tenue au vide et résiste à d'éventuelles élévations de température. Le substrat utilisé pour les mesures d'épaisseurs est le verre en raison de sa planéité et de sa robustesse (il n'est pas abîmé au contact du stylet).

I].D).2 Mesure du flux d'adatomes par ICP-OES et par pesées

I].D).2.i Dosage par ICP-OES

Principe et appareillage. Le dosage chimique par spectrométrie d'émission plasma par couplage inductif ou ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) a

été utilisé pour la détermination du flux en $\text{g.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ et en $\text{atomes.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Le principe de l'ICP-OES est de générer un plasma par couplage inductif (le gaz plasmagène est généralement de l'argon) pour atomiser, ioniser et exciter une solution liquide contenant les éléments à analyser. L'analyse des photons émis est réalisée par spectroscopie optique. Les valeurs obtenues en ICP-OES sont des concentrations massiques. Les expériences ont été effectuées au service Analyses Chimiques de l'ICMCB par Laëtitia Etienne avec un modèle 720-ES de chez Varian dont la précision est de $\pm 10^{-8} \text{ g.L}^{-1}$.

Préparation de l'échantillon. Le substrat utilisé pour l'analyse ICP-OES est un feuillard d'aluminium. Il a été utilisé pour deux raisons. Premièrement, il peut être dissous dans de l'acide (en l'occurrence de l'HCl concentré à 1M) permettant ainsi l'analyse de l'ensemble couche mince-substrat. Le volume de la fiole jaugée utilisée est de $50,00 \text{ mL} \pm 0,06 \text{ mL}$. Les couches minces analysées ne contenant pas d'Al (et le feuillard ne contenant pas d'éléments de la couche mince), la présence d'ions Al^{3+} dans la solution ne présente pas de problème. Deuxièmement, l'avantage du feuillard d'aluminium est de pouvoir utiliser une surface calibrée, en l'occurrence un disque découpé à l'emporte-pièce de diamètre $18,0 \pm 0,1 \text{ mm}$ (soit une surface de $2,54 \pm 0,01 \text{ cm}^2$) permettant ainsi de calculer le nombre d'atomes de Cu ou de molécules LiF déposés par unité de surface.

IJ.D).2.ii Pesée à la microbalance

Principe et appareillage. La microbalance, un modèle MX5 de la société Mettler-Toledo, est à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon ce qui limite l'éventuelle dégradation des couches minces à l'air pendant la mesure. Chaque pesée a été effectuée trois fois et la moyenne de ces trois mesures a été utilisée. Cependant, cette méthode présente deux inconvénients par rapport à l'ICP-OES. Le premier est que l'on est obligé de supposer qu'il n'y a eu aucune oxydation de la couche mince. Le second est que la balance est moins précise (incertitude à $\pm 5.10^{-7} \text{ g}$). Cependant, les flux déduits de la mesure avec la balance permettent de confirmer les valeurs obtenues en ICP-OES.

Préparation de l'échantillon. Le substrat employé pour les pesées est le même que pour l'ICP-OES, à savoir un disque d'aluminium de diamètre 18 mm.

II] Caractérisation morphologique, structurale et chimique des dépôts

II].A) Caractérisation morphologique par microscopie

Les analyses de la morphologie des dépôts ont été réalisées par microscopie. Les différentes techniques de microscopie existantes permettent d'obtenir des images de la surface ou de la section des dépôts. De plus, selon la technique employée, il est possible d'obtenir des images du dépôt aux toutes premières étapes de la croissance ce qui fait de la microscopie un outil très puissant et particulièrement adapté à notre étude.

II].A).1 Microscopie électronique

II].A).1.i Microscopie électronique à balayage

Principe et appareillage. La microscopie électronique à balayage ou SEM (Scanning Electron Microscopy) est une technique d'imagerie. Elle permet en outre diverses analyses physico-chimiques. L'échantillon placé sous vide secondaire, est bombardé par un faisceau d'électrons balayant sa surface. Sous l'impact des électrons et suite à l'interaction électrons-matière, l'échantillon émet plusieurs types de rayonnements : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X. Dans le cadre de notre étude, seules les images formées par les électrons secondaires ont été exploitées. Ce sont des images dites topographiques qui représentent la surface de l'échantillon, jusqu'à des échelles très petites de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les analyses SEM ont été effectuées par Sonia Buffière avec le microscope JEOL 6700F du CREMEM (Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse), service commun de l'Université de Bordeaux 1.

Préparation des échantillons. Le substrat utilisé pour les analyses SEM est le même feuillard d'aluminium que pour les analyses ICP-OES. Le temps d'exposition à l'air des dépôts pour les analyses SEM est d'une dizaine de minutes.

II].A).1.ii *Microscopie électronique en transmission*

Principe et appareillage. La microscopie électronique en transmission ou TEM (Transmission Electronic Microscopy) est une technique d'imagerie exploitant et analysant les interactions entre la matière et un faisceau d'électrons transmis au travers d'un échantillon mince. Dans notre cas, la tension d'accélération des électrons est de 200kV. L'interaction électrons-matière provoque divers phénomènes avec notamment des interactions élastiques (faisceau transmis, faisceaux diffractés) et inélastiques (pertes d'énergie). En fonction de la configuration de la machine, plusieurs types d'images peuvent être obtenus :

- Les images en contraste de diffusion où les particules diffusantes apparaissent en gris. Plus la particule diffuse les électrons ou plus elle les absorbe (donc est épaisse) et plus elle apparaît en foncé sur l'image.
- Les images dites de haute résolution (HRTEM) qui sont formées par l'interférence des faisceaux transmis et diffractés. De cette image l'arrangement des colonnes atomiques (ou dans des cas moins favorables des plans atomiques) peut être déduit.

En mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), le faisceau d'électrons est focalisé en une sonde très fine de quelques nm au maximum. Cette sonde balaye l'échantillon point par point puis ligne par ligne (d'où la dénomination « scanning ») pour reconstruire toute une zone d'observation. Les images ont été obtenues par un détecteur de champ clair ce qui permet de faire apparaître en sombre toutes les particules diffractantes et améliore le contraste.

Les observations TEM et HRTEM ont été réalisées par Sonia Buffière au CREMEM. L'appareil utilisé est un JEOL JEM 2200 FS équipé d'un canon à émission de champ (ou FEG pour Field Emission Gun) de résolution théorique ponctuelle de 1,9 Å. Les observations STEM ont été réalisées par Elisabeth Sellier sur le même appareil.

Préparation des échantillons.

- Observations en surface. Les dépôts analysés en surface ont été réalisés directement sur un substrat adapté à l'observation TEM c'est-à-dire une grille d'or de 300 mesh de la société Delta Microscopie et recouverte d'un dépôt de carbone-formvar. Le but de ce dépôt de carbone-formvar est de servir de support à l'échantillon. Il permet également aux électrons de bien s'écouler à travers la grille. A noter que les grilles TEM standards sont en cuivre. Cependant comme les dépôts que nous souhaitons observer sont à base de cuivre, le choix d'une grille en or permet d'éviter des interférences (notamment pour l'analyse X). Ce substrat est le même que pour les observations HRTEM et STEM présentées ci-après. Tout comme les observations SEM, le temps d'exposition à l'air pour les dépôts sur grille d'or est d'une dizaine de minutes.

- Observations en section. L'observation TEM en section a pu être réalisée pour des couches minces d'épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nm à 1 μm . La méthode de préparation des échantillons pour cette observation est présentée à la Figure 2-7. Tout d'abord, on dépose le matériau sur le même feuillard d'aluminium utilisé précédemment (étape 1). Puis, il est mis en résine sur la tranche et « en accordéon » (étape 2) afin d'augmenter au maximum les zones d'intérêt à observer. Le tout est ensuite découpé à la scie à fil diamantée en tranches d'épaisseur de 500 μm maximum (étape 3) puis poli manuellement jusqu'à une épaisseur de 50 μm maximum (étape 4). L'échantillon est ensuite bombardé par des ions Ar^+ au moyen d'un PIPS (Precision Ion Polishing System de marque Gatan) jusqu'à obtention d'un trou (étape 5). Enfin, l'échantillon est placé sur une grille d'or à trou unique de diamètre 3 mm (étape 6). C'est aux alentours du trou où l'épaisseur est très faible (parois fines) que sont réalisées les observations TEM.

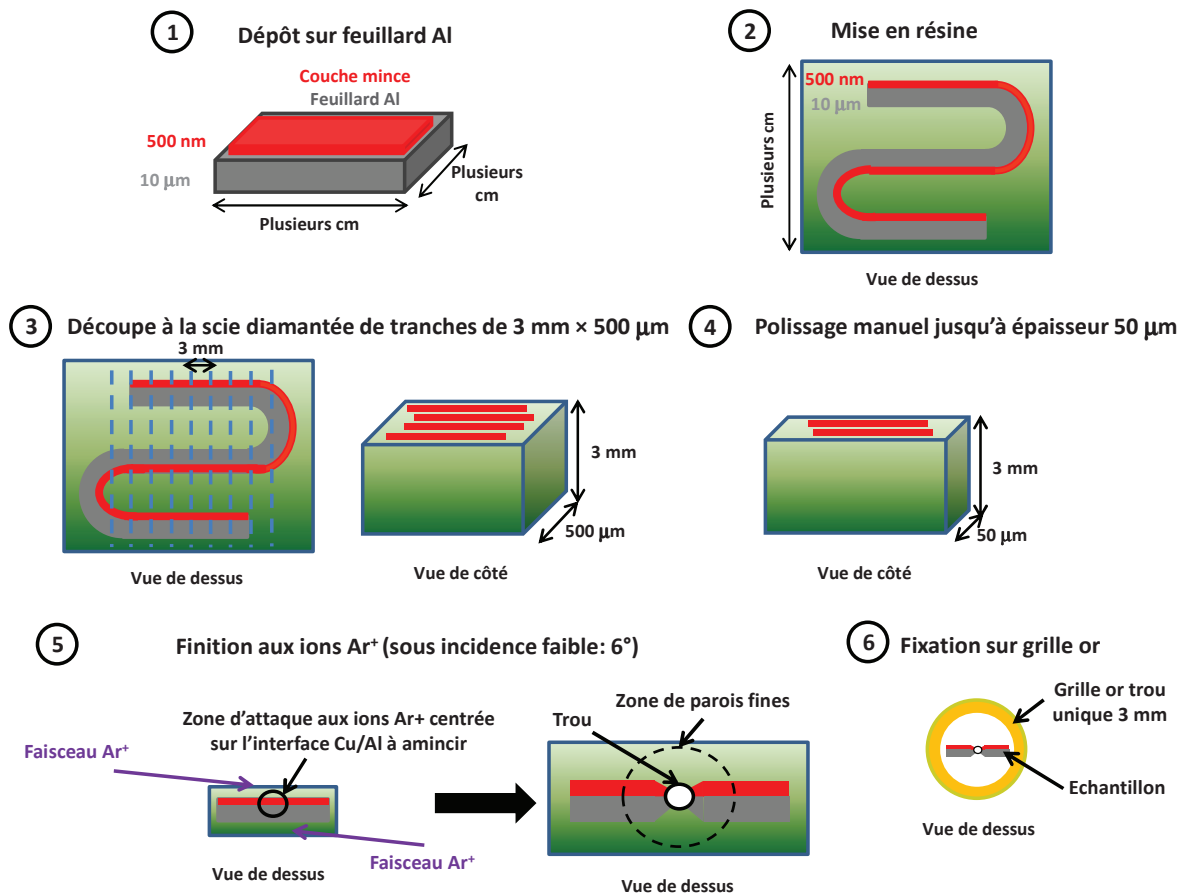


Figure 2-7: Principe de préparation d'une couche mince submicronique pour l'observation en section par TEM

II].A).2 Microscopie à force atomique

Principe et appareillage. Le principe de la microscopie à force atomique ou AFM (Atomic Force Microscopy) consiste à balayer la surface de l'échantillon avec une pointe très fine supportée par un microlevier. Les forces d'interaction (forces de répulsion ionique, forces de Van-der-Waals, forces électrostatiques, etc...) entre les atomes de la pointe et ceux de la surface résultent en une déflexion verticale du levier. Cette dernière est mesurée par le déplacement de la réflexion d'un faisceau LASER. L'imagerie de la surface est reconstituée points par points en associant la déflexion verticale à la position de la pointe. Les observations AFM ont été réalisées à l'atmosphère ambiante au CeCaMA (Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés), service commun de l'Université Bordeaux 1 par Christine Labrugère sur un Veeco dimension 3100).

Préparation de l'échantillon. Le substrat utilisé pour les analyses AFM est du silicium monocristallin orienté (100) et poli miroir en raison de sa planéité. Le balayage de sa surface (cf Figure 2-8 dans la zone encadrée en rouge) indique qu'il est quasi-parfaitement lisse. La rugosité arithmétique R_a , c'est-à-dire la moyenne arithmétique des valeurs absolues des altitudes mesurées est inférieure à 0,1 nm dans la zone encadrée en rouge de la Figure 2-8.

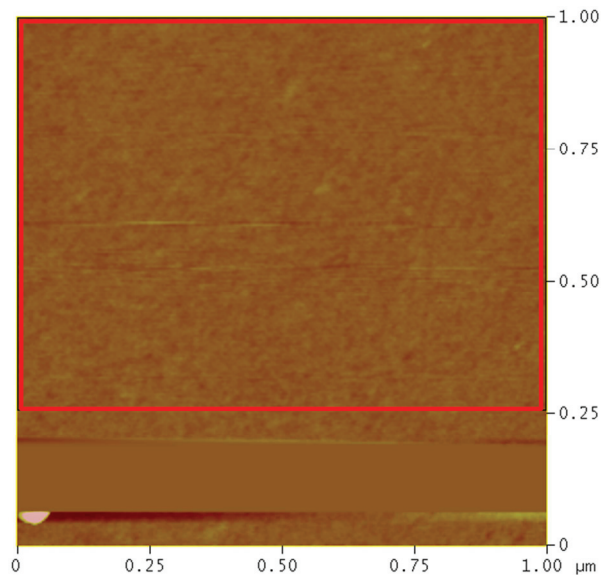


Figure 2-8 : Image AFM du substrat Si (100)

II].B) Caractérisation structurale par diffraction

II].B).1 Diffraction des rayons X

II].B).1.i Incidence normale

Principe et appareillage. La diffraction des rayons X ou XRD (X-Ray Diffraction) est une technique extrêmement répandue permettant d'avoir accès à de nombreuses informations structurales d'un matériau telles que sa structure cristallographique (dans le cas d'un matériau cristallisé), son éventuelle orientation préférentielle... Les expériences de XRD en incidence normale ont été réalisées au service collectif de l'ICMCB sur un Philips PW1820, PANalytical X'Pert. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre ($K_{\alpha 1} = 1.5412 \text{ \AA}$).

Préparation des échantillons. Le substrat utilisé pour les analyses XRD en incidence normale est le même que celui utilisé pour l'AFM à savoir du silicium monocristallin orienté (100) et

poli miroir. Comme l'indique la Figure 2-9, l'orientation selon (100) du substrat implique une raie de diffraction à $2\theta = 69,1 \pm 0,1^\circ$ et un signal partout ailleurs (excepté à $2\theta = 32,9 \pm 0,1^\circ$) très peu bruité ce qui est idéal pour l'observation de couches minces. De plus, les matériaux analysés dans cette étude ne possèdent pas de raies de diffraction dans ces deux domaines angulaires.

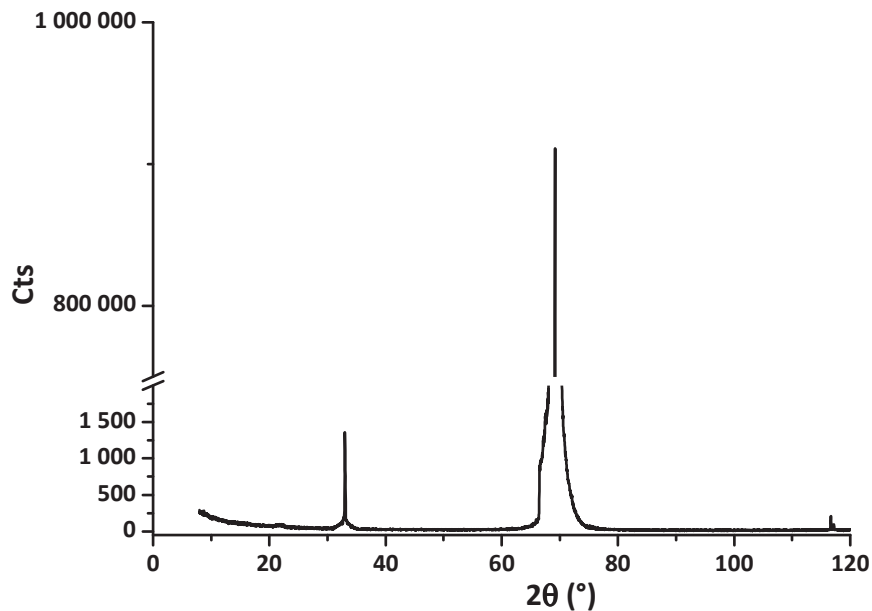


Figure 2-9 : Diffractogramme des rayons X du substrat de silicium utilisé.

Le maintien des échantillons sur le porte-échantillon utilisé pour la XRD en incidence normale se fait avec de la pâte à modeler (cf Figure 2-10). La mise dans le plan focal se fait en plaçant l'échantillon sur de la pâte à modeler puis en le pressant avec une lame de verre.

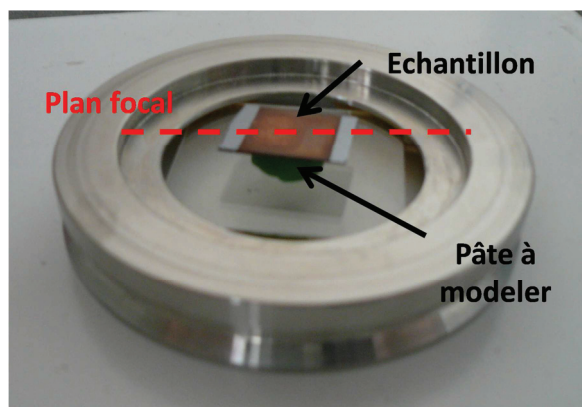


Figure 2-10 : Photographie d'un échantillon placé sur un porte-échantillon pour analyse en XRD à incidence normale.

II].B).1.ii Incidence rasante

Principe et appareillage. Dans le cadre de notre étude, des analyses XRD ont aussi été effectuées en incidence rasante ou GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction). Le principe de la GIXRD est identique à celui de la XRD conventionnelle, seul l'angle d'incidence du faisceau par rapport à l'échantillon change. Celui-ci est proche de l'angle dit critique de réflexion totale θ_c qui varie entre 0,1 et 1° selon le système onde incidente-surface considéré. A un angle proche de θ_c , la majeure partie de l'intensité est réfléchie et le reste se propage sous forme d'une onde évanescente sur une épaisseur limitée pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de nanomètres (contre quelques micromètres pour la XRD classique). Cette technique donc parfaitement adaptée à l'étude des couches minces. Pour un faisceau de radiation CuK_α à un angle d'incidence de 1°, la pénétration dans le silicium est de 0,58 μm [Esn]. Avec cette même onde, l'angle critique du cuivre est de 0,41° [Cor]. En GIXRD, l'angle d'incidence entre le faisceau et l'échantillon est donc fixe et seul le détecteur se déplace. L'appareil utilisé a été acquis récemment (premier trimestre 2012) en partenariat entre l'IPB-ENSCBP et l'ICMCB, il s'agit du modèle D8 Advance de la société Bruker équipé d'un miroir de Göbel. La longueur d'onde utilisée est identique à celle utilisée en XRD. Les angles d'incidence utilisés sont de 0,4° et 1°.

Préparation des échantillons. Le substrat utilisé pour les analyses GIXRD est le même silicium monocristallin que précédemment. La GIXRD ne requiert pas de porte-échantillon car l'échantillon est directement posé sur la platine.

II].B).2 Diffraction des électrons

Principe et appareillage. Les techniques de diffraction des rayons X présentées ci-dessus ne permettent pas d'analyser des nano-dépôts d'épaisseur inférieure à 10 nm. Pour y parvenir, la technique de diffraction que nous avons utilisée est la diffraction des électrons par sélection d'aire (ou SAED pour Selected Area Electron Diffraction). On utilise le terme d'aire sélectionnée car il est possible de choisir une zone particulière de l'échantillon pour obtenir le cliché de diffraction. Ceci se fait à l'aide d'un diaphragme de sélection d'aire situé en aval de l'échantillon dans la colonne du microscope électronique à transmission. Il est possible de

choisir des diamètres plus ou moins grands. Le diffractogramme obtenu est donc celui résultant uniquement des cristallites présentes dans l'aire sélectionnée. Les analyses SAED ont été réalisées par Sonia Buffière au CREMEM sur le même microscope en transmission. De manière alternative, il est possible de faire une transformée de Fourier d'une zone d'intérêt d'une image. Le spectre obtenu est l'équivalent d'un cliché de diffraction expérimental. Il a l'avantage de pouvoir être réalisé après l'enregistrement des images pour aider à leur interprétation.

II].C) Caractérisation chimique par spectroscopie : EELS et XPS

II].C).1 Spectrométrie de perte d'énergie des électrons

Principe et appareillage. La spectrométrie de perte d'énergie des électrons ou EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) repose sur l'interaction inélastique de certains électrons incidents traversant l'échantillon. Cela signifie qu'ils perdent une partie de leur énergie (par opposition aux interactions élastiques) qui est transmise aux électrons des atomes du matériau étudié. Les électrons transmis sont ensuite collectés puis dispersés en énergie, la perte d'énergie étant caractéristique de l'atome et donc du matériau analysé. Un spectre de perte d'énergie représente donc la variation de l'intensité des électrons diffusés en fonction de la perte d'énergie subie par les électrons en traversant l'échantillon. Trois régions différentes peuvent être distinguées sur un spectre en perte d'énergie qui traduisent essentiellement la réponse des électrons de l'échantillon à la perturbation introduite par les électrons incidents.

- La région des pertes nulles qui est représentée par un pic très intense appelé pic élastique (ou « zero loss peak ») et contenant tous les événements élastiques et quasi-élastiques c'est-à-dire dont la perte d'énergie associée est inférieure à la résolution énergétique du spectromètre du microscope (2 eV dans notre cas).
- La région des pertes faibles qui s'étend sur un domaine d'environ 100 eV à partir du pic élastique et correspondant aux interactions avec des électrons des couches de valence.
- La région des pertes élevées qui s'étend de 100 à plusieurs milliers d'eV et correspondant aux interactions avec les électrons des couches internes. Les seuils d'ionisation observés sont positionnés à des énergies correspondant aux énergies de

liaison des électrons de cœur de l'échantillon et sont superposés à un fond continu décroissant. Ces seuils présentent dans leur partie décroissante, sur une région qui s'étend jusqu'à 50 eV environ, des structures fines appelées ELNES (Energy Loss Near Edge Structure) qui reflètent la densité d'états inoccupés dépendant fortement de l'environnement de l'atome et du type de liaison chimique

Les analyses EELS ont été réalisées par Sonia Buffière au CREMEM sur le même microscope en transmission. Ce dernier est équipé d'un filtre dans la colonne. Le pic zero loss a été enregistré en 0,2 s. Dans notre étude, les éléments que nous avons voulu analyser par cette technique sont bien entendu : Cu, Li et F mais aussi O afin de vérifier une éventuelle oxydation. Le seuil K de l'oxygène (seuil théorique à 532 eV) a été enregistré en 3 s. Les seuils L3 et L2 du cuivre (seuils théoriques respectivement à 931 et 951 eV) ont été enregistrés en 8 s. Le seuil K du lithium (seuil théorique à 55 eV) a été enregistré en 0,2 s. Le seuil K du fluor (seuil théorique à 685 eV) a été enregistré en 5 s.

Il est possible de réaliser une cartographie chimique, c'est-à-dire de déterminer la répartition spatiale de l'élément sondé sur une zone de l'échantillon par spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Le principe de cette méthode est de collecter et d'enregistrer les spectres EELS sur une gamme de perte d'énergie des électrons bien spécifique et fixée via une fenêtre placée sur la gamme d'énergie d'intérêt. Dans notre cas, les cartographies effectuées pour l'élément Cu ont été réalisées avec le seuil $M_{2,3}$ du cuivre à 74 eV avec un temps d'acquisition de 8 s. Les seuils L3 et L2 ne sont pas utilisés pour les cartographies de Cu car ils sont trop loin en énergie (931 et 951 eV) et par conséquent trop faible. Il faudrait alors augmenter le temps d'acquisition ce qui entraînerait une dérive spatiale de l'échantillon durant la durée d'acquisition. Pour l'élément Li, les cartographies ont été effectuées avec le seuil K (55 eV) avec un temps d'acquisition de 2 s. Les images basées sur les domaines de perte d'énergie pour le cuivre et le lithium ont été extraites de ces spectres. L'extraction du bruit de fond a été réalisée par la méthode des trois fenêtres [Ege] et le seuil brut a été analysé avec le logiciel Digital Micrograph [Gat].

II].C).2 Spectrométrie de photoélectrons X

Principe et appareillage. La spectrométrie de photoélectrons X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique de choix pour l'analyse des surfaces et des degrés d'oxydation. Elle est basée sur l'analyse des photoélectrons émis lors de l'interaction entre un photon incident et le matériau. L'énergie du photoélectron est directement liée à l'énergie de liaison de l'électron dans sa couche orbitale. Elle est donc dépendante de l'élément observé et de son degré d'oxydation. L'analyse XPS est une technique de surface et permet de sonder la matière sur environ 10 nm. Les analyses XPS ont été réalisées au CeCaMA par Christine Labrugère sur un VG Escalab 220i XL.

Préparation des échantillons. Après réalisation du dépôt, les échantillons ont été acheminés via une valise de transfert étanche. Leur temps d'exposition à l'air est donc réduit par rapport aux analyses de microscopie électronique en transmission et il est de l'ordre d'une minute.

III] Cyclage électrochimique

III].A) Montage des piles bouton

Les caractérisations électrochimiques des dépôts ont été réalisées en pile bouton. L'électrolyte liquide utilisé est constitué d'un sel de lithium (LiPF_6 1M) dissout dans un mélange de solvants organiques EC/DMC en proportions volumiques 1/1. Comme le montre la Figure 2-11, la pile bouton est composée de l'électrode positive, d'un textile non tissé en polypropylène (Viledon[®], Freudenberg) servant de réserve d'électrolyte, d'un séparateur microporeux également en polypropylène de type Celgard[®] 2400 (isolant électronique) ayant la propriété d'endiguer la pénétration de dendrites de lithium, de l'électrode négative constituée d'un disque de lithium (grade batterie, Chemetall) de 15 mm de diamètre, d'une cale, d'un ressort et d'un joint polypropylène permettant d'assurer une bonne étanchéité. Le montage de la pile bouton s'effectue en boîte à gants sous argon et à l'aide d'une presse manuelle (Hohsen).

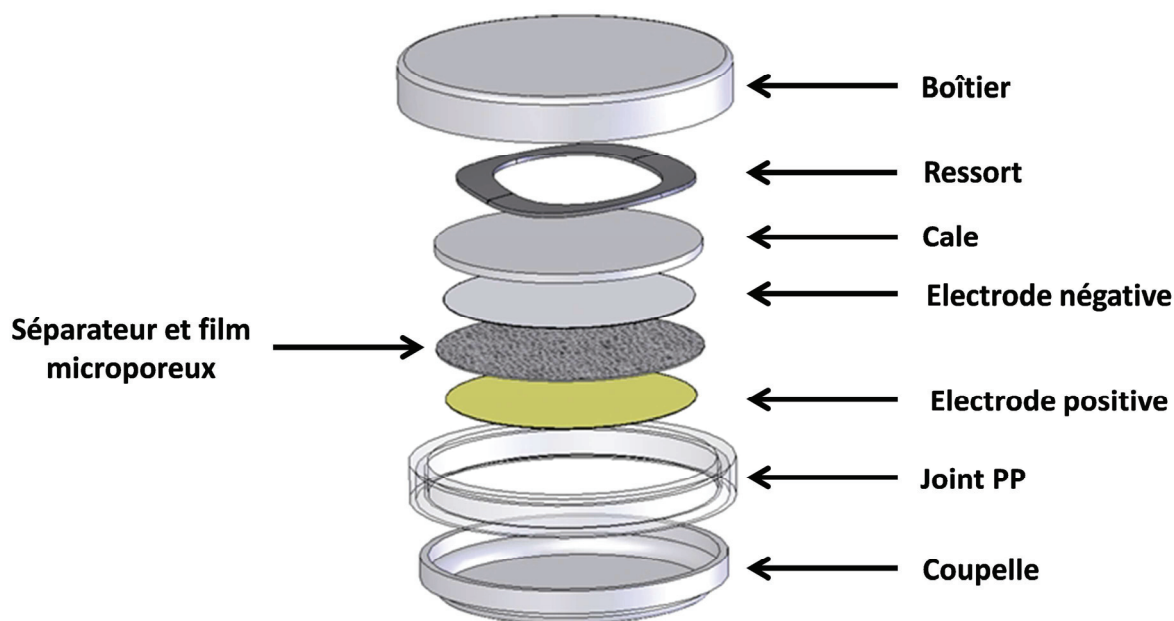


Figure 2-11 : Schéma des divers éléments constituant une pile bouton

III].B) Cyclage galvanostatique

L'évaluation des performances électrochimiques des cellules montées en laboratoire a été effectuée à l'aide d'un système d'enregistrement automatique VMP-MPG (Bio-Logic Science Instruments SAS) piloté par le logiciel EC-Lab. La technique électrochimique qui a été employée dans le cadre de cette étude est le cyclage galvanostatique à limitation de potentiel.

On définit le régime de cyclage C/n comme correspondant à un courant permettant d'échanger la capacité théorique (Q_{th}) obtenue lors de la charge (ou de la décharge) en n heures. Par exemple, un cyclage à $C/50$ signifie que 50 h sont nécessaires pour effectuer la charge (ou la décharge) de la capacité théorique. Au cours de cette étude, des régimes relativement faibles (autour de $C/50$) ont été privilégiés. Ceci est dû au fait que les électrodes étudiées n'ont pas été optimisées, la diffusion en leur sein ne permet donc pas de les faire cycliser à des vitesses plus élevées.

Le cyclage galvanostatique à limitation de potentiel (ou GCPL pour Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) consiste à appliquer un courant constant entre les deux électrodes de la cellule en mesurant le potentiel. En considérant que chaque électron échangé correspond à un ion Li^+ , la quantité de courant échangé peut être directement

reliée à la stœchiométrie de l'électrode testée. Des courbes potentiel-composition pour un régime C/n donné sont alors obtenues. Elles sont appelées courbes galvanostatiques et permettent de mettre en évidence le nombre et la nature des différents processus électrochimiques intervenant au cours des cycles de charge et de décharge. La Figure 2-12 donne un exemple pour une cellule Li//LiCoO₂.

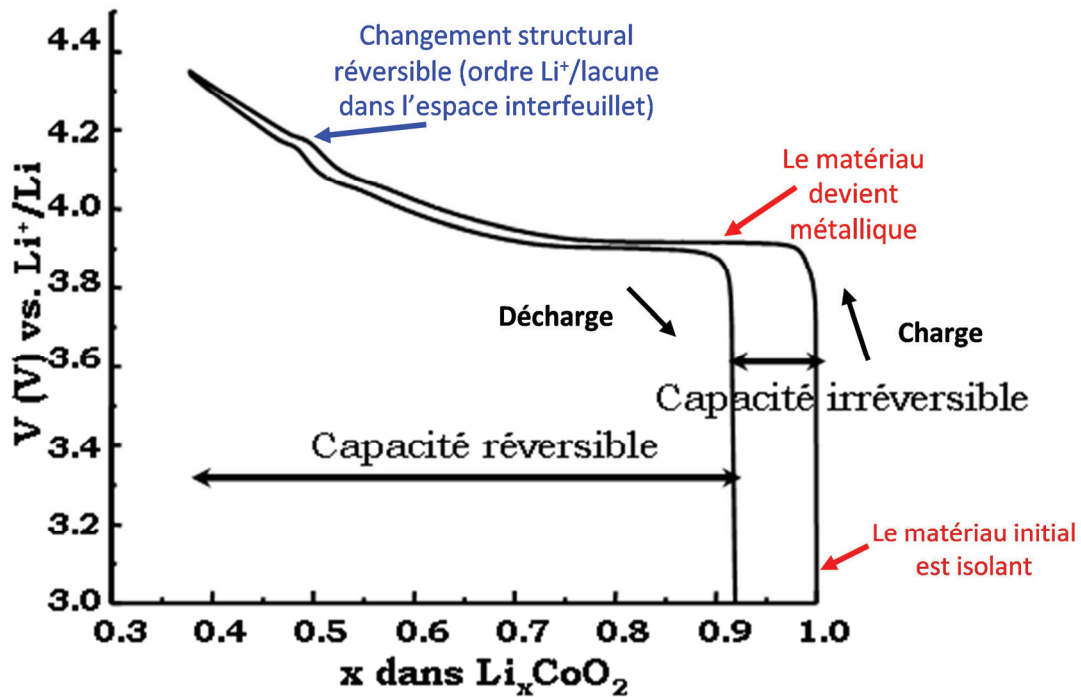


Figure 2-12 : Courbe de cyclage électrochimique d'une cellule Li//LiCoO₂ [communication privée]

L'énergie que peut fournir la batterie par gramme de matériau est égale au produit de sa capacité spécifique massique (en mAh.g⁻¹) par la tension (en V). Graphiquement, l'énergie représente l'aire sous la courbe de cyclage. Les différents phénomènes présentés sur la courbe $V = f(x)$ de la Figure 2-12 ont été mis en évidence en étudiant des compositions clés par diverses techniques de diffractions, microscopies et spectroscopies. Les transitions de phase subies par le matériau actif correspondent aux plateaux de potentiel. Ces transitions de phase peuvent être associées à des modifications structurales mais également à des modifications de propriétés électroniques telles qu'une transition isolant – métal.

Bibliographie du chapitre 2

- [Cabu] Document disponible sur le site www.mdcvacuum.co.uk
- [Cor] A. Cornet, J.P. Deville « Physique et ingénierie des surfaces » *EDP Sciences* **1998**
- [Cui] Y.H. Cui, M.Z. Xue, Y.N. Zhou, S.M. Peng, X.L. Wang, Z.W. Fu « The investigation on electrochemical reaction mechanism of CuF_2 thin film with lithium » *Electrochimica Acta* 2011 56 5 2328
- [Ege] R.F. Egerton « Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2nd edition » *Plenum Press New York* **1996**
- [Esn] C. Esnouf « Caractérisation microstructurale des matériaux Analyse par les rayonnements X et électronique » *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes* **2011**
- [Gat] Site de téléchargement du logiciel Digital Micrograph : <http://www.gatan.com>
- [Gro] W.R. Grove « On the Electro-Chemical Polarity of Gases » *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1852** 142 87
- [Lia1] P. Liao, B.L. MacDonald, R.A. Dunlap, J.R. Dahn « Combinatorially prepared $[\text{LiF}]_{1-x}\text{Fe}_x$ nanocomposites for positive electrode materials in Li-ion batteries » *Chem. Mater.* **2008** 20 454
- [Rob] K. Robbie, J.C. Sit, M. J. Brett « Advanced techniques for glancing angle deposition » *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998** 16 1115

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

I] Couches minces submicroniques : détermination des conditions de préparation des nano-dépôts et caractérisation	86
I].A) Conditions de dépôt.....	87
I].A).1 Couches minces submicroniques de cuivre.....	87
I].A).1.i Détermination de la puissance appliquée à la cible de cuivre.....	87
I].A).1.ii Mesure de la vitesse de dépôt et détermination de la zone d'homogénéité pour le cuivre	90
I].A).1.iii Mesure des flux dans la zone d'homogénéité pour le cuivre	93
I].A).2 Couches minces submicroniques de fluorure de lithium.....	94
I].A).2.i Détermination de la puissance appliquée à la cible de fluorure de lithium	94
I].A).2.ii Mesure de la vitesse de dépôt et détermination de la zone d'homogénéité pour le fluorure de lithium	96
I].A).2.iii Mesure des flux dans la zone d'homogénéité pour le fluorure de lithium.....	98
I].A).3 Conclusion sur les conditions de dépôt.....	100
I].B) Morphologie, structure et texture des couches minces submicroniques.....	100
I].B).1 Couches minces submicroniques de cuivre.....	101
I].B).1.i Analyses des couches minces submicroniques de cuivre en SEM et TEM.....	101
I].B).1.ii Analyses des couches minces submicroniques de cuivre en GIXRD	103
I].B).2 Couches minces submicroniques de fluorure de lithium	106
I].B).2.i Analyses des couches minces submicroniques de fluorure de lithium en microscopie électronique	106
I].B).2.ii Analyses des couches minces submicroniques de fluorure de lithium en XRD	108
I].B).3 Conclusion sur les couches minces submicroniques.....	109

II] Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium	110
II].A) Nano-dépôts de fluorure de lithium	110
II].A).1 Composition des nano-dépôts de fluorure de lithium par EELS	110
II].A).1.i Seuil K du lithium	110
II].A).1.ii Seuil K du fluor	113
II].A).1.iii Seuil K de l'oxygène	115
II].A).2 Mise en évidence de la morphologie 3D des nano-dépôts de fluorure de lithium par AFM.....	116
II].B) Nano-dépôts de cuivre.....	117
II].B).1 Composition des nano-dépôts de cuivre par SAED et EELS	117
II].B).2 Mise en évidence de la morphologie 3D des nano-dépôts de cuivre par AFM et cartographie EELS.....	123
II].B).3 Analyses structurales par HRTEM des nano-dépôts de cuivre.....	125
II].B).4 Analyse qualitative des étapes de croissance des nano-dépôts de cuivre ..	130
 III] Modélisation de la cinétique de croissance des nano-dépôts de cuivre.....	132
III].A) Extraction des données expérimentales	132
III].B) Résolution du modèle	133
III].B).1 Identification des paramètres du modèle	133
III].B).2 Validité du modèle pour nos nano-dépôts de cuivre	135
III].B).3 Comparaison de nos paramètres avec ceux de la littérature	137
III].B).3.i Comparaison avec des dépôts de cuivre.....	137
III].B).3.ii Comparaison avec des dépôts d'or réalisés dans les mêmes conditions	138
III].B).4 Conclusion sur la cinétique de croissance des nano-dépôts de cuivre	139
 Conclusion du chapitre 3	141
Bibliographie du chapitre 3.....	143

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Afin de connaître les paramètres de dépôt les plus appropriés pour synthétiser le composite Cu-LiF avec la nanostructuration voulue, c'est-à-dire un réseau percolant et composés d'îlots de 2-5 nm ainsi qu'un rapport LiF/Cu allant de 2/1 (rapport théorique) à 1/1 (excès de cuivre), l'étude du dépôt de cuivre et de fluorure de lithium a été effectuée séparément dans un premier temps. Cette démarche est obligatoire pour maîtriser la taille des îlots formés et le rapport LiF/Cu de manière reproductible. Pour cela, il est nécessaire de déterminer les paramètres de pulvérisation, en particulier la puissance appliquée à chaque cathode, et aussi de pouvoir contrôler la vitesse et le flux des matériaux déposés.

Dans la première partie de ce chapitre 3 seront d'abord présentés les réglages effectués sur des couches minces submicroniques définies ici comme ayant une épaisseur allant d'une dizaine à quelques centaines de nm. Il s'agira dans un premier temps de déterminer la puissance à appliquer aux cibles de cuivre et de fluorure de lithium. Puis dans un second temps, il s'agira de mesurer la vitesse de dépôt et le flux d'adatoms résultant des paramètres choisis précédemment. Enfin, la taille des grains en fonction de l'épaisseur de ces couches minces submicroniques sera mesurée par SEM et comparée à celle obtenue en XRD via la taille des domaines cohérents de diffraction. Concernant les couches minces submicroniques de cuivre, l'analyse par GIXRD sur des couches allant jusqu'à 12 nm d'épaisseur a pu être effectuée, ce qui est une première dans notre groupe.

Dans la seconde partie de ce chapitre 3, nous montrerons que nous savons préparer et caractériser des nano-dépôts de fluorure de lithium et de cuivre. Un nano-dépôt est défini comme un dépôt composé d'îlots ayant une taille de 5 nm ou moins, étant non couvrants et répartis de façon homogène sur la surface du substrat. Un nano-dépôt de cuivre et de fluorure de lithium constitue donc une alternance au sein d'un composite constitué de N alternance de cuivre et de fluorure de lithium. Dans un premier temps, il s'agira de vérifier la composition de ces nano-dépôts. Ce contrôle a été réalisé par EELS pour les deux matériaux. Pour les nano-dépôts de cuivre, un contrôle supplémentaire par SAED a pu être effectué car ils sont suffisamment cristallisés, contrairement aux nano-dépôts de fluorure de lithium. Ensuite, la morphologie des nano-dépôts a été analysée. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'emploi du terme morphologie se fait à la fois pour caractériser la forme des îlots et la croissance qui en découle (cf chapitre 1, partie III].B)). C'est-à-dire que pour les îlots, on parle de morphologie 3D lorsqu'ils sont de forme sphérique, ou de morphologie 2D

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

lorsqu'ils sont plats. Concernant la croissance, on parle de morphologie de croissance 3D lorsqu'elle s'effectue avec des îlots (2D ou 3D) non couvrants plutôt que sous la forme de couches qui correspond alors à une morphologie de croissance 2D. Pour les deux matériaux, nous avons mis en évidence une morphologie de croissance 3D. La morphologie des îlots a été contrôlée par AFM. Pour le cuivre, des analyses supplémentaires ont pu être effectuées et ont permis de caractériser la morphologie 3D des îlots. Il s'agit de la cartographie EELS couplée à des analyses TEM et HRTEM. L'instabilité du fluorure de lithium sous le faisceau électronique en TEM n'a pas permis l'analyse des nano-dépôts par cette méthode.

Dans la troisième partie de ce chapitre 3, l'étude de la cinétique de croissance du cuivre à l'aide du modèle présenté au chapitre 1 (partie III].C)) sera réalisée. Cette étude est basée sur des données expérimentales, à savoir l'évolution des taux de couverture et de la densité d'îlots en fonction du temps de dépôt qui ont été extraites d'images STEM. La description du traitement d'images pour y parvenir sera tout d'abord décrite. Puis, l'identification des paramètres du modèle sera présentée. Ces paramètres qui permettent de discriminer la morphologie de croissance (2D ou 3D) et de décrire les phénomènes cinétiques à son origine seront discutés.

I] Couches minces submicroniques : détermination des conditions de préparation des nano-dépôts et caractérisation

L'objectif de cette partie est dans un premier temps de déterminer la puissance appliquée aux cathodes de cuivre et de fluorure de lithium permettant d'obtenir des îlots nanométriques typiques d'une alternance. Puis, il s'agira de déterminer, les durées de dépôt nécessaires pour obtenir une taille d'îlots et une quantité de matière souhaitées. Ce travail préliminaire a été réalisé sur des couches minces submicroniques.

I].A) Conditions de dépôt

I].A).1 Couches minces submicroniques de cuivre

I].A).1.i Détermination de la puissance appliquée à la cible de cuivre

Le Tableau 3-1 présente le taux ou rendement de pulvérisation, c'est-à-dire le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident (Ar^+), pour différents éléments. Bien que les conditions de dépôts soient différentes de celles employées dans notre étude pouvant ainsi mener à des valeurs de taux de pulvérisation différentes, le classement reste le même. Nous constatons que l'élément Cu possède un rendement de pulvérisation parmi les plus élevés. Or, s'il s'agit de déposer de très faibles quantités afin d'obtenir des îlots de quelques nanomètres, la puissance appliquée à la cathode de cuivre ne doit pas être trop élevée.

Elément	Taux de pulvérisation
Ag	3,12
Au	2,40
Cu	2,30
C	0,12
Si	0,50
Al	1,05

Tableau 3-1 : Taux de pulvérisation de différents éléments par des ions Ar à 400 eV [Bil]

La Figure 3-1 montre le diffractogramme de rayons X pour des dépôts de cuivre sur verre de même durée (2h) et réalisés à des puissances différentes. A basse puissance dans notre enceinte, nous avons constaté que les dépôts de cuivre sont oxydés. Le cuivre (diffractogramme indexé dans le groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) est indiqué en rouge et le Cu_2O (diffractogramme indexé dans le groupe d'espace $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$) est indiqué en bleu. A 10 W, le dépôt est fortement oxydé, à 20W une trace d'oxydation est toujours visible. A 30 W, il n'y a plus d'oxydation visible en XRD, ce qui sera conforté par la suite sur des dépôts de plus faible épaisseur.

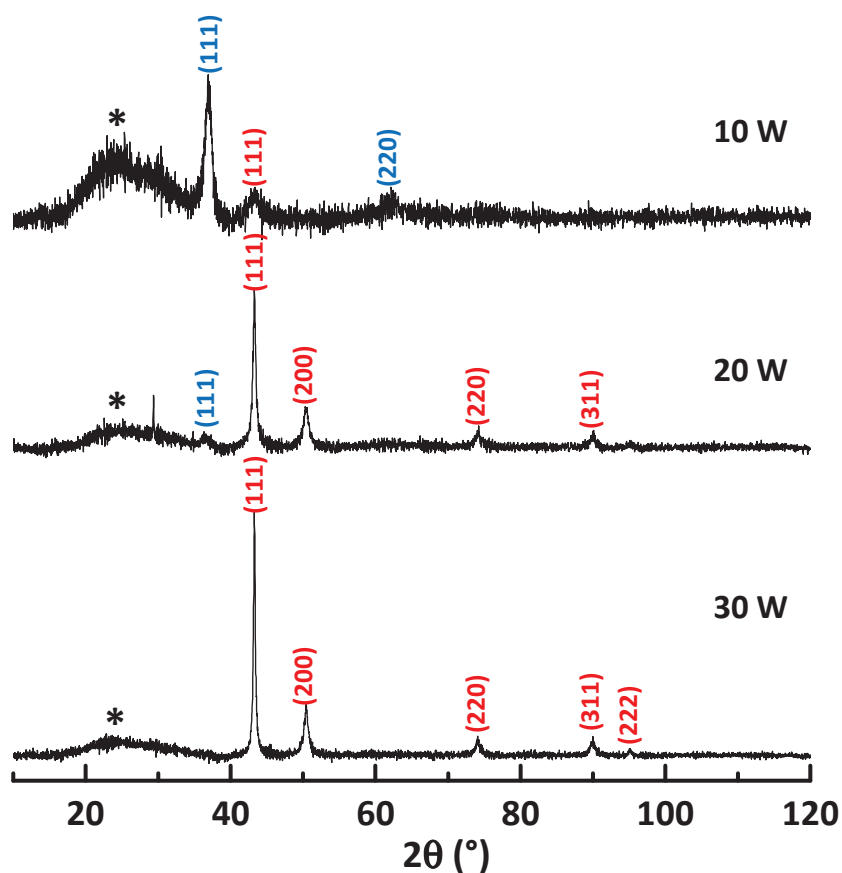


Figure 3-1 : Diffractogrammes de rayons X de couches minces submicroniques de cuivre sur verre réalisées à 10, 20 et 30 W avec une durée de 2 h. Les raies de diffraction du Cu ($Fm\bar{3}m$) sont indiquées en rouge et celles du Cu_2O ($Pn\bar{3}m$) en bleu. La bosse amorphe indiquée par une étoile aux bas angles est associée au substrat de verre.

L'oxydation à basse puissance peut s'expliquer par la présence inévitable d'oxygène résiduel (sous forme de H_2O) dans le réacteur de pulvérisation. Cette présence, due au dégazage des parois de l'enceinte, peut être à l'origine d'une compétition entre un phénomène d'empoisonnement (oxydation) de la surface de la cible et un phénomène d'érosion (pulvérisation) de cette dernière. Elle dépend de la pression partielle d'eau. Aux plus faibles pressions partielles, le phénomène d'érosion est privilégié. Cependant, cette pression partielle résiduelle peut difficilement être contrôlée et si elle est suffisante pour que l'oxydation plutôt que la pulvérisation de la cible soit prépondérante, alors la cible de cuivre peut être en partie oxydée pendant le dépôt. L'augmentation de la puissance RF

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

permet, par une augmentation de l'énergie cinétique des ions Ar^+ , d'accentuer le phénomène de pulvérisation.

Même si il n'y a plus d'oxyde détecté en XRD à 30 W, nous avons décidé d'utiliser une puissance de 40 W par mesure de sécurité. Le diffractogramme de rayons X obtenu pour un dépôt de à 40 W est présentée à la Figure 3-2 et confirme qu'il n'y a pas d'oxyde détecté par cette méthode à cette puissance. Le substrat utilisé sur la Figure 3-2 est le silicium monocristallin orienté selon $\langle 100 \rangle$ présenté au chapitre précédent. Les raies relatives au substrat sont indiquées par une étoile. Tous les dépôts de cuivre présentés dans la suite ont été réalisés à 40 W.

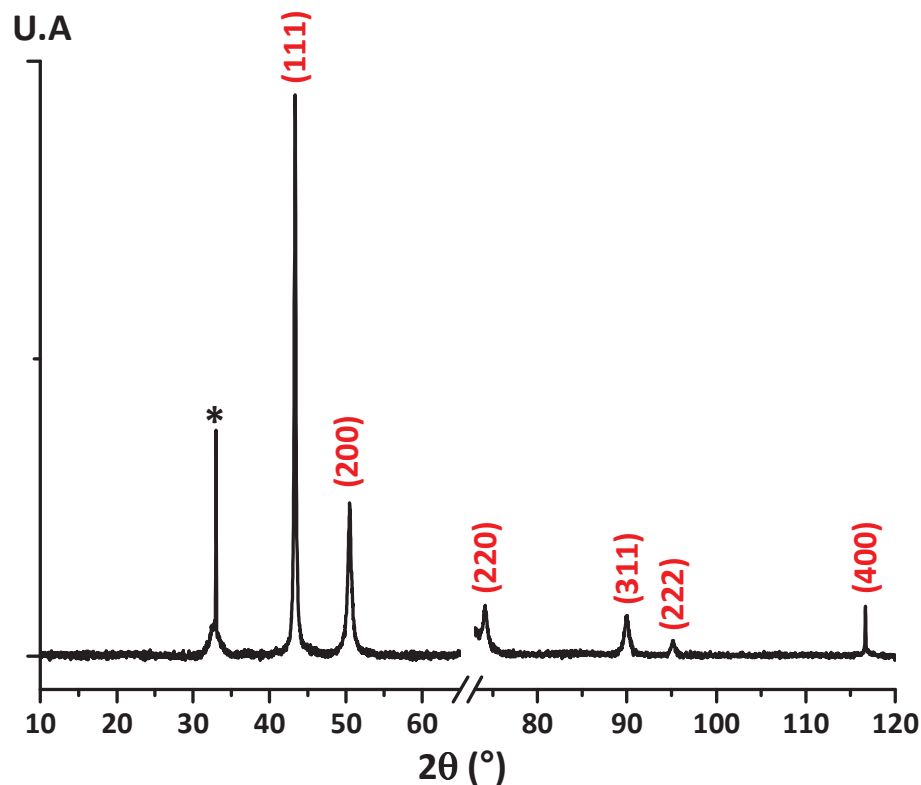


Figure 3-2 : Diffractogramme de rayons X d'une couche mince submicronique de Cu ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) 40 W - 1 h – 1440 nm sur Si (100). Le pic indiqué par une étoile est relatif au substrat de silicium

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

1].A).1.ii Mesure de la vitesse de dépôt et détermination de la zone d'homogénéité pour le cuivre

La zone d'homogénéité sur le substrat doit être suffisamment grande pour que l'on puisse y prélever un échantillon de taille adaptée à l'analyse visée. Si certaines analyses telles que le SEM, le TEM ou encore l'AFM nécessitent des surfaces d'échantillon de quelques mm^2 , d'autres comme les tests électrochimiques nécessitent des surfaces plus importantes (supérieures à 2 cm^2). La détermination de cette zone a été effectuée par mesure de l'épaisseur (à l'aide d'un profilomètre mécanique) en différents endroits (tous les 0,5 cm en x et en y) et en utilisant des lames de verres comme substrat. La cartographie obtenue pour une couche mince de cuivre sur verre de 120 nm d'épaisseur (5 min) est montrée à la Figure 3-3. Elle a permis de déterminer la zone d'homogénéité maximale pour le cuivre. Le critère d'homogénéité retenu est un rapport e/e_{max} de 80%, c'est-à-dire que pour chaque dépôt, l'écart entre l'épaisseur maximale et minimale est au maximum de 20%. La légende colorée donnée à droite de la Figure 3-3 indique cette épaisseur normalisée. Dans le cas du cuivre, on peut délimiter une zone d'homogénéité pour $-2,0 \leq x \leq 2,0$ et $-1,0 \leq y \leq 2,0$.

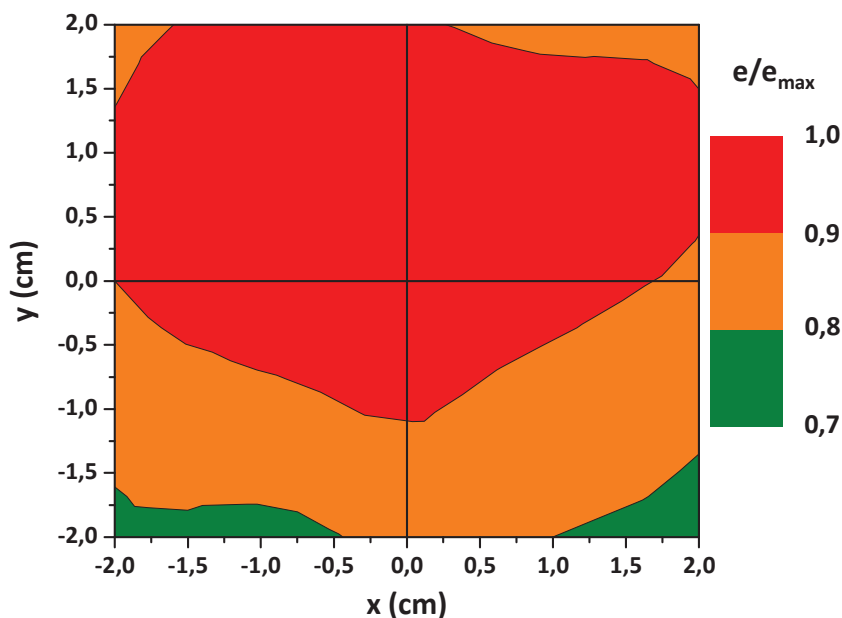


Figure 3-3 : Cartographie en épaisseur pour une couche mince submicronique de cuivre 40 W - 5 min – 120 nm sur verre

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Le centre de cette zone n'est pas la projection du centre de la cible en (0 ; 0) mais est légèrement décalé vers les ordonnées positives en (0 ; 1). Cet écart est probablement dû à la présence d'une pièce métallique imposante (le système de chauffage du substrat) située derrière les cathodes et pouvant perturber le magnétron.

En plus de définir une zone d'homogénéité sur le porte-substrat, les mesures d'épaisseur ont bien entendu aussi permis de déterminer la vitesse de dépôt pour le cuivre dans les conditions définies (zone d'homogénéité, puissance, pression de travail, distance cible-substrat). La Figure 3-4 donne l'évolution de l'épaisseur (e en nm) pour des temps de dépôts ($t_{\text{dépôt}}$ en s) de 5, 10 et 15 min. La valeur de la vitesse a été calculée par extrapolation linéaire (en tenant compte de l'épaisseur à $t_{\text{dépôt}} = 0$) est reportée dans le Tableau 3-2.

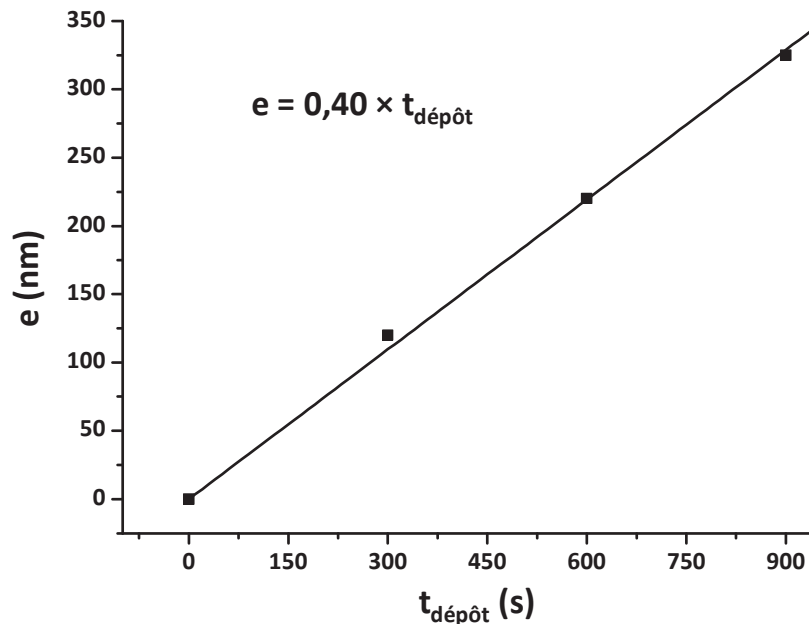


Figure 3-4 : Evolution de l'épaisseur des dépôts de cuivre réalisés à 40 W sur substrat de verre en fonction du temps de dépôt

Matériau	Puissance	$v_{\text{dépôt}}$ dans la zone d'homogénéité du cuivre : $-2,0 \leq x \leq 2,0$ et $-2,0 \leq y \leq 2,0$
Cuivre	40 W	$0,40 \text{ nm.s}^{-1}$ 24 nm.min^{-1}

Tableau 3-2 : Vitesse de dépôt dans la zone d'homogénéité pour le cuivre déposé à 40 W

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Il est important de noter que cette vitesse est obtenue par extrapolation de mesures expérimentales d'épaisseurs comprises entre 120 et 325 nm et pour des dépôts couvrants. C'est-à-dire qu'à partir de l'épaisseur où les dépôts deviennent couvrants, notée e_{limite} sur la Figure 3-5, l'évolution de l'épaisseur est linéaire et nous considérons que les dépôts ont une forme parallélépipédique. Or, nous avons vu dans le chapitre 1 (cf partie III)] que lorsque le dépôt n'est pas encore couvrant, les atomes se regroupent en îlots soit 2D ou soient 3D. En considérant des îlots 2D, l'évolution de l'épaisseur de la couche, plus précisément de la taille des îlots e_{2D} (cf Figure 3-6) sera : $e_{2D} = v_{\text{dépôt}} \times t_{\text{dépôt}}$ où $v_{\text{dépôt}} = 0,40 \text{ nm.s}^{-1}$. En revanche, si la morphologie de croissance est 3D telle qu'on le souhaite, on aura : $e_{3D} > v_{\text{dépôt}} \times t_{\text{dépôt}}$. Nous montrerons que c'est bien le cas pour les dépôts de cuivre dans la partie II].B).2.

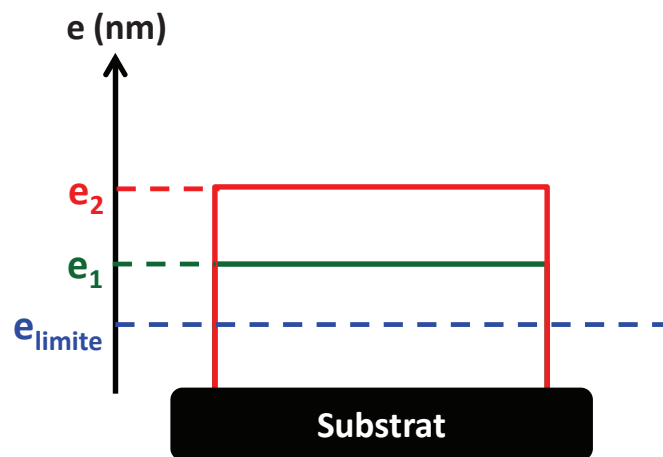


Figure 3-5 : Représentation de la morphologie du dépôt pour des épaisseurs $e_2 > e_1 > e_{\text{limite}}$.

La valeur e_{limite} est l'épaisseur à laquelle le dépôt devient couvrant

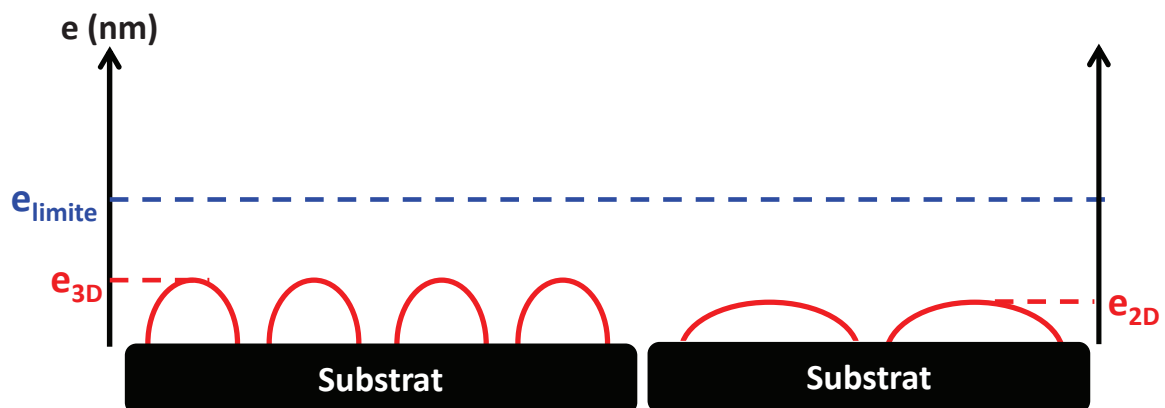


Figure 3-6 : Représentation de la morphologie du dépôt pour des épaisseurs inférieures à

e_{limite}

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

1).A).1.iii Mesure des flux dans la zone d'homogénéité pour le cuivre

Le Tableau 3-3 et le Tableau 3-4 présentent les flux obtenus pour des dépôts de cuivre de 60, 85 et 300 s respectivement par ICP-OES et pesées à la balance micrométrique. L'incertitude sur le temps de dépôt n'a pas été considérée car les durées de dépôt utilisées sont suffisamment importantes.

Temps de dépôt/Epaisseur	t= 60 s 24 nm	t = 85 s 34 nm	t = 300 s 120 nm	Moyenne
Flux massique (g.s ⁻¹ .cm ⁻²)	(2,69 ± 0,01).10 ⁻⁷	(2,53 ± 0,01).10 ⁻⁷	(2,91 ± 0,01).10 ⁻⁷	(2,71 ± 0,01).10 ⁻⁷
Flux molaire (mol.s ⁻¹ .cm ⁻²)	(4,23 ± 0,02).10 ⁻⁹	(3,98 ± 0,02).10 ⁻⁹	(4,60 ± 0,02).10 ⁻⁹	(4,27 ± 0,02).10 ⁻⁹
Flux d'adatomes (s ⁻¹ .cm ⁻²)	(2,55 ± 0,01).10 ¹⁵	(2,40 ± 0,01).10 ¹⁵	(2,76 ± 0,01).10 ¹⁵	(2,57 ± 0,01).10 ¹⁵

Tableau 3-3 : Flux de cuivre à 40 W mesurés par ICP-OES sur substrat d'aluminium dans la zone d'homogénéité pour des temps de dépôt de 60, 85 et 300 s

Temps de dépôt/Epaisseur	t= 60 s 24 nm	t = 85 s 34 nm	t = 300 s 120 nm	Moyenne
Flux massique (g.s ⁻¹ .cm ⁻²)	(2,8 ± 0,1).10 ⁻⁷	(2,6 ± 0,1).10 ⁻⁷	(3,2 ± 0,1).10 ⁻⁷	(2,8 ± 0,1).10 ⁻⁷
Flux molaire (mol.s ⁻¹ .cm ⁻²)	(4,3 ± 0,2).10 ⁻⁹	(4,1 ± 0,2).10 ⁻⁹	(5,0 ± 0,2).10 ⁻⁹	(4,5 ± 0,2).10 ⁻⁹
Flux d'adatomes (s ⁻¹ .cm ⁻²)	(2,6 ± 0,1).10 ¹⁵	(2,5 ± 0,1).10 ¹⁵	(3,0 ± 0,1).10 ¹⁵	(2,7 ± 0,1).10 ¹⁵

Tableau 3-4 : Flux de cuivre à 40 W mesurés par pesées à la balance micrométrique sur substrat d'aluminium dans la zone d'homogénéité pour des temps de dépôt de 120, 300 et 600 s

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Les deux techniques montrent un bon accord. Cependant par la suite, en raison de la plus grande précision de l'ICP-OES, la valeur du flux utilisée sera la moyenne des mesures effectuées par cette méthode. En ICP-OES, l'écart relatif entre les plus grandes valeurs des flux, mesurées à $t = 300$ s et les plus faibles, mesurées à $t = 85$ s est de 15 %.

Afin de voir si la vitesse et le flux obtenus sont cohérents, le calcul de la masse volumique ρ (en g.cm^{-3}) a été effectué pour une surface de substrat S égale 1 cm^2 dans la zone d'homogénéité et en considérant les dépôts parallélépipédiques comme sur la Figure 3-5 : $\rho = \frac{F_m}{v_{\text{dépôt}} \times S}$ où F_m est le flux massique et $v_{\text{dépôt}}$ la vitesse de dépôt. La masse volumique expérimentale dans la zone d'homogénéité est inférieure à la valeur théorique et les dépôts de cuivre ont une compacité de 76 % (cf Tableau 3-5). Ceci est attendu car les couches minces sont en général moins denses que le matériau massif.

Matériau	Masse volumique théorique	Masse volumique apparente	Compacité
Cu	$8,96 \text{ g.cm}^{-3}$	$6,8 \text{ g.cm}^{-3}$	76 %

Tableau 3-5 : Comparaison de la densité théorique avec celle obtenue expérimentalement pour le cuivre

I].A).2 Couches minces submicroniques de fluorure de lithium

I].A).2.i Détermination de la puissance appliquée à la cible de fluorure de lithium

L'influence de la température de dépôt ou de recuit pour des couches minces de fluorure de lithium (sur substrat de silicium) a été étudiée par Golek et ses collaborateurs [Gol]. Ils ont constaté que, plus la température de dépôt (ou de recuit après dépôt) augmentait, plus la formation d'îlots 3D étaient favorisée. Cela signifie donc que plus l'apport d'énergie aux molécules de LiF (pendant ou après le dépôt) est important, plus les couches minces de fluorure de lithium ont tendance à adopter une morphologie 3D. Sur la base de ces observations, les dépôts de fluorure de lithium ont été effectués avec l'énergie la plus élevée possible. Cette énergie a été contrôlée non pas par la température mais par la puissance appliquée à la cathode de fluorure de lithium.

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Dans un premier temps, afin de ne pas chauffer trop intensément la cathode de fluorure de lithium (l'échauffement de la cathode est plus prononcé pour des cibles constituées de matériaux isolants), la puissance initiale utilisée était de 20 W. Cependant, la vitesse de dépôt à cette puissance n'est pas satisfaisante car trop faible (de l'ordre de 10^{-2} nm.s⁻¹). La puissance a donc été augmentée jusqu'à 70 W et bien qu'un échauffement plus important ait été constaté, cette puissance s'est avérée être le meilleur compromis entre l'échauffement de la cible et la vitesse de dépôt. La Figure 3-7 montre les diffractogrammes obtenus à différentes puissances de dépôt pour le fluorure de lithium (dont la structure est décrite dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). Le temps de dépôt de 10 h choisi à 20 et 50 W est nécessaire pour obtenir un signal suffisant. En revanche, pour 70 W, ce temps serait trop important et la cible de fluorure de lithium chaufferait trop intensément.

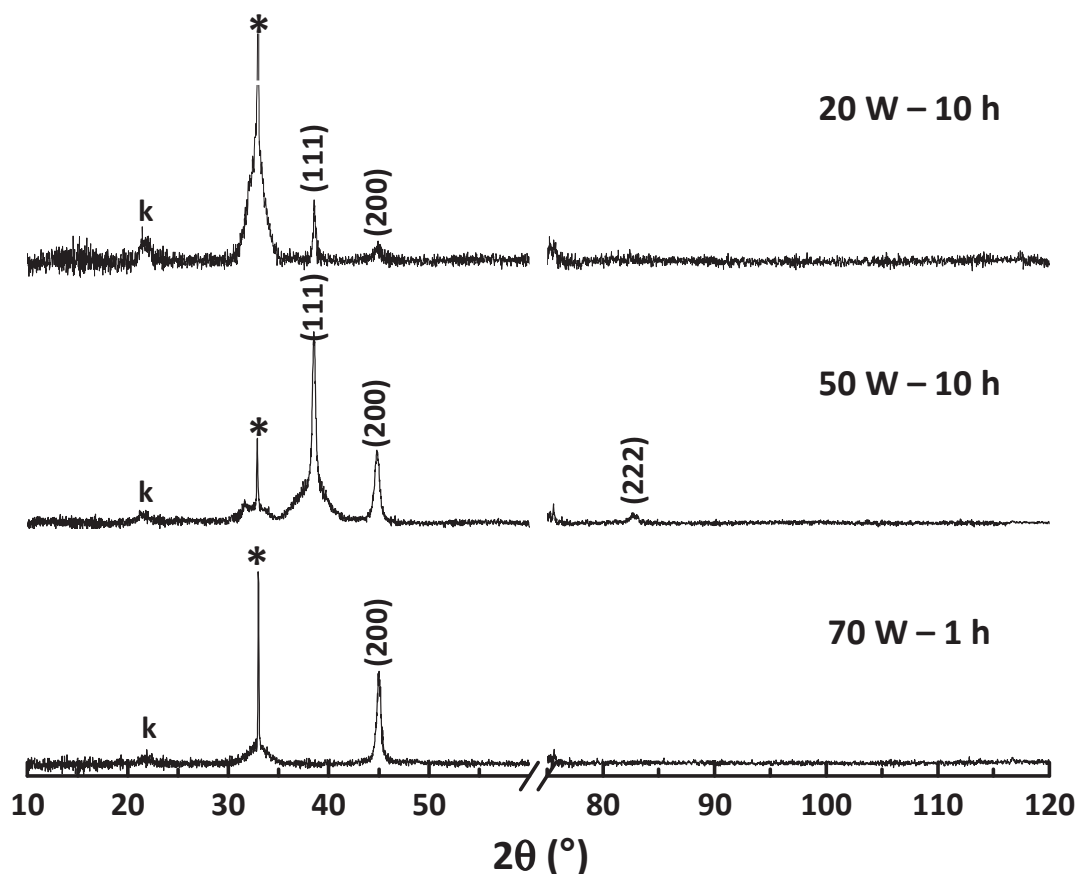


Figure 3-7 : Diffractogramme des rayons X de couches minces submicroniques de LiF ($Fm\bar{3}m$) déposées sur substrat de silicium à 20 W – 10 h, 50 W – 10 h et 70 W - 1 h. Les pics indiqués par une étoile sont relatifs au substrat de silicium. Le signal observé vers 22,5° est attribué au kapton (k)

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Contrairement au cuivre, aucune oxydation n'a été constatée. A noter que l'augmentation de l'énergie apportée augmente aussi la cristallinité des couches minces de fluorure de lithium et favorise l'orientation préférentielle le long de la direction $\langle 100 \rangle$. Lorsque l'énergie apportée à la couche mince de fluorure de lithium est suffisamment faible, l'orientation des cristallites se déposant sur le substrat est aléatoire. Puis, lorsque l'énergie apportée augmente (par augmentation de la température du substrat, de l'énergie apportée à la cible, de la température d'évaporation etc...), une orientation préférentielle est observée selon la direction perpendiculaire aux plans (200). Dans notre cas, l'apport d'énergie devient suffisant lorsque la puissance appliquée à la cathode devient supérieure à 50 W. Cette transition énergétique a été observée dans la littérature pour différentes méthodes de synthèse comme la PLD [Per-Hen] et l'évaporation [Coe]. Le plan (200) ayant la plus faible énergie de surface, les couches croissent le long de cette direction cristallographique une fois que l'énergie est suffisamment élevée pour permettre aux atomes de se déplacer à la surface [Coe].

1].A).2.ii Mesure de la vitesse de dépôt et détermination de la zone d'homogénéité pour le fluorure de lithium

La cartographie en épaisseur effectuée pour les couches minces submicroniques de fluorure de lithium (cf Figure 3-8) a révélé une zone d'homogénéité de dimension plus faible que celle du cuivre (cf Figure 3-3) mais tout de même satisfaisante. En effet, l'étendue de la zone d'homogénéité obtenue est plus petite en raison du plus faible cône de pulvérisation du fluorure de lithium due à la légèreté de LiF [Bil]. Cependant, elle coïncide bien avec celle du cuivre. La zone d'homogénéité commune qui a été définie à partir des mesures d'épaisseur pour le cuivre et le fluorure de lithium est donc : $-1,0 \leq x \leq +1,0$ et $0,0 \leq y \leq 2,0$. Par la suite, tous les échantillons seront prélevés dans cette zone.

L'évolution de l'épaisseur du fluorure de lithium dans la zone d'homogénéité en fonction du temps de dépôt pour des temps de 1, 2 et 3 h est donnée à la Figure 3-9. La valeur de la vitesse a été calculée par extrapolation linéaire (en tenant compte de l'épaisseur à $t_{\text{dépôt}} = 0$) est reportée dans le Tableau 3-6. Elle est 12 fois plus faible que celle du cuivre alors que la puissance de la cathode de fluorure de lithium est quasiment 2 fois plus élevée.

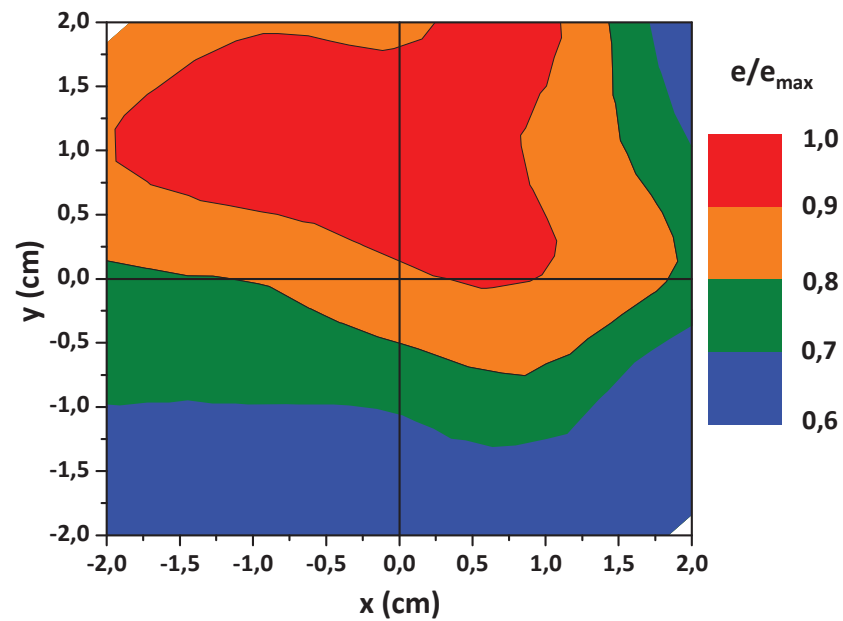


Figure 3-8 : Cartographie en épaisseur pour un dépôt de fluorure de lithium 70 W - 60 min – 120 nm sur substrat de verre

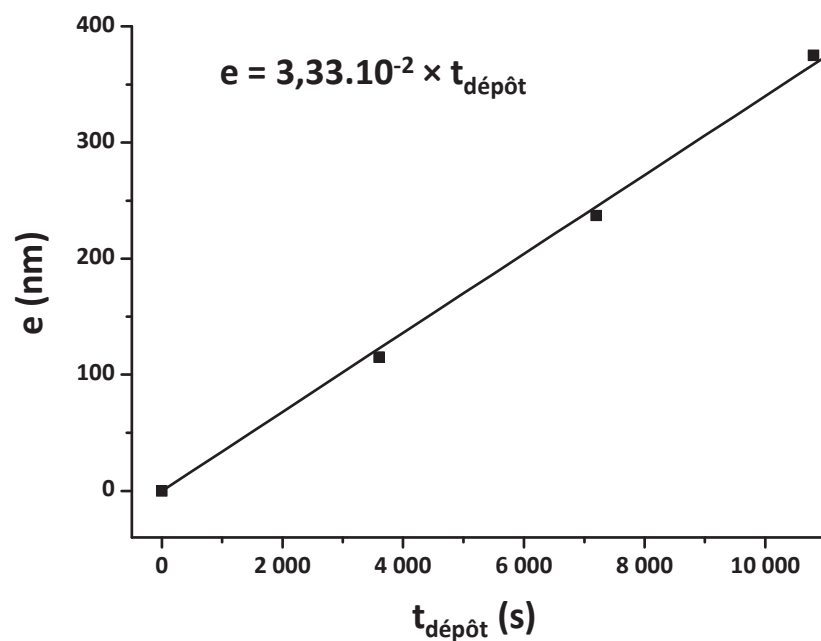


Figure 3-9 : Evolution de l'épaisseur des dépôts de fluorure de lithium réalisés à 70 W sur substrat de verre en fonction du temps de dépôt

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Matériau	Puissance	$v_{\text{dépôt}}$ dans la zone d'homogénéité du fluorure de lithium : $-1,0 \leq x \leq 1,0$ et $-2,0 \leq y \leq 2,0$
LiF	70 W	$3,33.10^{-2} \text{ nm.s}^{-1}$ $2,0 \text{ nm.min}^{-1}$

Tableau 3-6 : Vitesse de dépôt dans la zone d'homogénéité pour le fluorure de lithium déposé à 70 W

De manière analogue à l'évolution de la taille des îlots de cuivre pour un temps de dépôt tel que la couche est non couvrante, l'évolution de la taille des îlots e_{2D} sera : $e_{2D} = v_{\text{dépôt}} \times t_{\text{dépôt}}$ où $v_{\text{dépôt}} = 3,33.10^{-2} \text{ nm.s}^{-1}$. En revanche, si la morphologie de croissance est 3D, $e_{3D} > v_{\text{dépôt}} \times t_{\text{dépôt}}$. Nous montrerons dans la partie II].A).2 que c'est bien le cas pour les dépôts de fluorure de lithium.

II].A).2.iii Mesure des flux dans la zone d'homogénéité pour le fluorure de lithium

La mesure des flux du fluorure de lithium par ICP-OES a été réalisée à trois temps de dépôt différents : 50, 60 et 180 min (cf Tableau 3-7). Concernant les mesures par pesées à la balance micrométrique, les temps de dépôt utilisés sont de 60 et 80 min (cf Tableau 3-8).

Temps de dépôt/Epaisseur	t = 50 min 100 nm	t = 60 min 120 nm	t = 180 min 360 nm	Moyenne
Flux massique ($\text{g.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)	$(6,70 \pm 0,03).10^{-9}$	$(5,76 \pm 0,01).10^{-9}$	$(6,30 \pm 0,04).10^{-9}$	$(6,25 \pm 0,03).10^{-9}$
Flux molaire ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)	$(2,58 \pm 0,01).10^{-10}$	$(2,22 \pm 0,01).10^{-10}$	$(2,43 \pm 0,01).10^{-10}$	$(2,41 \pm 0,01).10^{-10}$
Flux d'adatoms ($\text{s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)	$(1,56 \pm 0,01).10^{14}$	$(1,34 \pm 0,01).10^{14}$	$(1,46 \pm 0,01).10^{14}$	$(1,45 \pm 0,01).10^{14}$

Tableau 3-7 : Flux de fluorure de lithium mesurés par ICP-OES dans la zone d'homogénéité pour des temps de dépôt de 50, 60 et 180 min

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Temps de dépôt/Épaisseur	t = 60 min 120 nm	t = 80 min 360 nm	Moyenne
Flux massique (g.s ⁻¹ .cm ⁻²)	(5,8 ± 0,3).10 ⁻⁹	(6,1 ± 0,3).10 ⁻⁹	(5,9 ± 0,3).10 ⁻⁹
Flux molaire (mol.s ⁻¹ .cm ⁻²)	(2,2 ± 0,1).10 ⁻¹⁰	(2,3 ± 0,1).10 ⁻¹⁰	(2,3 ± 0,2).10 ⁻¹⁰
Flux d'adatoms (s ⁻¹ .cm ⁻²)	(1,4 ± 0,1).10 ¹⁴	(1,4 ± 0,1).10 ¹⁴	(1,4 ± 0,1).10 ¹⁴

Tableau 3-8 : Flux de fluorure de lithium à 70 W mesurés par pesées à la balance micrométrique sur substrat d'aluminium dans la zone d'homogénéité pour des temps de dépôt de 60 et 80 min

Bien que montrant un moins bon accord que pour le cuivre, la comparaison des deux techniques est satisfaisante pour le fluorure de lithium. Pour l'ICP-OES, l'écart relatif entre les plus grandes valeurs, mesurées à t = 180 min et les plus petites, mesurées à t = 60 min, est de 16 % ce qui est très proche des 15 % obtenus pour le cuivre.

Comme attendu par les mesures de vitesse, les flux mesurés pour le fluorure de lithium sont beaucoup plus faibles que ceux du cuivre. La masse volumique calculée dans la zone d'homogénéité du fluorure de lithium est indiquée dans le Tableau 3-9. La compacité est de 72 % ce qui est très proche de celle des dépôts de cuivre qui est de 76 %.

Matériau	Masse volumique théorique	Masse volumique apparente	Compacité
LiF	2,64 g.cm ⁻³	1,9 g.cm ⁻³	72 %

Tableau 3-9 : Comparaison de la densité théorique avec celle obtenue expérimentalement

I].A).3 Conclusion sur les conditions de dépôt

L'étude préliminaire effectuée sur des couches minces submicroniques a donc permis de déterminer les paramètres de dépôt ainsi que les vitesses de dépôt et les flux qui en découlent pour le cuivre et le fluorure de lithium. Les paramètres fixés sont la distance cible-substrat (7 cm) et la pression de travail d'argon (10^{-2} mbar). Nous avons établi pour chaque matériau la puissance à appliquer à la cathode. Elle est de 40 W pour le cuivre et de 70 W pour le fluorure de lithium. Les vitesses mesurées avec ces paramètres sont de $0,40 \text{ nm.s}^{-1}$ pour le cuivre et de $3,33.10^{-2} \text{ nm.s}^{-1}$ pour le fluorure de lithium. Par conséquent, les temps pour obtenir des îlots de taille inférieure ou égale à 5 nm sont respectivement de quelques secondes pour le cuivre et de 150 s pour le fluorure de lithium.

I].B) Morphologie, structure et texture des couches minces submicroniques

L'objectif de cette partie est de caractériser la morphologie des couches minces submicroniques qui ont été préparées dans les conditions définies à la partie précédente. Pour cela, trois techniques seront utilisées : le SEM, le TEM et la XRD. Etant donné l'épaisseur de ces couches, comprise entre 12 nm et $1,4 \mu\text{m}$, les dépôts étudiés dans cette partie sont couvrants. La formation de nano-îlots isolés n'est donc pas attendue. Néanmoins, il est important d'évaluer la taille des grains en SEM et en TEM ou celle des domaines diffractant en XRD, qui peut donner des indications sur ce qu'il est possible d'attendre pour des nano-dépôts.

Pour des raisons d'ordre pratique, les analyses en microscopie électronique et par diffraction ont été effectuées sur deux substrats différents (cf chapitre 2). Les analyses en SEM et TEM des couches minces submicroniques ont été faites en utilisant comme substrat un feuillard d'aluminium. Pour les analyses XRD et GIXRD, le substrat utilisé est du silicium monocristallin. En toute rigueur, il faudrait comparer des couches minces déposées dans les mêmes conditions et sur un même substrat. Cependant dans notre cas, comme nous allons le voir dans cette partie, ce sont les conditions de dépôt qui influencent principalement la morphologie.

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Pour chaque dépôt, l'observation de la surface et, lorsque c'est possible, de la section seront réalisées en SEM. Puis l'analyse en TEM de la tranche d'une couche sera réalisée. Cette analyse TEM a été effectuée après un amincissement ionique des échantillons. Enfin, la détermination de la taille des domaines cohérents de diffraction à partir de la GIXRD pour le cuivre et de la XRD pour le fluorure de lithium sera présentée.

I].B).1 Couches minces submicroniques de cuivre

I].B).1.i Analyses des couches minces submicroniques de cuivre en SEM et TEM

L'analyse en SEM d'une couche mince de cuivre dont le temps de dépôt est de 3600 s a révélé une structure colonnaire (cf Figure 3-10) caractéristique des dépôts métalliques en couches minces [Don]. L'épaisseur mesurée est conforme avec celle attendue qui est de $1,4 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Les colonnes sont formées par des particules de l'ordre de 30 à 60 nm. La largeur des colonnes est de l'ordre de 100 nm et certaines colonnes sont séparées par un sillon de 5 à 10 nm.

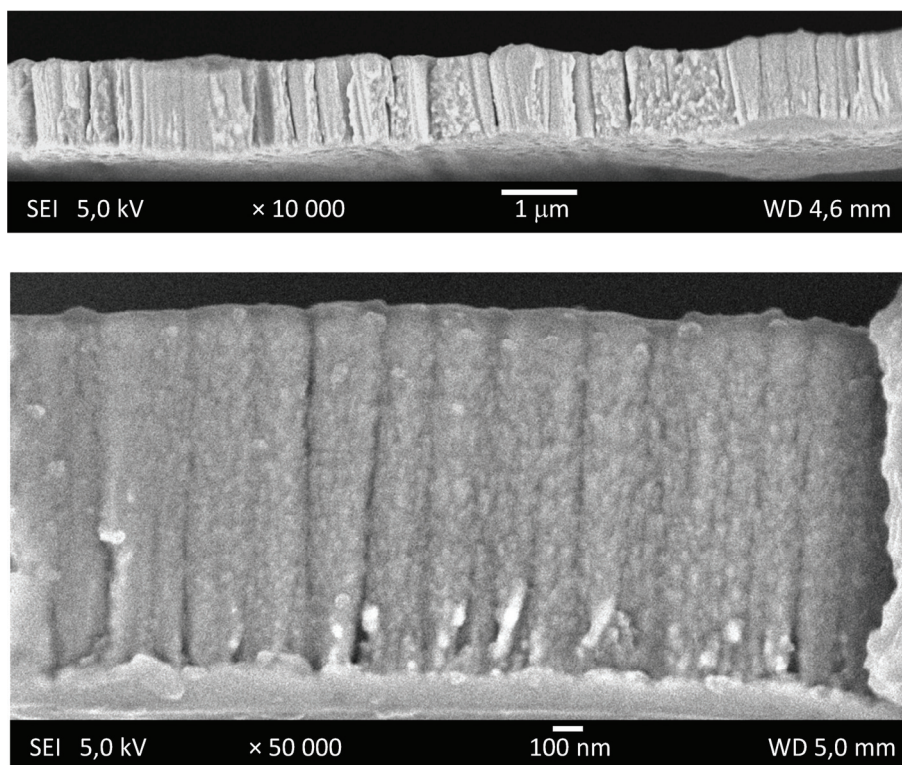


Figure 3-10 : Images SEM en section d'une couche mince submicronique de cuivre 40 W – 3600 s ($1,4 \mu\text{m}$) sur feuillard d'aluminium

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Pour accéder à plus d'informations et notamment la taille des particules de cuivre dans les colonnes, l'analyse TEM en section d'une couche mince préparée dans les mêmes conditions a été réalisée. L'échantillon a été enrobé en résine puis a subi une abrasion aux ions Ar^+ (cf chapitre 2). La Figure 3-11 a) montre que les images TEM obtenues confirment la présence des colonnes observées précédemment séparées par des sillons. La taille des cristallites à l'intérieur des colonnes est comprise entre 20 et 50 nm (cf Figure 3-11 b)) ce qui correspond bien aux tailles observées en SEM.

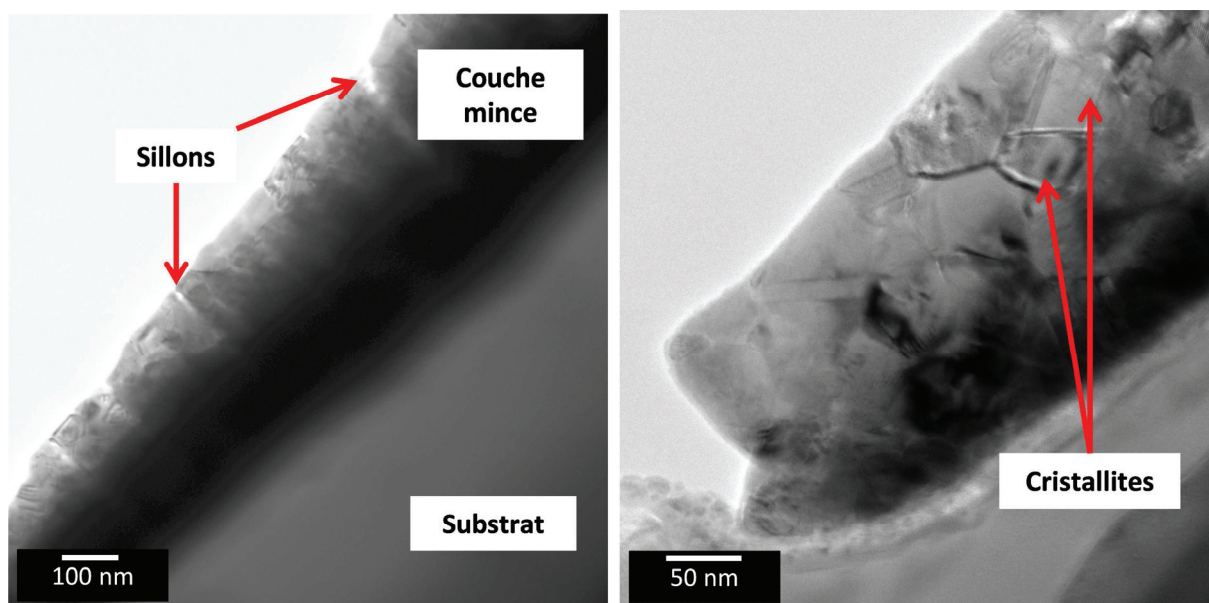


Figure 3-11 : Images TEM en section d'une couche mince submicronique de cuivre 40 W – 3600 s (1,44 μm) sur feuillard d'aluminium

Concernant la morphologie de surface, les analyses ont été effectuées en SEM pour des couches minces obtenues après des temps de dépôt de 30 à 1800 s soit de 12 à 720 nm d'épaisseur (cf Figure 3-12). Les îlots présents sur les couches minces de 30 et 60 s ont des tailles similaires et mesurent entre 30 nm environ pour les plus gros à 15 nm ou moins pour les plus petits. Pour le dépôt de 1800 s, les sillons observés à la surface sont de même ordre de grandeur que ceux observés en section pour un dépôt deux fois plus épais, à savoir compris entre 5 et 10 nm. Le sommet des colonnes est constitué d'îlots ayant une taille de 5 à 15 nm.

Il est intéressant de constater que sur une gamme de 12 nm à 1,4 μm d'épaisseur, quelle que soit l'étape de la croissance, le dépôt est constitué de particules de 5 à 30 nm.

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Ceci indique que les atomes de cuivre arrivant à la surface ont tendance à se regrouper en îlots plutôt qu'à s'étaler pour former une couche et que par conséquent la croissance du cuivre dans nos conditions est a priori 3D.

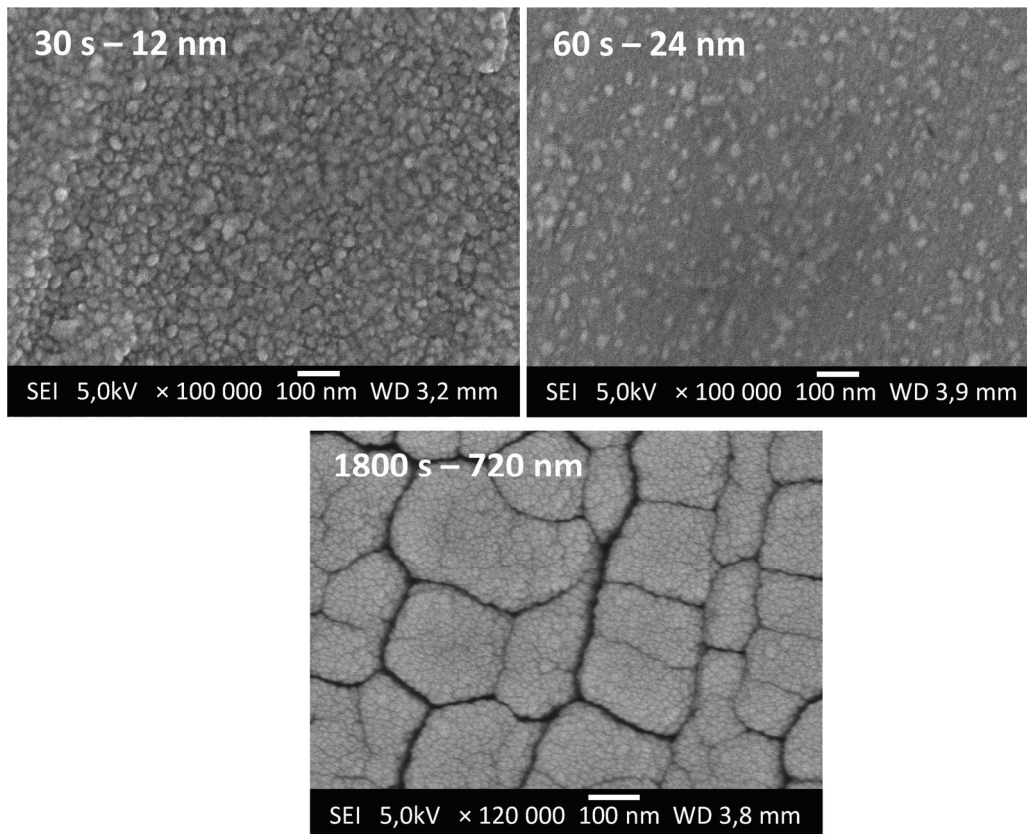


Figure 3-12 : Images SEM de la surface d'une couche mince submicronique de cuivre 40 W sur substrat d'aluminium pour un temps de dépôt de 30 s (12 nm), 60 s (24 nm) et 1800 s (720 nm)

IJ.B).1.ii Analyses des couches minces submicroniques de cuivre en GIXRD

L'analyse GIXRD des couches submicroniques de cuivre a été réalisée pour des temps de dépôt de 30, 60, 150, 300 et 1800 s (cf Figure 3-13). En incidence rasante, le signal du substrat de silicium est composé d'un voire de deux pics non visibles en incidence normale. De plus, l'augmentation de l'angle d'incidence de 0,4 à 1° décale le signal vers les bas angles. L'angle d'incidence a été choisi afin d'obtenir un maximum de signal pour chaque temps de dépôt. Pour les quatre premiers temps de dépôt, l'incidence est de 0,4° ; pour le dépôt à 1800 s, il est de 1°. Le premier pic du silicium à $51,0 \pm 0,2^\circ$ pour une incidence à 0,4° coïncide avec la raie (200) du cuivre.

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

De manière similaire à la XRD en incidence normale, la GIXRD a révélé des couches minces submicroniques de cuivre monophasées et non oxydées. Les diffractogrammes obtenus montrent une orientation préférentielle selon $\langle 111 \rangle$ qui est couramment observée pour des couches minces métalliques de structure cubique face centrée [Don].

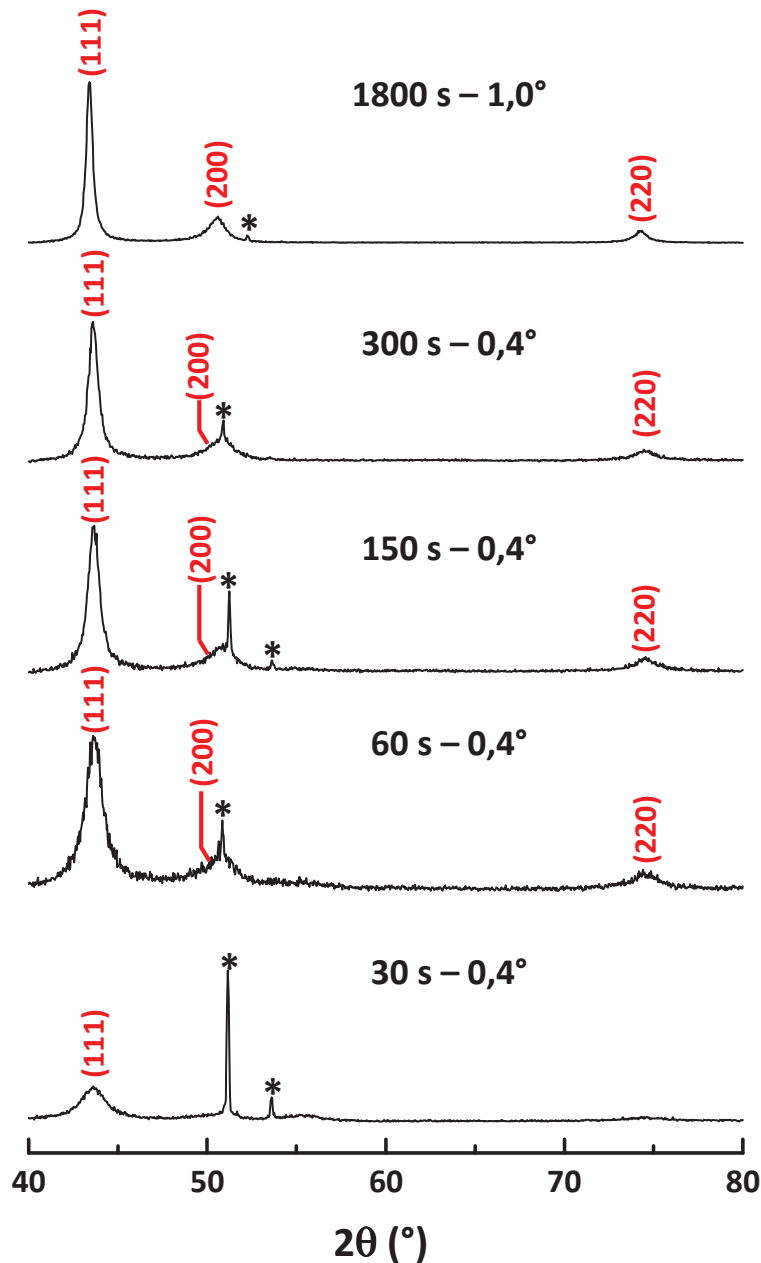


Figure 3-13 : Diffractogrammes des rayons X d'une couche mince submicronique de Cu ($\bar{3}$ m) déposée à 40 W avec un temps de dépôt de 30, 60, 150, 300 et 1800 s. L'angle d'incidence est indiqué pour chaque temps de dépôt et les pics indiqués par une étoile sont relatifs au substrat de silicium

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Le calcul de la taille des domaines diffractants à partir de la raie (111), notée $D_{(111)}$, selon la méthode de Debye et Scherrer a été effectué en simulant le profil du pic expérimental par le logiciel HighScore à l'aide d'une fonction de Voigt. Les valeurs de $D_{(111)}$ calculées en GIXRD sont respectivement de 7, 10 et 33 nm pour des temps de dépôt de 30, 60 et 1800 s. Bien que représentant deux choses différentes, il est logique d'obtenir des valeurs $D_{(111)}$ légèrement inférieures aux tailles des particules mesurées en SEM à ces mêmes temps de dépôt qui sont de l'ordre de 15 à 30 nm.

La Figure 3-14 montre l'évolution de taille des domaines diffractants qui augmente avec le temps de déposition. Cette évolution est plus marquée aux plus faibles épaisseurs. Puis, la taille des cristallites évolue plus lentement ce qui est là encore cohérent avec la croissance colonnaire observée en SEM. La courbe noire est un guide pour les yeux.

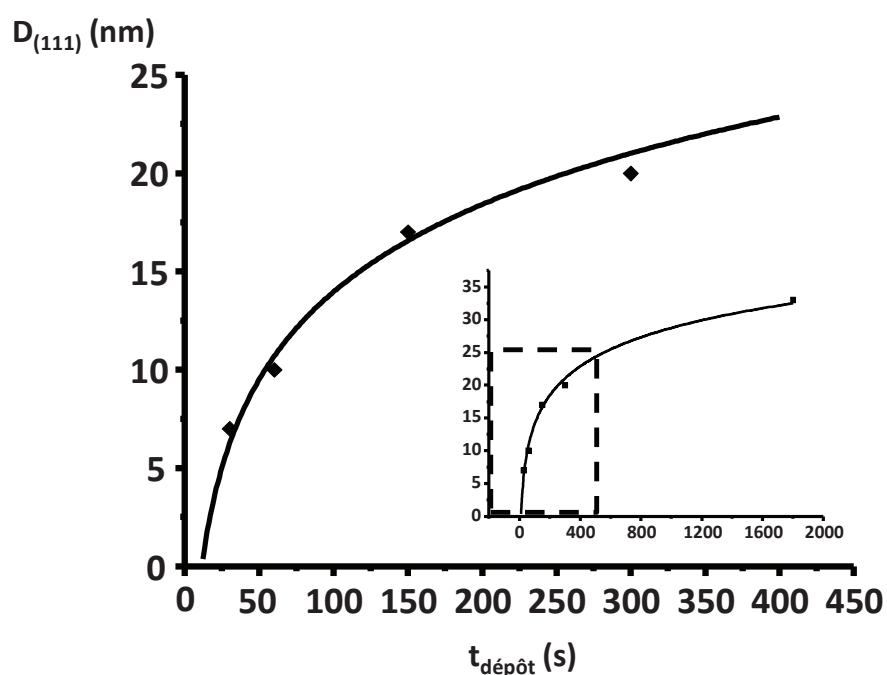


Figure 3-14 : Evolution de la taille des domaines diffractants $D_{(111)}$ (en nm) en fonction du temps de dépôt $t_{\text{dépôt}}$ (en s). L'encart en bas à droite montre les points sur toute l'étendue de la gamme de temps

I].B).2 Couches minces submicroniques de fluorure de lithium

I].B).2.i Analyses des couches minces submicroniques de fluorure de lithium en microscopie électronique

L'analyse en section des couches minces submicroniques de fluorure de lithium en SEM n'a pas pu être effectuée probablement en raison de sa légèreté. En revanche, l'observation en TEM de la section d'une couche mince de fluorure de lithium déposée pendant 15 000 s soit d'une épaisseur de 500 nm préparée dans les mêmes conditions que précédemment a pu être effectuée (cf Figure 3-15). La couche mince est instable sous le faisceau et les îlots d'environ 20 nm présents sur l'image de gauche de la Figure 3-15 bougent durant l'observation. Cette sensibilité de la couche mince de fluorure de lithium peut s'expliquer par l'énergie importante du faisceau de d'électrons à 200 kV combinée à la légèreté de LiF ($25,939 \text{ g.mol}^{-1}$). Il n'est pas possible de conclure si les franges atomiques observées sur l'image de droite sont représentatives du matériau ou issues de l'interaction avec le faisceau électronique. Par conséquent, il est impossible de conclure sur la morphologie avant la modification induite par le faisceau.

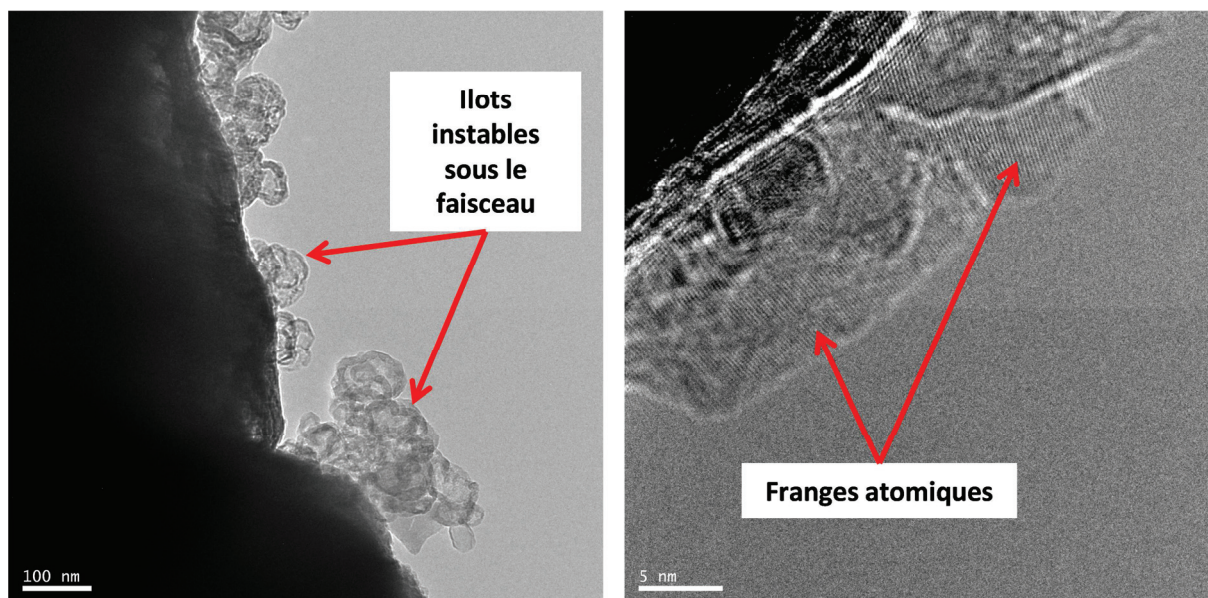


Figure 3-15 : Images TEM en section d'une couche mince submicronique de fluorure de lithium 70 W – 15 000 s – 500 nm

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

L'observation de la surface en SEM d'une couche mince de 600 s soit 20 nm d'épaisseur est présentée à la Figure 3-16. La couche mince est homogène sur toute la surface du substrat. Elle est composée de particules de 70 à 400 nm (cf Figure 3-16 a)). La comparaison avec les images SEM d'autres couches minces de fluorure de lithium dans la littérature [Per] qui sont étudiées notamment pour leurs propriétés optiques, montre une similarité en morphologie (cf Figure 3-16 b)). Malgré une méthode de synthèse par PLD et une épaisseur différente, des particules de tailles similaires sont observées.

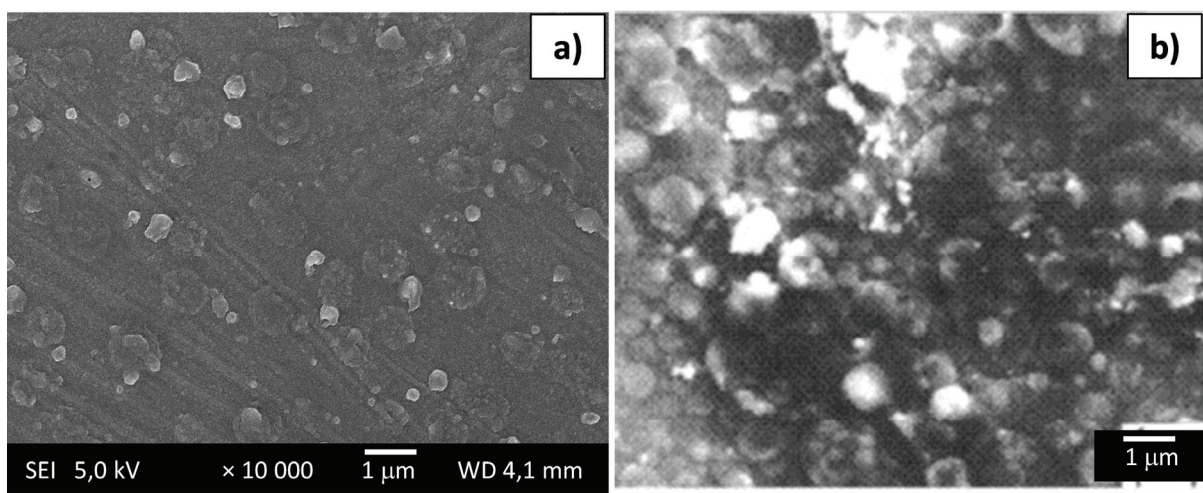


Figure 3-16 : Image SEM d'une couche mince submicronique de fluorure de lithium a) déposée dans nos conditions à 70 W - 10 min – 20 nm et b) déposée par PLD [Per]

La Figure 3-17 montre la couche mince à un grossissement plus élevé où l'on distingue une densité importante de particules d'environ 20 nm soit isolés soit constituant les amas plus gros observés sur la Figure 3-16 a). Cet état de surface pour un dépôt de 20 nm d'épaisseur indique que la croissance du fluorure de lithium dans nos conditions est a priori 3D ou mixte 2D-3D.

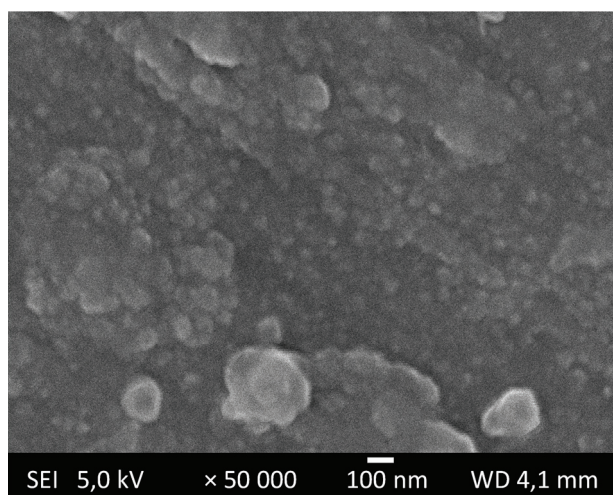


Figure 3-17 : Image SEM d'une couche mince submicronique de fluorure de lithium 70 W - 10 min – 20 nm à un grossissement plus élevé

1j.B).2.ii Analyses des couches minces submicroniques de fluorure de lithium en XRD

Contrairement aux couches minces submicroniques de cuivre qui sont bien cristallisées et conductrices, les couches minces submicroniques de fluorure de lithium sont faiblement cristallisées et isolantes. Ainsi, la comparaison de couches minces réalisées avec un temps de dépôt identique entre le SEM et la XRD n'est pas possible car le caractère isolant du fluorure de lithium impose une épaisseur suffisamment faible de l'ordre de 20 nm (soit 600 s) en SEM et son caractère amorphe impose une épaisseur suffisante de l'ordre de 50 nm (soit 1500 s) en XRD.

La XRD réalisée sur des couches minces de 1500 et 3600 s soit 50 et 120 nm est présentée à la Figure 3-18. Les valeurs de $D_{(200)}$ obtenues pour les deux dépôts sont très proches : respectivement 22 et 27 nm pour 1500 et 3600 s. La faible évolution de la valeur de la taille des domaines cohérents de diffraction entre ces deux temps de dépôt confirme la faible cristallisation des couches minces de fluorure de lithium.

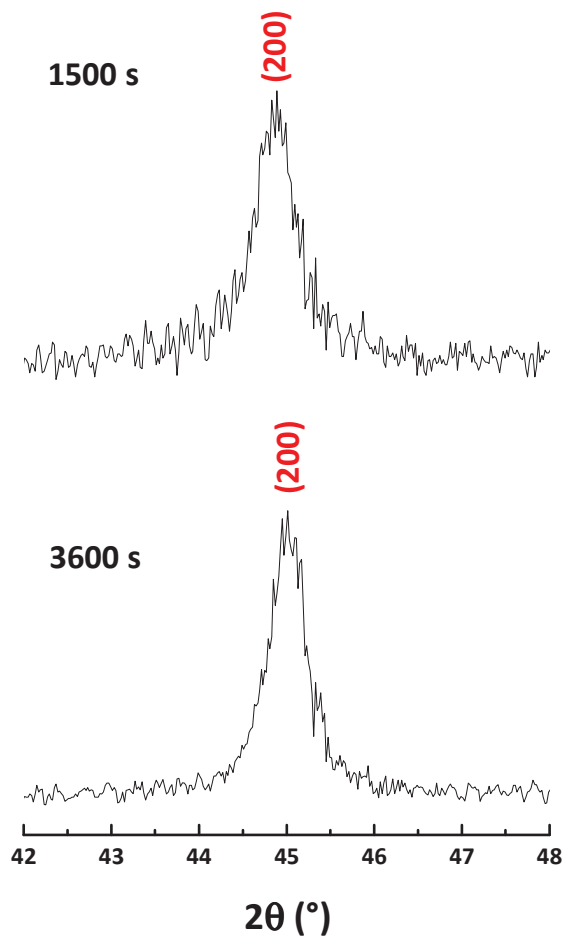


Figure 3-18 : Diffractogrammes des rayons X d'une couche mince submicronique de LiF ($Fm\bar{3}m$) déposée à 70 W sur substrat de silicium avec un temps de dépôt de 1500 s (50 nm) et 3600 s (120 nm)

I].B).3 Conclusion sur les couches minces submicroniques

Les contrôles de la composition effectués sur les couches submicroniques par XRD et GIXRD ont montré qu'à cette échelle, les paramètres de dépôt sont valides puisque l'on a bien les phases attendues sans impuretés. De plus, les analyses SEM et TEM ont montré que les couches minces étaient constituées de particules de dimensions nanométriques. Cependant, si les couches minces submicroniques de 12 à 1,4 μm possèdent suffisamment de matière pour être analysées par les méthodes utilisées dans cette partie, la caractérisation des nano-dépôts n'est pas possible par ces mêmes techniques. Leur observation requiert d'autres techniques telles que l'AFM ou encore l'EELS. Dans la partie suivante, nous nous proposons donc de caractériser des nano-dépôts de fluorure de lithium et de cuivre à l'aide de techniques appropriées.

II] Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium

Dans cette partie, la même démarche que celle décrite précédemment sera adoptée mais cette fois-ci pour caractériser des dépôts réalisés avec des temps de l'ordre de quelques secondes pour le cuivre et de 150 s pour le fluorure de lithium. Les épaisseurs des nano-dépôts mentionnées dans cette partie ont été extrapolées à partir des vitesses de dépôt déterminées précédemment. Par exemple, pour un nano-dépôt de fluorure de lithium de 150 s, l'épaisseur attendue, si la morphologie est 2D, est de 5 nm. Or la taille des îlots, si la morphologie est 3D, sera a priori légèrement supérieure.

Dans un premier temps, il s'agira de contrôler la composition de ces nano-dépôts avec l'EELS pour les deux matériaux. Pour le cuivre, la cristallisation a été contrôlée par SAED. Puis, dans un second temps, nous vérifierons si la morphologie des nano-dépôts est bien celle voulue. Cette vérification sera effectuée par AFM pour les deux matériaux avec en plus le TEM, le HRTEM et la cartographie EELS pour le cuivre. Enfin, pour le cuivre, une étude qualitative de la croissance sera réalisée.

II].A) Nano-dépôts de fluorure de lithium

II].A).1 Composition des nano-dépôts de fluorure de lithium par EELS

II].A).1.i Seuil K du lithium

La composition des nano-dépôts de fluorure de lithium a été vérifiée par EELS. Pour les nano-dépôts de fluorure de lithium, l'acquisition a été effectuée sous refroidissement à basse température (-100°C) par azote liquide dans le but de limiter la modification sous le faisceau en transmission (200 kV). La résolution en énergie des spectres a été mesurée à l'aide de la largeur à mi-hauteur du pic élastique (ou « zero loss peak »). Sa valeur est de 2 eV pour l'ensemble des spectres présentés ci-dessous.

Pour le seuil K du lithium, un nano-dépôt de fluorure de lithium de 150 s (5 nm) a été comparé avec une poudre de fluorure utilisée comme référence ainsi qu'avec une poudre de carbonate et d'oxyde de lithium afin de détecter la présence d'une éventuelle oxydation. En effet, bien que LiF soit réputé stable, les dépôts ont été exposés à l'air et la présence de

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

carbonates à la surface a été confirmée en XPS (cf chapitre 4). Les spectres EELS obtenus sont présentés à la Figure 3-19.

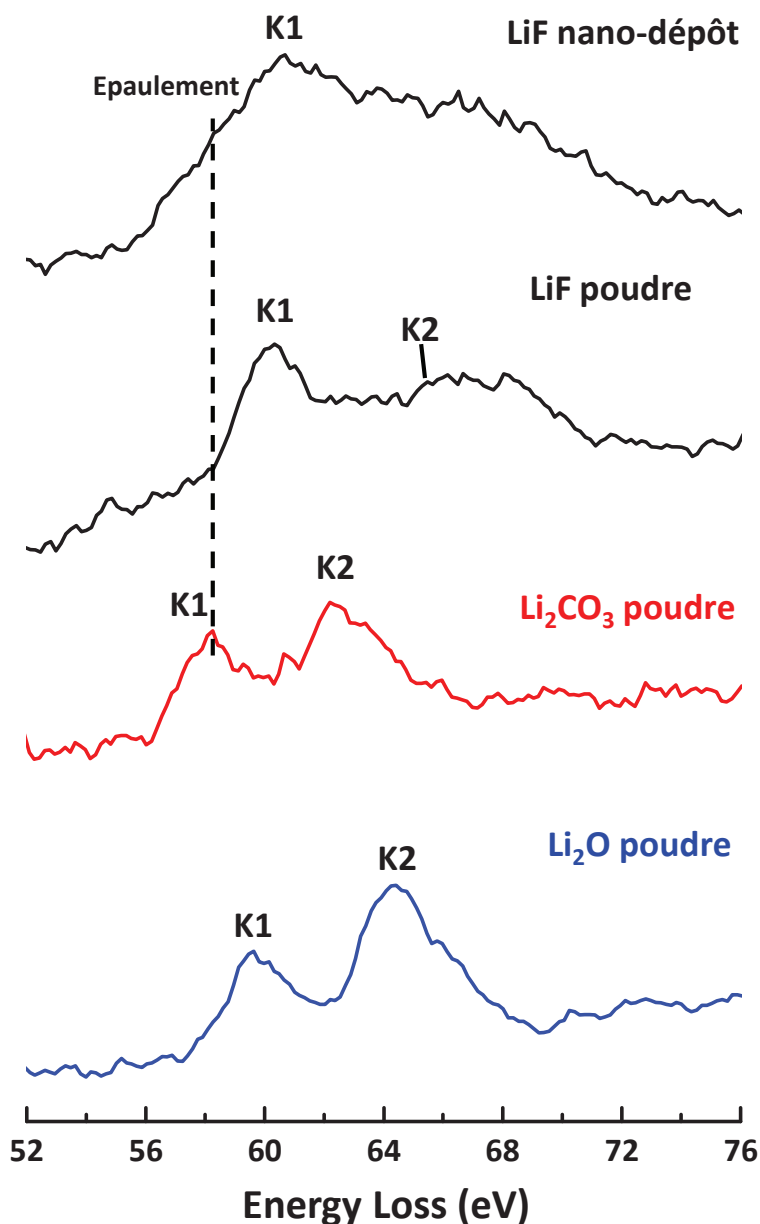


Figure 3-19 : Seuil K du lithium mesuré en EELS pour un nano-dépôt de fluorure de lithium 70 W – 150 s (5 nm), une poudre de fluorure de lithium, une poudre de carbonate de lithium et une poudre d'oxyde de lithium

Le spectre du nano-dépôt de fluorure de lithium est composé du seuil K1 suivi d'une diminution progressive du signal. Cette diminution est cohérente avec le seuil K2 de la poudre de fluorure de lithium qui est un plateau. Le spectre du nano-dépôt est donc

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

cohérent avec celui de la poudre de fluorure de lithium où le seuil K1 est suivi d'un plateau puis du seuil K2 à la limite de détection. Les spectres des poudres de carbonate et d'oxyde de lithium sont composés d'un seuil K1 et K2 plus séparés en énergie. Pour ces deux composés, le seuil K2 est supérieur au seuil K1 en intensité, ce qui n'est pas la tendance observée pour les deux échantillons de fluorure de lithium. L'épaule observée sur le spectre du nano-dépôt pourrait provenir du seuil K1 relatif au carbonate de lithium. La Figure 3-20 montre la comparaison entre le seuil K du lithium pour le nano-dépôt et la somme des signaux pour la poudre de fluorure de lithium et de carbonates de lithium. La somme des intensités a été effectuée en prenant des contributions égales. Le signal obtenu est semblable au signal du nano-dépôt indiquant par conséquent une présence possible de carbonates de lithium dans le nano-dépôt de fluorure de lithium. Par contre, nos données ne permettent pas de déterminer la teneur précise en carbonate de lithium.

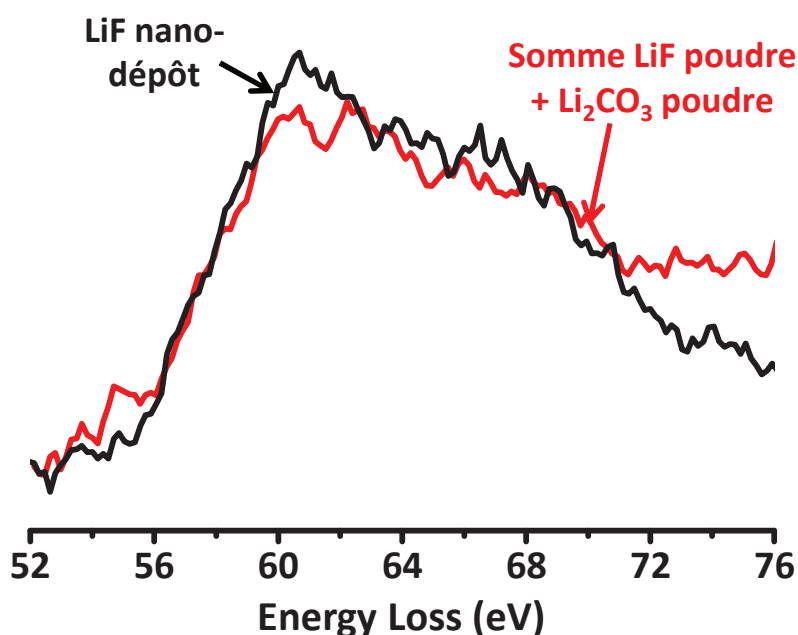


Figure 3-20 : Comparaison de la somme des seuils K du lithium de la poudre

Le Tableau 3-10 regroupe les valeurs des seuils en énergie K1 et K2 des spectres ci-dessus. Le seuil K théorique du lithium métallique est de 54,7 eV [Atl] et il se déplace vers les hautes énergies lorsque l'électronégativité de l'élément X dans LiX augmente [Fen]. Dans notre cas, il n'est pas possible de vérifier cette tendance car l'écart entre les seuils K1 (et

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

entre les seuils K2) des différents composés est inférieur ou égal à la résolution en énergie obtenue lors de notre acquisition.

Echantillon	Seuil Li K1 (eV)	Seuil Li K2 (eV)
LiF nano-dépôt	61 ± 2 eV	Noyé dans le bruit de fond
LiF poudre	60 ± 2 eV	66 ± 2 eV
Li ₂ CO ₃ poudre	58 ± 2 eV	62 ± 2 eV
Li ₂ O poudre	60 ± 2 eV	64 ± 2 eV

Tableau 3-10 : Valeurs des seuils K1 et K2 de Li en énergie pour le nano-dépôt de fluorure de lithium et pour les poudres de fluorure, carbonate et oxyde de lithium

II].A).1.ii Seuil K du fluor

La Figure 3-21 montre le seuil K du fluor de notre nano-dépôt de fluorure de lithium en comparaison avec celui issu de la littérature pour une poudre [Cos1]. Dans les deux cas, le signal observé est constitué de deux pics K1 et K2. De plus, la forme des deux pics, notamment l'épaule du seuil K1 entouré sur la Figure 3-21, est similaire.

Le seuil K du fluor enregistré pour notre nano-dépôt est de 687 ± 2 eV ce qui est proche du seuil théorique de F de 685 eV. Un décalage de la position du seuil plus important est constaté entre la poudre analysée par Cosandey et ses collaborateurs où la position de K1 et K2 est à 696 et 721 eV et notre nano-dépôt de fluorure de lithium. Similairement, une position en énergie encore différente est encore constatée pour une couche mince de fluorure de lithium déposée par évaporation [Atl] avec une position de K1 à 693 eV et de K2 à 716 eV. Ces décalages pourraient être dus à une différence de traitement du signal post acquisition. En revanche, la différence de position énergétique $\Delta E = K2 - K1$ pour chaque spectre est remarquablement proche puisqu'elle est de 23 eV pour notre nano-dépôt, de 25 eV pour la poudre de fluorure de lithium de [Cos1] et de 23 eV pour la couche mince de lithium de [Atl].

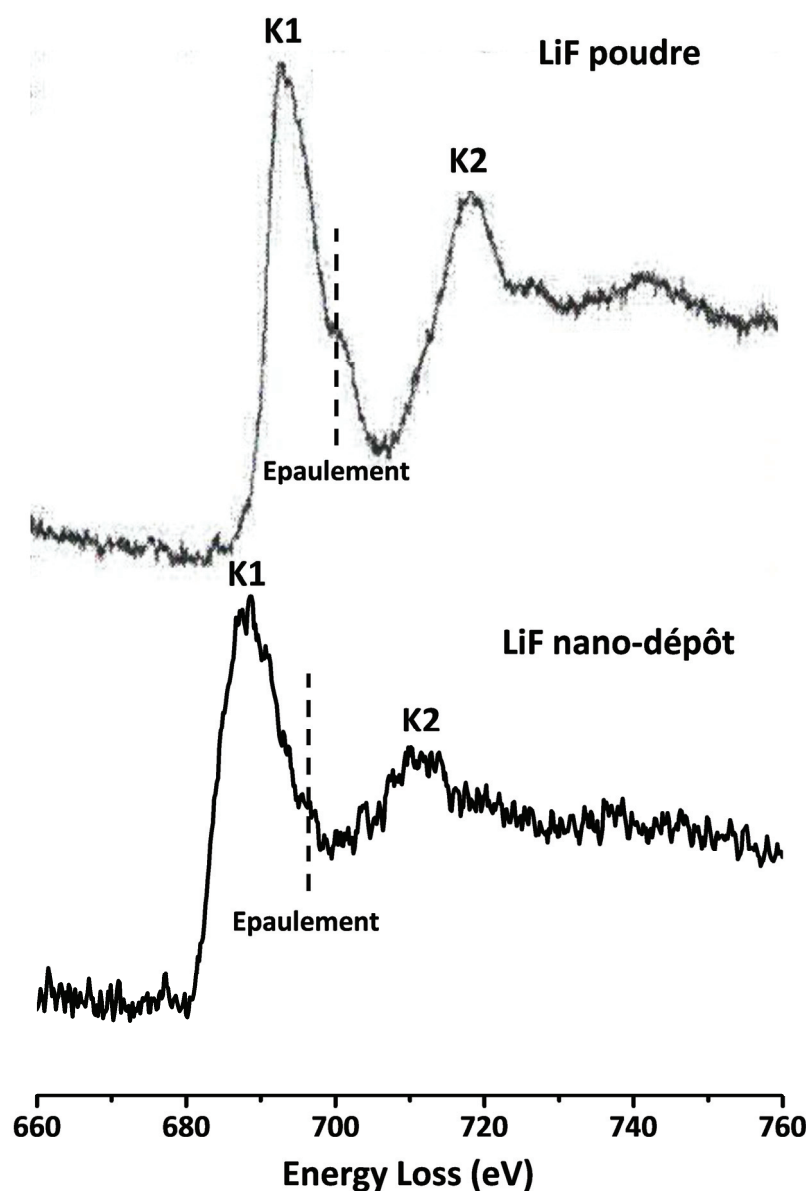


Figure 3-21 : Seuil K du fluor mesuré en EELS pour une poudre de fluorure de lithium [Cos1] et la comparaison avec un nano-dépôt de fluorure de lithium 70 W – 150 s (5 nm)

Référence	K1 (eV)	K2 (eV)	ΔE (eV)
Notre étude	687 ± 2 eV	710 ± 2 eV	23
[Cos1]	696 ± 1 eV	721 ± 1 eV	25
[Atl]	693	716	23

Tableau 3-11 : Valeurs des seuils K1 et K2 du fluor pour le nano-dépôt de fluorure de lithium, pour une poudre de fluorure de lithium [Cos1] et un dépôt réalisé par évaporation [Atl]

II].A).1.iii Seuil K de l'oxygène

Le signal de l'oxygène a été détecté pour notre nano-dépôt de fluorure de lithium. Le signal est composé d'un pic à 536 eV (seuil théorique à 532 eV) suivi d'une marche puis d'une diminution progressive du signal. Cette présence d'oxygène est cohérente avec la présence de carbonates. Le seuil K de l'oxygène pour ces composés n'ayant à notre connaissance pas été référencé dans la littérature, la Figure 3-22 montre la comparaison de notre nano-dépôt de fluorure de lithium avec le seuil K de l'oxygène pour l'alumine. Les deux spectres sont proches.

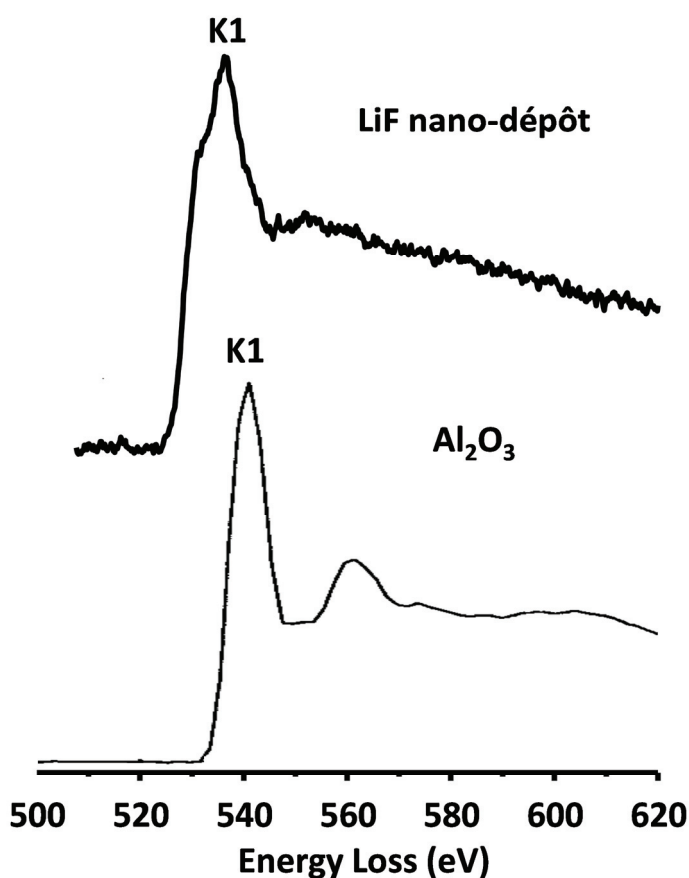


Figure 3-22 : Seuil K de l'oxygène mesuré en EELS pour un nano-dépôt de fluorure de lithium 70 W - 2,5 min – 5 nm en traits épais et comparaison avec le seuil K de l'oxygène de l'alumine en traits fins [Atl]

Les résultats obtenus par spectroscopie EELS ont confirmé la présence de fluorure de lithium. Une présence de carbonates a aussi été détectée ce qui n'est pas surprenant en

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

raison de l'exposition à l'air d'une dizaine de minutes des nano-dépôts. Cependant, le seuil K du lithium montre que cette pollution est minime.

II].A).2 Mise en évidence de la morphologie 3D des nano-dépôts de fluorure de lithium par AFM

La Figure 3-23 donne les images AFM du nano-dépôt de fluorure de lithium de 150 s sur une surface de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Le SEM a permis de confirmer que la morphologie des couches minces était homogène sur toute la surface. Par conséquent, la surface balayée en AFM est suffisante. La morphologie de croissance observée est clairement différente de celle du substrat de silicium (cf chapitre 2). Le dépôt est constitué d'îlots a priori non couvrant et répartis de manière homogène. La hauteur des îlots a été mesurée à différents endroits de l'image à l'aide de lignes de profil tracées en différents endroits comme celles visibles sur la Figure 3-23. La hauteur moyenne mesurée sur une vingtaine d'îlots est de 7,5 nm soit supérieure à l'épaisseur de 5 nm attendue ce qui est cohérent avec une morphologie de dépôt 3D.

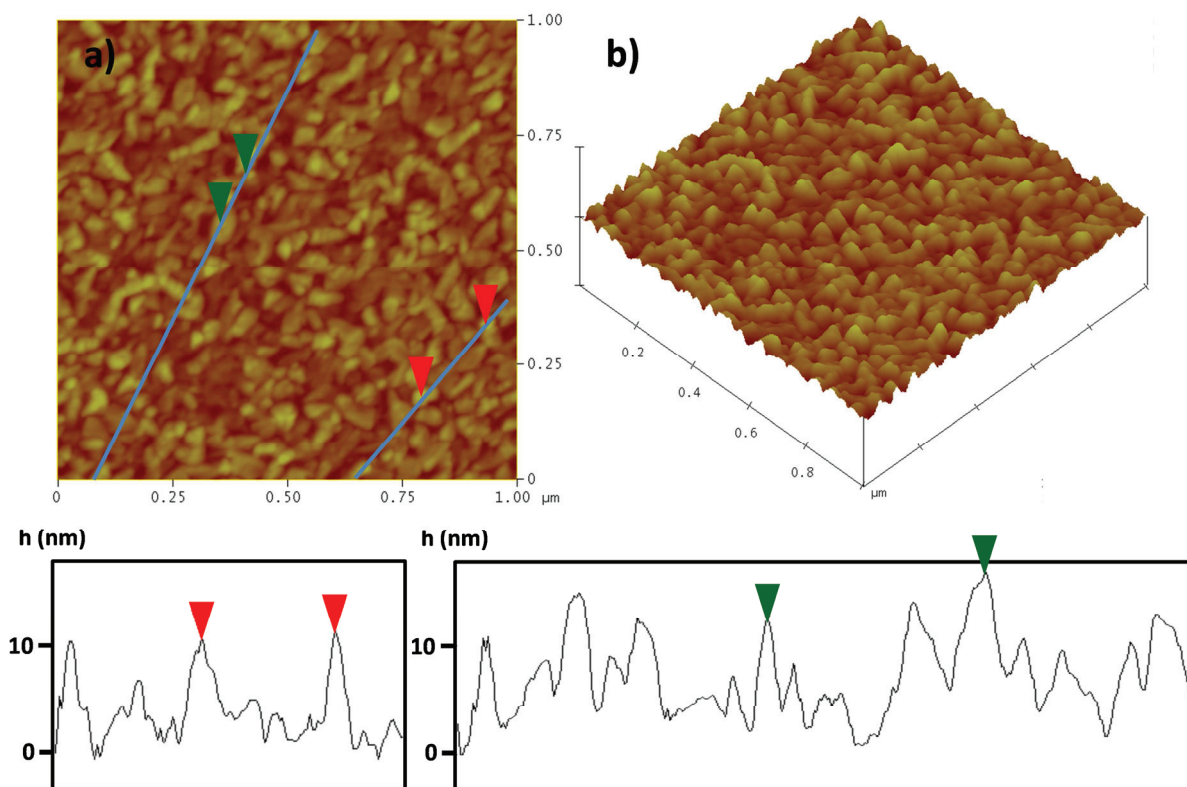


Figure 3-23 : Image AFM d'îlots de fluorure de lithium 70 W – 150 s (5 nm) a) en 2D et b) en 3D avec les lignes de profil correspondantes

II].B) Nano-dépôts de cuivre

II].B).1 Composition des nano-dépôts de cuivre par SAED et EELS

Pour contrôler l'oxydation des nano-dépôts de cuivre, la SAED et l'EELS ont été utilisées. La SAED a été réalisée sur des nano-dépôts de cuivre réalisés avec un temps de dépôt de 1, 2, 4 et 8 s. Le cliché de diffraction par SAED pour un nano-dépôt de 4 s est montré à la Figure 3-24. Tout comme les couches minces submicroniques, les clichés des nano-dépôts sont indexés dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ comme attendu. Les anneaux de diffraction ont été attribués respectivement aux plans (111), (200) et (311) du cuivre.

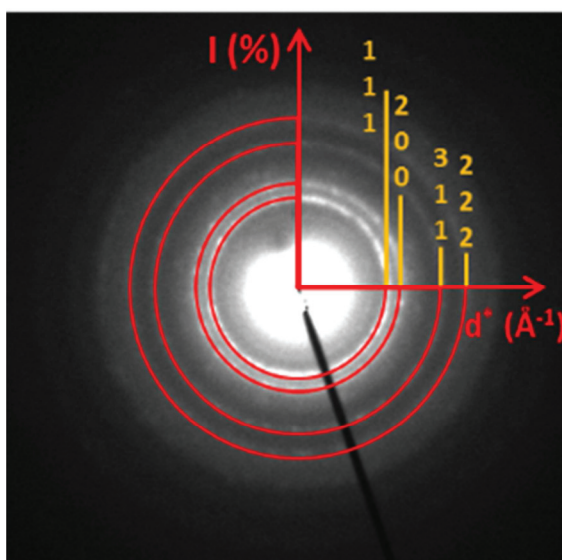


Figure 3-24 : Cliché SAED d'un nano-dépôt de Cu ($Fm\bar{3}m$) 40 W - 4 s (1,6 nm)

L'indexation de tous les anneaux qui apparaissent sur le cliché de diffraction indique que le matériau est monophasé. Cependant, il n'est pas possible d'exclure la présence d'une fine couche d'oxyde en surface. C'est pour cela que des spectres EELS ont été acquis pour un nano-dépôt de cuivre et un nano dépôt d'oxyde de cuivre pour comparaison. Ce dernier a été réalisé avec la même cible de cuivre mais en utilisant l'oxygène comme gaz plasmagène. Contrairement aux dépôts à basse puissance et avec l'argon comme gaz plasmagène, la phase obtenue est CuO au lieu de Cu₂O. La vitesse de dépôt de l'oxyde de cuivre sous oxygène étant 10 fois moins élevée, le temps choisi est de 40 s afin d'avoir une épaisseur comparable.

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Le seuil K de l'oxygène pour nos deux nano-dépôts ainsi que pour un dépôt d'oxyde de cuivre préparé par Grunes et ses collaborateurs [Gru1] sont visibles sur la Figure 3-25. Le dépôt d'oxyde de cuivre de Grunes et ses collaborateurs a été obtenu par chauffage à l'air d'un dépôt de cuivre (d'une épaisseur de 24 nm) préalablement obtenu par évaporation par canon à électrons. Pour nos deux nano-dépôts, les deux spectres ont été superposés en conservant la valeur de l'intensité (en nombre de coups). La faible intensité du signal observé pour le nano-dépôt de cuivre indique que le seuil K de l'oxygène est soit inexistant soit noyé dans le bruit de fond ce qui est un argument en faveur d'un nano-dépôt de cuivre non oxydé.

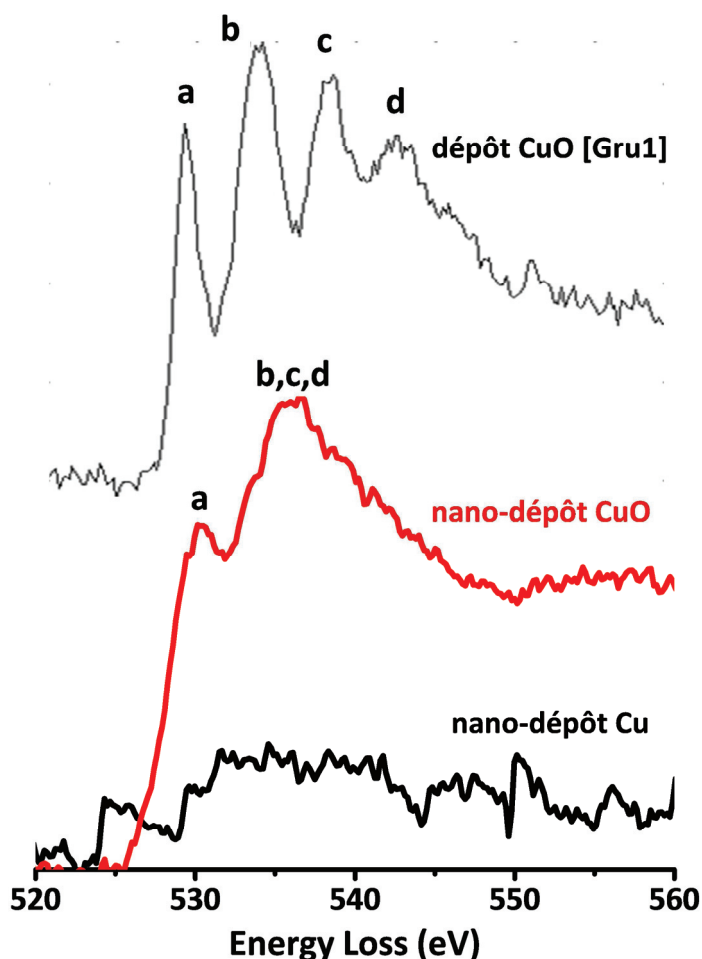


Figure 3-25 : Seuil K de l'oxygène pour un dépôt d'oxyde de cuivre [Gru1] et nos nano-dépôts d'oxyde de cuivre 40 W – 40 s (1,6 nm) et de cuivre 40 W – 4 s (1,6 nm)

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Pour notre nano-dépôt d'oxyde de cuivre (en rouge sur la Figure 3-25) un pic a et un pic (b,c,d) apparaissent à 530 et 535 eV. Le pic (b,c,d) pourrait résulter d'un élargissement des pics b, c et d apparaissant à 534, 539 et 544 eV pour [Gru1]. Le Tableau 3-12 regroupe les valeurs du seuil K de O obtenues pour notre nano-dépôt d'oxyde de cuivre et le dépôt d'oxyde de cuivre de 24 nm de [Gru1].

	Seuil K de O (eV)
Nano-dépôt de CuO	a : 530 ± 2 (b,c,d) : 535 ± 2
CuO de [Gru1]	a : $529,0 \pm 0,7$ b : $534,0 \pm 0,7$ c : $539,0 \pm 0,7$ d : $544,0 \pm 0,7$

Tableau 3-12 : Valeur du seuil K de l'oxygène (en eV) pour le nano-dépôt d'oxyde de cuivre et le dépôt d'oxyde de cuivre de [Gru1]

Comme précédemment, le seuil L du cuivre de nos nano-dépôts de cuivre a été comparé avec des dépôts de cuivre obtenus par Leapman et ses collaborateurs [Leap]. Leurs dépôts ont été préparés de la même manière que dans [Gru1]. Le seuil L du cuivre est représenté en trait noir épais sur la Figure 3-26 pour notre nano-dépôt de cuivre et en trait noir fin pour le dépôt de cuivre obtenu dans [Leap]. De manière similaire, le seuil L du cuivre est représenté en trait rouge épais sur la Figure 3-26 pour notre nano-dépôt de CuO et en trait noir fin pour le dépôt de CuO obtenu dans [Leap].

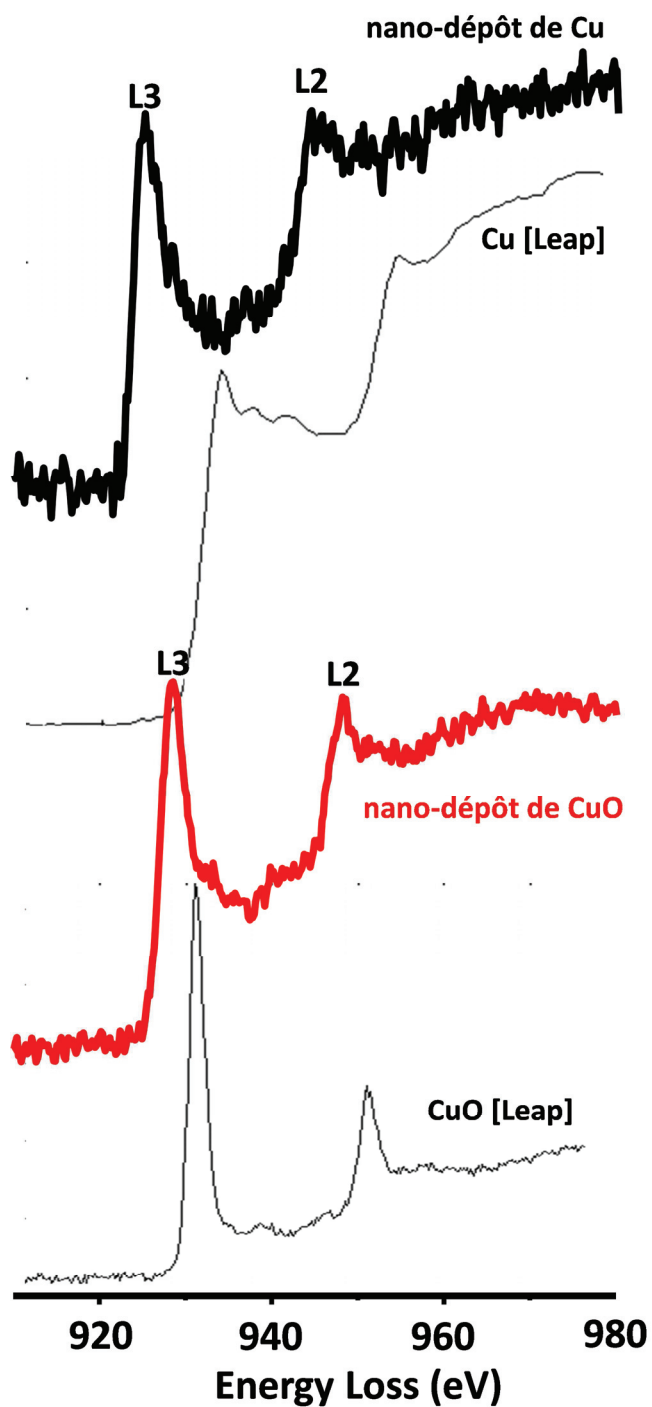


Figure 3-26 : Seuil L du cuivre en traits noirs fins pour le dépôt de cuivre de [Leap], en traits noirs épais pour le nano-dépôt de cuivre 40 W – 4 s (1,6 nm), en traits rouges épais pour un nano-dépôt d'oxyde de cuivre 40 W – 40 s (1,6 nm) et en traits noirs fins pour le dépôt d'oxyde de cuivre de [Leap]

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

La comparaison du seuil L du cuivre dans entre nos deux nano-dépôts de cuivre et d'oxyde de cuivre a révélé un profil différent. En effet, les seuils L3 et L2 sont deux pics distincts pour notre nano-dépôt d'oxyde de cuivre, alors qu'ils sont respectivement un pic et une marche pour notre nano-dépôt de cuivre. Même si le seuil L3 de notre nano-dépôt de cuivre a une forme de pic plus prononcée que la marche observée dans [Leap], les profils de nos nano-dépôts de cuivre et de d'oxyde de cuivre sont similaires aux profils correspondants obtenus dans [Leap].

Le Tableau 3-13 donne la position en énergie des seuils L3 et L2 pour les deux nano-dépôts et les dépôts de [Leap]. L'écart entre les seuils L3 pour le nano-dépôt d'oxyde de cuivre et le dépôt d'oxyde de cuivre dans [Leap] est de 3 eV qui sont de respectivement 928 contre 931 eV. Cet écart est similaire pour le seuil L2 qui est de respectivement 948 eV contre 951 eV. L'écart entre les deux dépôts d'oxyde de cuivre donc est très proche de notre limite de résolution de 2 eV. En revanche, il est plus prononcé pour le cuivre avec le seuil L3 respectivement à 925 et 933 eV pour le nano-dépôt et le dépôt de cuivre et le seuil L2 à 944 et 953 eV. Cet écart de 8-9 eV observé pour les dépôts de cuivre est probablement dû aux conditions expérimentales différentes. Afin de s'en affranchir et de pouvoir comparer les spectres, les ratios L3/L2 ont été mesurés.

Les ratios L3/L2 issus de nos spectres ont été calculés en respectant la méthodologie de Leapman et ses collaborateurs afin qu'ils puissent être comparés. Ainsi, le calcul de ce ratio diffère pour le cuivre et l'oxyde de cuivre. Pour l'oxyde de cuivre, c'est l'aire sous les pics L3 et L2 qui est utilisée. Pour le cuivre, ce sont les valeurs d'intensités I_{L3} et I_{L2} comme indiquée sur la Figure 3-27 qui sont utilisées. Le Tableau 3-13 montre les valeurs des ratios L3/L2 calculés pour nos nano-dépôts et la comparaison avec celles obtenues dans [Leap]. Le ratio L3/L2 calculé dans [Leap] pour le dépôt d'oxyde et de cuivre est respectivement de 3,5 et 1,7. Ces ratios sont quasiment identiques à ceux obtenus pour nos nano-dépôts. Ceci confirme donc que nos nano-dépôts de cuivre ne sont a priori pas ou peu oxydés.

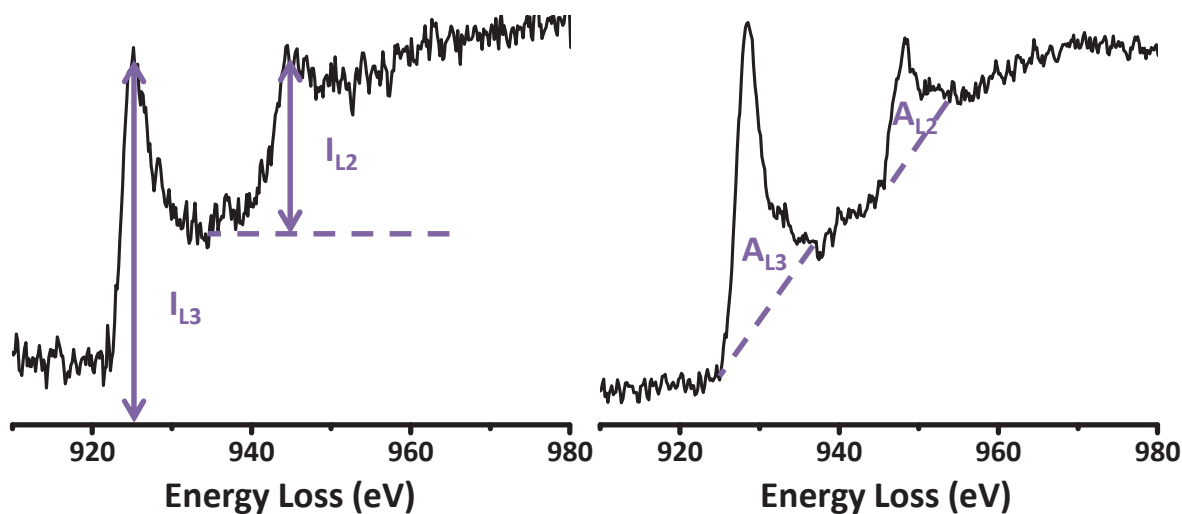


Figure 3-27 : Méthode de calcul du ratio L3/L2 pour le nano-dépôt de cuivre et le nano-dépôt d'oxyde de cuivre

Matériau	Seuil L du cuivre	
Nano-dépôt de CuO	L3 : 928 ± 2	L3/L2 = 3,5
	L2 : 948 ± 2	
CuO [Leap]	L3 : 931 ± 1	L3/L2 = 3,5
	L2 : 951 ± 1	
Nano-dépôt de Cu	L3 : 925 ± 2	L3/L2 = 1,8
	L2 : 944 ± 2	
Cu [Leap]	L3 : 933 ± 1	L3/L2 = 1,7
	L2 : 953 ± 1	

Tableau 3-13 : Valeur du seuil L du cuivre (en eV) pour le nano-dépôt de cuivre et d'oxyde de cuivre et les dépôts de cuivre et d'oxyde de cuivre de [Leap]

La spectroscopie EELS a permis de confirmer que le nano-dépôt obtenu est bien du cuivre métallique pur. L'exposition à l'air de l'ordre d'une dizaine de minutes n'est donc pas suffisante pour oxyder nos nano-dépôts de cuivre d'une épaisseur inférieure à 5 nm.

II].B).2 Mise en évidence de la morphologie 3D des nano-dépôts de cuivre par AFM et cartographie EELS

Tout comme les nano-dépôts de fluorure de lithium, les images AFM des nano-dépôts de cuivre ont été enregistrées sur une surface de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. L'image AFM pour un nano-dépôt de cuivre de 40 W - 4 s (1,6 nm) est présentée à la Figure 3-28. La morphologie observée est homogène. Le nano-dépôt est constitué d'îlots ce qui est classiquement observé pour des films minces de cuivre déposés en pulvérisation [Le] ou à l'aide de différentes méthodes telles que l'évaporation [Mas] ou encore l'électrodéposition [Scu]. La hauteur moyenne mesurée sur une vingtaine d'îlots est de 4 nm ce qui est là encore supérieur à la hauteur attendue de 1,6 nm confirmant la morphologie de dépôt 3D. L'épaisseur des îlots est globalement homogène avec des endroits où ils sont amassés comme la zone interceptée par la ligne de profil avec les triangles rouges.

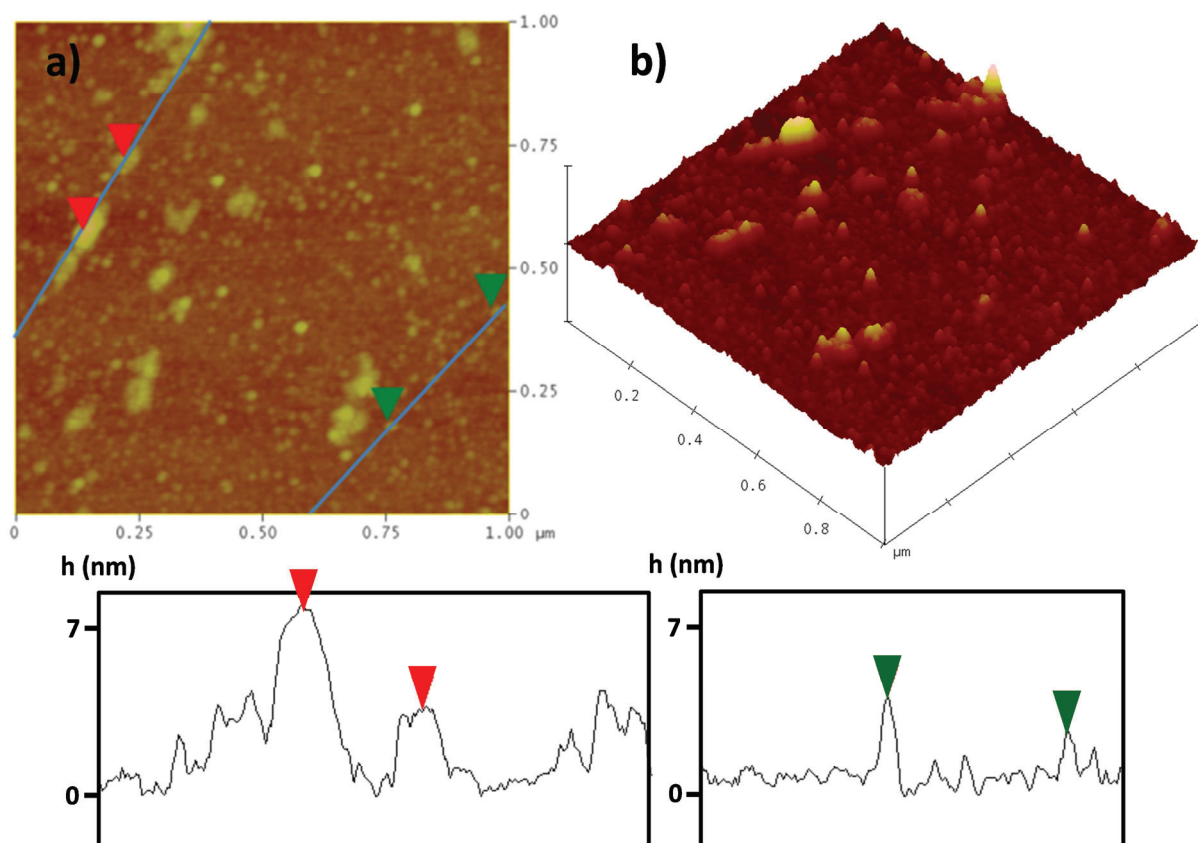


Figure 3-28 : Images AFM d'îlots de cuivre 40 W - 4 s (1,6 nm) a) en 2D et b) en 3D avec les lignes de profil correspondantes

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

L'analyse des îlots de cuivre a été effectuée plus précisément à l'aide du TEM. Dans un premier temps, nous avons voulu confirmer la composition des îlots. Pour cela, la cartographie du cuivre résultante du couplage des analyses EELS-TEM a été effectuée (cf Figure 3-29). Sur l'image TEM de la Figure 3-29 a), les zones sombres dont certaines sont entourées en blanc ont été attribuées aux îlots de cuivre (les zones claires correspondant au substrat). Cette image confirme les résultats obtenus par AFM pour un dépôt de 4 s et est cohérente avec une morphologie de croissance 3D. En effet, la taille des îlots mesurée en transmission est comprise entre 5 et 10 nm ce qui est du même ordre de grandeur que les hauteurs des îlots mesurées en AFM. La composition de ces îlots a été confirmée par la cartographie EELS de la même zone (cf Figure 3-29 b)). Sur cette image, les taches claires correspondent à la présence des atomes de cuivre. Elles sont localisées exactement aux mêmes positions que les nanoparticules détectées en TEM. Ceci indique que les îlots entourés sur la Figure 3-29 a) contiennent bien l'élément Cu.

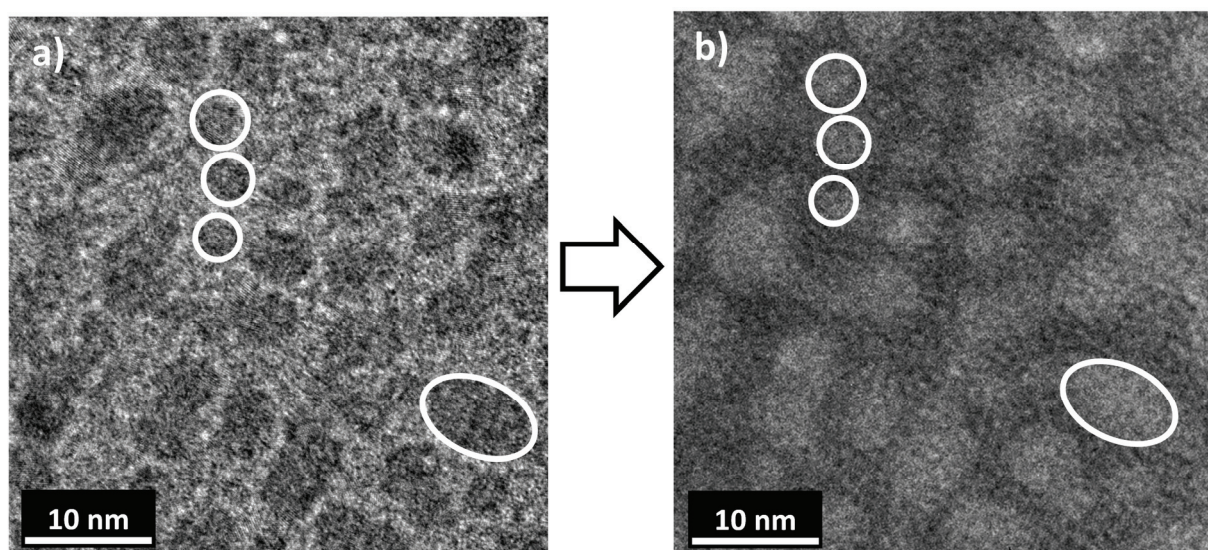


Figure 3-29 : a) Image TEM des îlots de cuivre 40 W - 4 s (1,6 nm) et b) cartographie EELS de l'élément Cu

II].B).3 Analyses structurales par HRTEM des nano-dépôts de cuivre

Des analyses TEM en haute résolution ont été menées à différents temps de dépôt dans le but d'obtenir une vue plus précise des îlots de cuivre. Afin d'être représentatif et significatif d'un point de vue statistique, plusieurs images ont été enregistrées à différents endroits sur les échantillons et les résultats les plus caractéristiques sont présentés ici. Les îlots de cuivre se sont révélés être cristallisés comme attendu en SAED (cf Figure 3-24) et des franges d'interférence ont clairement été observées quel que soit le temps de dépôt. De plus, la répartition des îlots sur le substrat s'est révélée être homogène. La Figure 3-30 montre les micrographies après filtrage d'îlots de cuivre pour un temps de dépôt de 2 s avec l'image en haute résolution initiale (en bas à gauche). Les défauts visibles sur ces images TEM à haute résolution sont caractéristiques d'une particule multiplement maclée ou plus couramment appelée « multiply twinned particle » avec une morphologie icosaédrique [Hof].

Selon l'orientation de l'icosaèdre, les motifs de la transformée de Fourier varient (en haut à gauche sur les images de la Figure 3-30). Lorsqu'il est orienté selon l'axe $\langle 112 \rangle$ d'ordre 2 (parallèle à une arête), la transformée de Fourier montre des taches dédoublées (cf Figure 3-30 a)) avec différentes distances à la tache centrale indiquant que plusieurs familles de plans cristallographiques sont en orientation de Bragg. Lorsque l'icosaèdre est orienté selon l'axe $\langle 111 \rangle$ d'ordre 3 (perpendiculaire à un plan), la transformée de Fourier montre des taches simples (cf Figure 3-30 b)) à équidistance de la tache centrale indiquant qu'une seule famille de plans est en orientation de Bragg. Lorsqu'il est orienté selon l'axe $\langle 001 \rangle$ d'ordre 5 (passant par un sommet), la transformée de Fourier montre des taches dédoublées (cf Figure 3-30 c)) qui sont toutes à équidistance de la tache centrale indiquant là encore qu'une seule famille de plans est en orientation de Bragg.

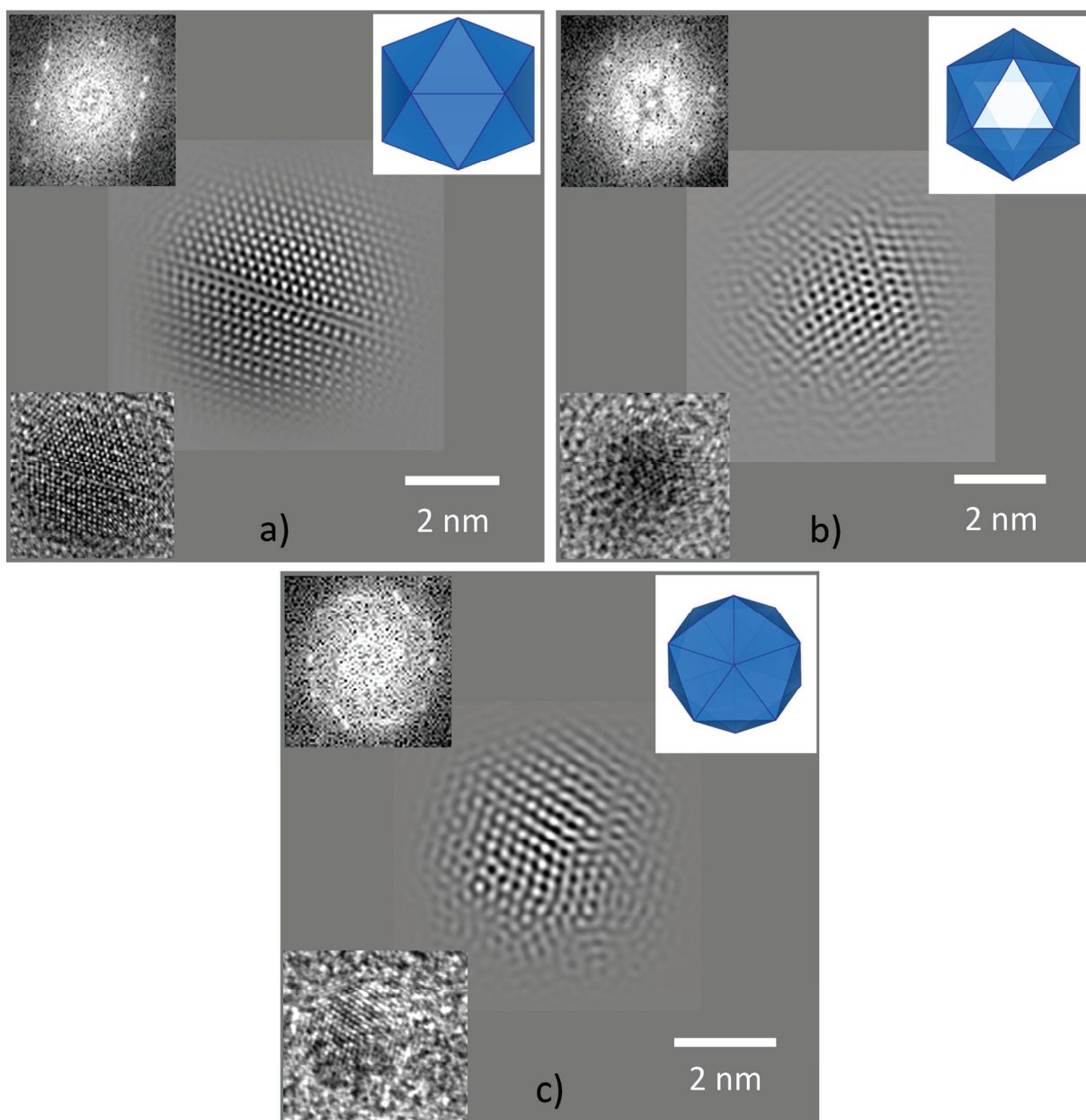


Figure 3-30 : Images HRTEM filtrées avec les transformées de Fourier (en haut à gauche), les images initiales (en bas à gauche) de particules icosaédriques de cuivre 40 W - 2 s (0,8 nm) orientées selon a) un axe $\langle 112 \rangle$ de symétrie 2, b) un axe $\langle 111 \rangle$ de symétrie 3 et c) un axe $\langle 001 \rangle$ de symétrie 5

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Ces images HRTEM ainsi que leur transformée de Fourier sont aussi comparables à d'autres icosaèdres observés dans la littérature. Lee et ses collaborateurs [Zhn] ont par exemple réalisé le même genre d'observations pour des icosaèdres d'argent synthétisés en solution comme le montre la Figure 3-31.

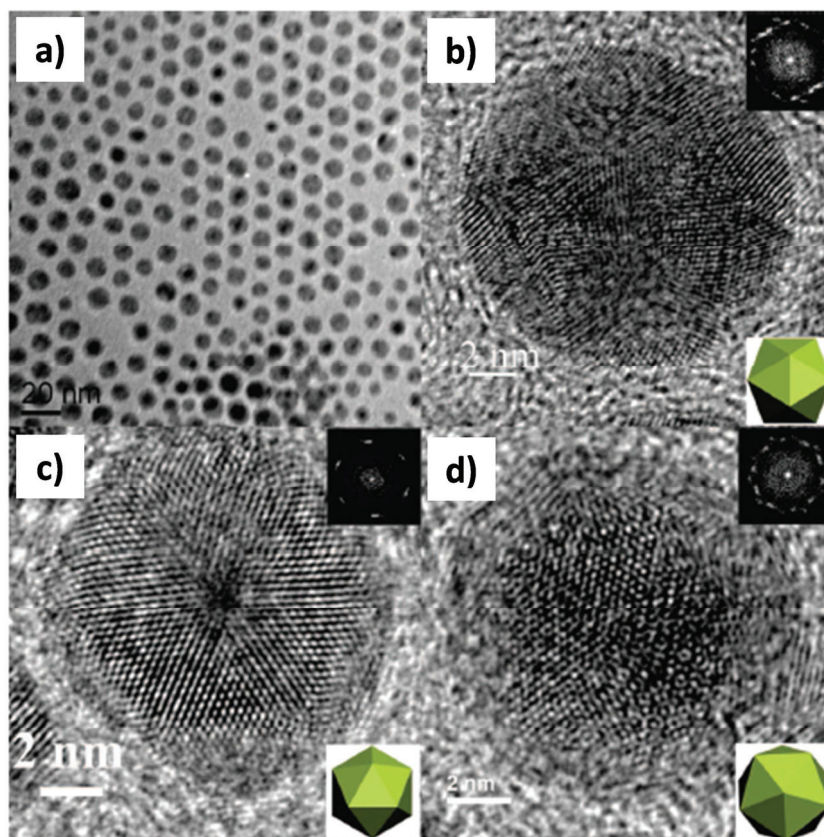


Figure 3-31 : a) Images TEM de particules icosaédriques d'argent synthétisées en solution. b, c, d) Images HRTEM des particules icosaédriques d'argent avec les transformées de Fourier (en haut à droite), orientées respectivement selon un axe $\langle 112 \rangle$, un axe $\langle 111 \rangle$ et un axe $\langle 001 \rangle$

Un icosaèdre est constitué de 20 faces triangulaires apparentées aux plans $\{111\}$ d'un réseau cubique à faces centrées. Ceci est en accord avec l'orientation préférentielle $\langle 111 \rangle$ révélée en diffraction des rayons X (cf Figure 3-13). Chacune des 20 faces triangulaires est construite avec des couches compactes (modèle des sphères dures). Les distances entre atomes dans une même couche correspondent donc au diamètre des sphères. Autour d'un atome central, il est par conséquent possible de placer au maximum 12 atomes comme dans les structures CFC et HC. La symétrie la plus élevée peut être obtenue avec un arrangement icosaédrique ce qui conduit à 6 axes de symétrie d'ordre 5.

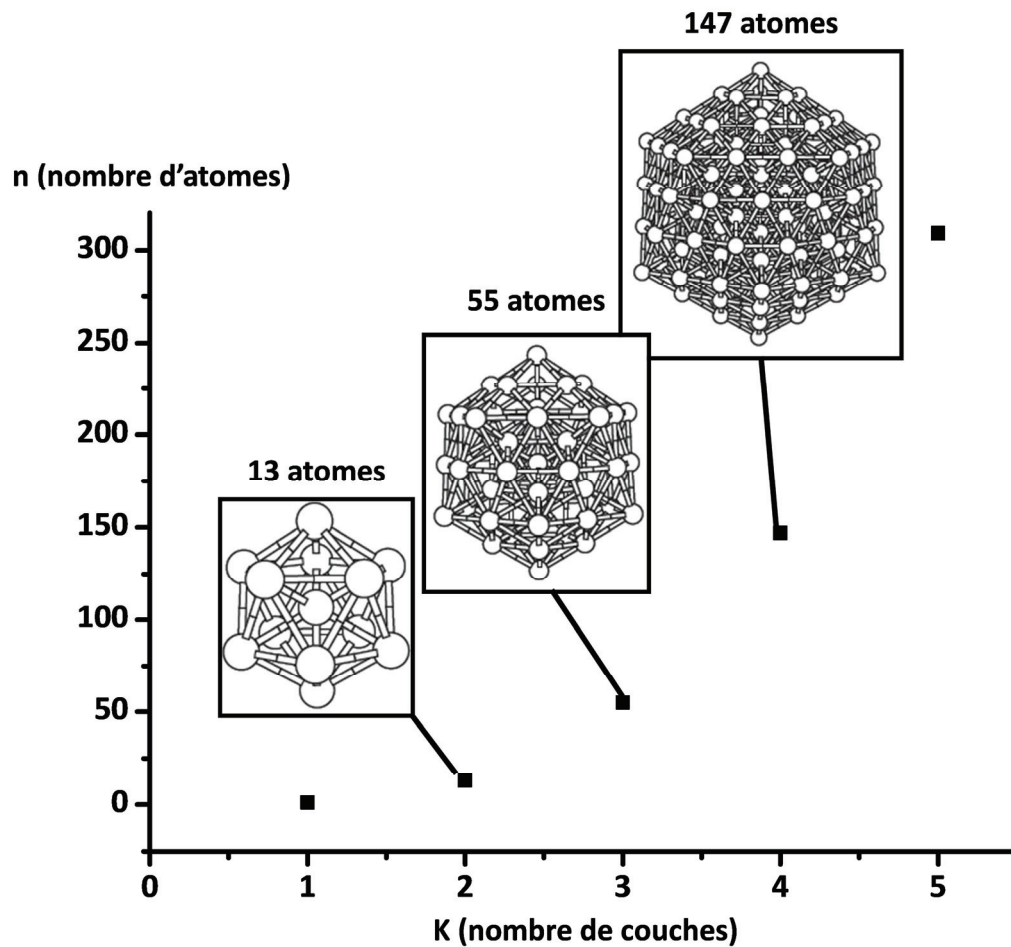


Figure 3-32 : Nombre d'atomes par icosaèdre en fonction du nombre de couches et représentation des icosaèdres pour 2, 3 et 4 couches [Fro]

L'icosaèdre est une structure fortement contrainte car la distance interatomique entre les couches est plus petite que celles dans les couches. Pour cette raison, l'empilement icosaédrique ne peut se faire que pour des particules de tailles relativement petites ayant un ratio surface sur volume important [Mar3]. Le nombre d'atomes par icosaèdre (n) évolue selon la relation : $n = \frac{10}{3} K^3 - 5K^2 + \frac{11}{3} K - 1$ où K est le nombre de couches (cf Figure 3-32). L'icosaèdre n'est donc pas une structure compacte et sa compacité calculée par Mackay [Mac] tend vers 0,688 ce qui se situe entre celle de la structure CFC (0,740) et celle de la structure cubique centrée (0,680).

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Connaissant le flux d'adatoms de cuivre qui est de $(2,57 \pm 0,01) \cdot 10^{15}$ adatoms. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, nous pouvons estimer le nombre d'atomes de cuivre par icosaèdre. En effet, pour le temps de dépôt 2 s présenté dans cette partie, la densité d'îlots que nous avons déterminée à l'aide des images STEM est de $2,22 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, nous reviendrons sur cette valeur dans la dernière partie de ce chapitre qui traite de la modélisation. Pour des temps de dépôts de l'ordre de la seconde, l'incertitude sur la mesure du temps a été considérée. Les mesures s'effectuant manuellement avec un chronomètre, l'incertitude liée au temps de réflexe a été considérée comme étant 0,5 s. Ces valeurs nous permettent d'estimer que le nombre moyen d'atomes de cuivre par icosaèdre est 2300 ± 600 . Ce nombre d'atomes de cuivre par icosaèdre est compatible avec des icosaèdres constitués de 8 couches (1415 atomes), 9 couches (2057 atomes) ou 10 couches (2869 atomes). En effet, en considérant une distribution identique entre les 8, 9 et 10 couches, le nombre d'atomes moyen est 2114 soit très proche de notre valeur expérimentale. Le Tableau 3-14 montre le volume d'un icosaèdre (V_{ico}) de cuivre en fonction du nombre de couches et d'atomes. Ce volume a été calculé selon la relation : $V_{\text{ico}} = \frac{n \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_{\text{Cu}}^3}{C_{\text{ico}}}$ où n est le nombre d'atomes de cuivre par icosaèdre, C_{ico} est la compacité théorique d'un icosaèdre et r_{Cu} est le rayon atomique du cuivre (127,8 pm). La valeur $r_{\text{ico}}^{\text{sphère}}$ présentée dans le Tableau 3-14 correspond au « rayon » de l'icosaèdre en assimilant ce dernier à une sphère.

K (nombre de couches)	n (nombre d'atomes par icosaèdre)	V_{ico} (volume de l'icosaèdre en nm^3)	$r_{\text{ico}}^{\text{sphère}}$ (rayon en nm de l'icosaèdre assimilé à une sphère)
8	1415	18	1,4
9	2057	26	2,1
10	2869	37	2,9

Tableau 3-14 : Volume d'un icosaèdre et son rayon lorsqu'il est assimilé à une sphère en fonction du nombre de couches et d'atomes

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Les valeurs calculées de $r_{\text{ico}}^{\text{sphère}}$ pour des icosaèdres de 8, 9 et 10 couches sont en bon accord avec les rayons des îlots de cuivre mesurés sur les images HRTEM qui sont compris entre 1,5 et 2,5 nm.

Pour un temps de dépôt de 2 s, le nano-dépôt de cuivre est donc constitué de nanoparticules icosaédriques constitués de quelques milliers d'atomes. Cependant, si la morphologie des îlots qui est observée pour un temps de 2 s est bien définie, ce n'est pas le cas lorsque le temps de dépôt augmente comme nous allons le voir dans la partie suivante.

II].B).4 Analyse qualitative des étapes de croissance des nano-dépôts de cuivre

Les résultats obtenus jusqu'à présent sur des nano-dépôts de 4 et 2 s nous ont permis de déterminer que la morphologie de croissance du cuivre dans nos conditions de dépôt était constituée d'îlots 3D et ce sur au moins deux substrats : le silicium et le carbone amorphe qui recouvre les barreaux d'or de la grille TEM. Cependant, les résultats précédents ne considèrent pas l'évolution de la morphologie en fonction du temps de dépôt. La croissance étant un phénomène évolutif, il est nécessaire de considérer ce paramètre temps.

La méthodologie employée pour l'étude des différentes étapes consiste à acquérir des images STEM des îlots de cuivre à différents temps de dépôt. La Figure 3-33 montre l'évolution des îlots de cuivre pour des temps de dépôt respectivement de 1, 2, 4, 5 et 8 s. Comme attendu, la concentration et la forme des îlots varient en fonction du temps de dépôt. Aux premières étapes de la croissance, les îlots sont de forme sphérique (cf Figure 3-33 a)). Puis, conformément à l'étape de nucléation, la densité et le diamètre moyen des îlots augmentent (cf Figure 3-33 b)). A un moment de la croissance, la densité d'îlots diminue, leur taille augmente et certains îlots subissent une altération de leur sphéricité en faveur d'une forme plus aplatie aux pôles (cf Figure 3-33 c)) jusqu'à ce que chacun d'entre eux montre cette forme ovale (cf Figure 3-33 d)) correspondant à l'étape de saturation. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation dans la taille moyenne des îlots jusqu'à ce qu'ils commencent à former un film continu (pratiquement le cas à la Figure 3-33 e)) ce qui est cohérent avec l'étape de coalescence et le début de la croissance continue.

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

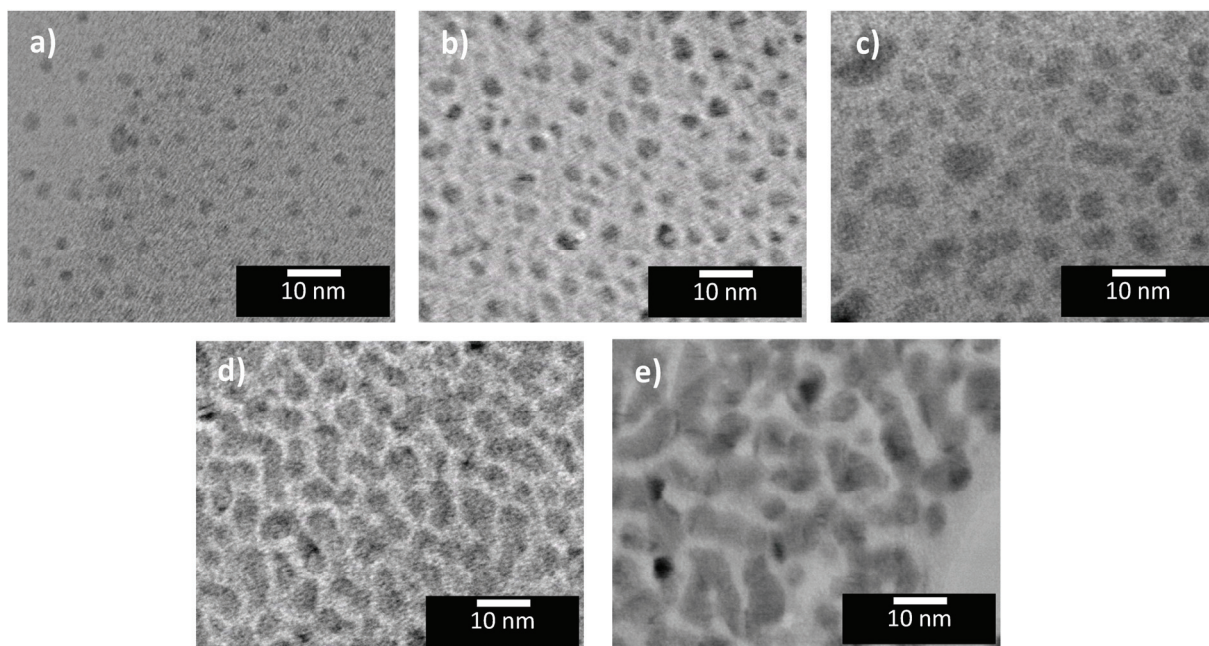


Figure 3-33 : Images STEM à a) 1 s, b) 2 s, c) 4 s, d) 5 s et e) 8 s

Cette évolution d'îlots à la sphéricité bien définie vers un réseau d'îlots plus gros à la forme complexe est similaire à ce que décrivent Barreca et ses collaborateurs pour des dépôts d'or par pulvérisation cathodique RF sur SiO_2 (cf Figure 3-34).



Figure 3-34 : Représentation schématique des morphologies possibles : 1) îlots sphériques, 2) îlots non sphériques et 3) film continu d'après [Bar]

III] Modélisation de la cinétique de croissance des nano-dépôts de cuivre

Afin de confirmer la morphologie de croissance du cuivre, nous avons déterminé les valeurs des grandeurs caractéristiques du modèle de la cinétique de croissance que nous avons décrit au chapitre 1. A partir des mesures expérimentales du flux d'adatoms I_0 , du temps de dépôt t , de la densité d'îlots par cm^2 n_c , et de leur taux de couverture φ_c , cette dernière grandeur ayant été assimilée au taux de couverture de la première monocouche $\varphi^{(1)} = \varphi_s + \varphi_c$ car le taux de couverture des adatoms φ_s est négligeable dans nos conditions de dépôt, nous avons identifié les paramètres du modèle pour que les résultats coïncident avec la réalité expérimentale. Les différents programmes pour intégrer le modèle et identifier les paramètres ont été réalisés dans l'environnement de programmation Matlab en collaboration avec Jean Toutain du département TREFLE (TRansferts Écoulements FLuides Énergétique UMR 8508) de l'I2M (Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux UMR 5295). Les résultats obtenus ont été discutés avec A. Galdikas de l'université de Kaunas (Lituanie).

III].A) Extraction des données expérimentales

L'extraction des données expérimentales n_c et $\varphi^{(1)}$ a été effectuée par seuillage suivi d'une binarisation des images STEM de la Figure 3-33. La Figure 3-35 montre les différentes étapes nécessaires à leur obtention. La délimitation de chaque îlot a été tracée avec le logiciel. Le critère décisif pour la validation de la taille de chaque îlot est l'œil humain.

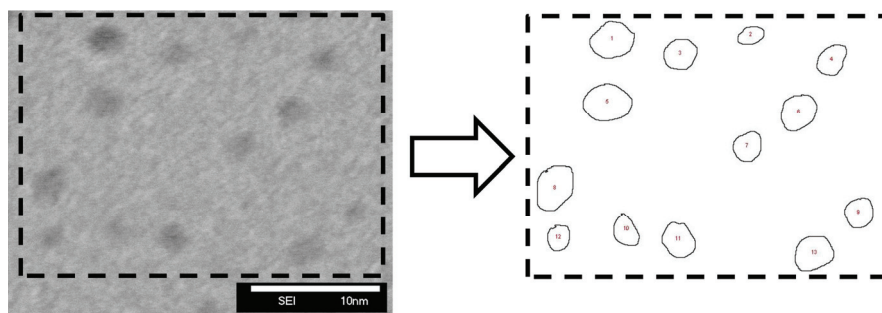


Figure 3-35 : Extraction des grandeurs n_c et $\varphi^{(1)}$ à partir des images STEM pour un nano-dépôt de cuivre 40 W - 1 s (0,4 nm)

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Les valeurs expérimentales de la densité d'îlots n_c et du taux de couverture $\varphi^{(1)}$ déterminés pour chaque temps de dépôt sont présentées dans le Tableau 3-15. Ces valeurs sont le résultat d'une moyenne effectuée sur différentes images (enregistrées à divers grossissements et sur différentes zones de l'échantillon) et nous avons considéré leur incertitude négligeable. L'incertitude sur le temps de dépôt est de 0,5 s.

$t_{\text{dépôt}} \text{ (s)}$	$1,0 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$	$8,0 \pm 0,5$
$n_c \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$2,2 \cdot 10^{12}$	$2,2 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^{11}$
$\varphi^{(1)} \equiv \varphi_c$	0,12	0,30	0,37	0,45	0,60

Tableau 3-15 : Valeurs expérimentales des densités d'îlots et des taux de couverture

III].B) Résolution du modèle

III].B).1 Identification des paramètres du modèle

Rappelons que dans nos conditions de dépôt, φ_s est négligeable et que $\varphi^{(K)}$, pour $K > 1$, n'est pas accessible expérimentalement. De plus, les paramètres du modèle sont : les coefficients de fixation α_{ij} qui représentent des probabilités et sont sans unité, la longueur de diffusion des adatoms λ , la longueur de diffusion des adatoms au sommet des îlots $\lambda_T^{(K)}$ (elle est considérée constante quelle que soit la monocouche et est donc notée simplement λ_T) et la longueur de migration des îlots β . Ces trois derniers paramètres s'expriment en unité de distance atomique. La valeur du flux d'adatoms de cuivre déterminée par ICP-OES est : $I_0 = 2,57 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. La valeur de la grandeur C représente le nombre de sites d'adsorption à la surface du substrat. Dans [Gal1-Gal2], le substrat utilisé est du carbone amorphe que nous avons assimilé à la membrane de carbone-formvar recouvrant nos grilles TEM. Par conséquent, nous avons employé la même valeur de C à savoir 10^{16} cm^{-2} . La valeur du flux relatif $i_0 = I_0/C$ est donc $0,257 \text{ s}^{-1}$.

L'identification des paramètres du modèle a été effectuée par une méthode de type moindres carrés non-linéaires visant à minimiser la distance entre les trajectoires issus de la résolution du modèle présenté au chapitre 1 (i.e., n_c , φ_c , φ_s et $\varphi^{(K)}$ en fonction du temps) et les mesures présentées ci-dessus, le but étant d'obtenir un jeu de paramètres permettant de

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

reproduire fidèlement l'évolution du dépôt. Dans ce processus d'optimisation, une étape capitale réside en l'initialisation des paramètres dont dépendent les valeurs renvoyées par l'algorithme. Ainsi, un soin particulier a été apporté pour notamment vérifier, à convergence, la contrainte $\alpha_{ij} < 1$. A titre d'illustration, la Figure 3-36 montre le résultat de la résolution du modèle pour deux jeux de paramètres obtenus par l'algorithme de minimisation, et dont les courbes représentatives sont tracées respectivement en rouge et en bleu. Les points expérimentaux ainsi que l'incertitude sur le temps de dépôt sont représentés sur la figure. La courbe bleue représente le meilleur ajustement, même pour l'évolution de n_c , où l'écart avec les points expérimentaux est plus marqué. En effet, la valeur des paramètres est valide dans le cadre du modèle contrairement à celle de la courbe rouge. Pour cette dernière, les valeurs de α_{A0} et α_{AA} sont respectivement de 8895 et 178 ce qui est absurde dans le cadre du modèle.

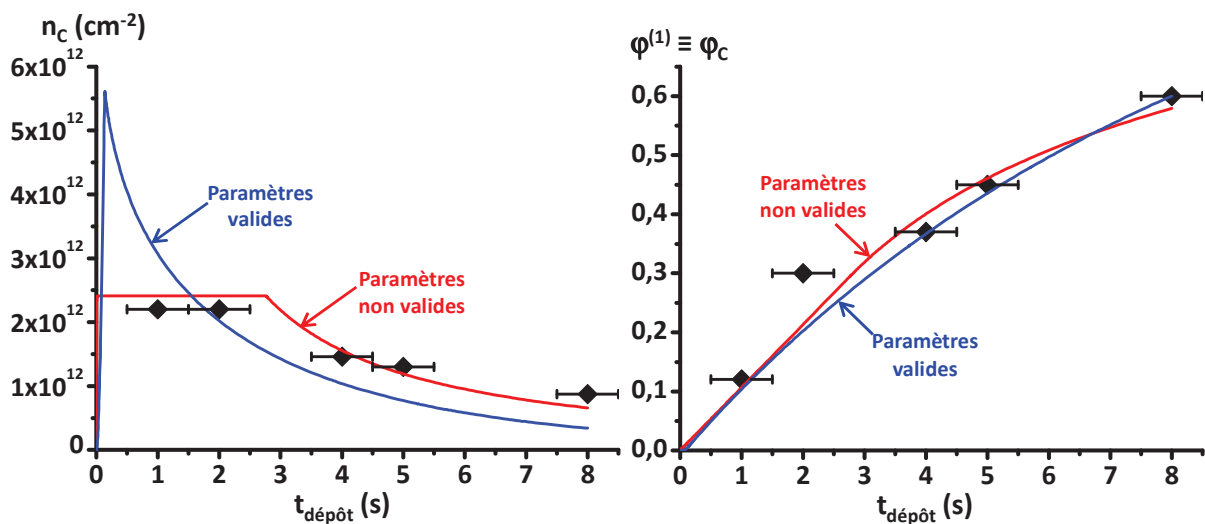


Figure 3-36 : Evolutions de $\phi^{(1)}$ et n_c en fonction du temps de dépôt pour les nano-dépôts de cuivre obtenues par la méthode des moindres carrés. La courbe bleue représente une solution au modèle avec des paramètres valides, la courbe rouge représente une solution au modèle avec des paramètres non valides

Le Tableau 3-16 présente la valeur des paramètres valides de la courbe bleue ci-dessus. Nos résultats sont comparés avec ceux obtenus par A. Galdikas dans [Gal1-Gal2] pour un dépôt de cuivre et un dépôt d'or. Les points expérimentaux de l'étude [Gal2] sont issus de dépôts de cuivre réalisés par pulvérisation par faisceau d'ions ou IBS pour « Ion

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

Beam Sputtering » sur un substrat de carbone amorphe [Xu1]. Dans l'étude [Gal1], ils sont issus de dépôts d'or réalisés par pulvérisation cathodique sur carbone amorphe [Muz].

Paramètres	Nano-dépôts de cuivre	Dépôts de cuivre par IBS [Xu1] modélisés dans [Gal2]	Dépôts d'or par pulvérisation [Muz] modélisés dans [Gal1]
α_{AO}	0,25	0,20	0,40
α_{AA}	0,98	1,00	0,50
α_{AC}	0,40	0,18	0,55
α_{AT}	0,72	0,10	0,8
λ (unité de distance atomique)	36	65	35
λ_T (unité de distance atomique)	12	65	10
β (unité de distance atomique)	39	65	33
i_0 (s ⁻¹)	0,257	0,005	0,012

Tableau 3-16 : Comparaison des paramètres du modèle obtenus par identification des paramètres du modèle par rapport aux points expérimentaux obtenus pour nos nano-dépôts de cuivre, des dépôts de cuivre par IBS réalisés dans [Xu1] et des dépôts d'or par sputtering réalisés dans [Muz]

III].B).2 Validité du modèle pour nos nano-dépôts de cuivre

L'évolution du taux de couverture des adatomes dépend fortement de la valeur des coefficients α_{ij} et dans une moindre mesure de la valeur de λ_T . Le bon accord entre nos points expérimentaux et la courbe $\varphi_C = f(t)$ sur la Figure 3-36 confirme la validité de l'identification de ces paramètres. Un autre moyen de vérification de la pertinence de nos coefficients α_{ij} consiste à calculer les rapports α_{AO}/α_{AC} et α_{AT}/α_{AC} . En effet, si le rapport

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

$\alpha_{AO}/\alpha_{AC} < 1$, la croissance se fait en îlots et si le rapport $\alpha_{AT}/\alpha_{AC} > 1$, les îlots sont 3D (ils sont 2D sinon). Dans notre cas, le rapport $\alpha_{AO}/\alpha_{AC} \approx 0,63$ et le rapport $\alpha_{AT}/\alpha_{AC} \approx 1,80$ ce qui confirme bien que la croissance se fait en îlots et qu'ils sont 3D rejoignant ainsi les observations TEM et AFM. La faible longueur d'un adatome au sommet des îlots λ_T est aussi une caractéristique des dépôts 3D. Sa valeur, qui est de 12 dans notre cas, est relativement faible et confirme que la tendance à former des îlots 3D est prononcée dans nos conditions de dépôt.

Concernant l'évolution de la courbe $n_c = f(t)$, les différences observées avec les points expérimentaux impliquent que les valeurs des paramètres λ et β sont plus sujettes à caution. En effet, contrairement au taux de couverture par les îlots et comme le montre la Figure 3-37, la cinétique de l'évolution de la densité d'îlots dépend de ces deux paramètres. Lorsque λ augmente, la valeur maximale de la densité d'îlots $n_c(\text{max})$ diminue et la durée de la saturation est plus importante, en d'autres termes, le plateau observé pour les valeurs $\lambda = 15$ et $\lambda = 30$ sur la Figure 3-37 est plus large. A noter que sur la Figure 3-37 ci-dessous, les unités sont arbitraires et il ne faut donc pas tenir compte de ces valeurs de λ dans l'absolu. La seconde courbe de la Figure 3-37 donne l'évolution de β_0 qui est proportionnel à β . Les différences constatées dans notre cas pour n_c peuvent s'expliquer par l'incertitude sur le temps de dépôt qui est de 0,5 s. Cette incertitude est particulièrement importante pour les deux premiers points expérimentaux à 1 et 2 s. Cependant, malgré cette incertitude, l'allure de la courbe $n_c = f(t)$ est cohérente avec le flux important dans nos conditions de dépôt. Par conséquent, l'évolution de n_c modélisée pour nos nano-dépôts, avec une augmentation abrupte aux tous premiers instants pendant une durée de l'ordre d'un dixième de seconde, même si elle ne peut être connue précisément en raison de la limitation de la mesure du temps de dépôt, est cohérente.

La diminution de la densité d'îlots est donc observée à partir d'un temps de dépôt très court. A ce même temps de dépôt, le taux de couverture des îlots est très faible (de l'ordre de 0,05). La chute de la densité d'îlots signifie qu'ils se rejoignent, c'est l'étape de coalescence. La coalescence des îlots est donc présente aux premiers instants du nano-dépôt. A une si faible valeur du taux de couverture, le mécanisme de coalescence attendu est la coalescence par mobilité des îlots [Vic] qui est modélisée par le paramètre β . En effet,

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

lorsque les îlots sont peu mobiles, la coalescence est atteinte pour des taux de couverture élevés et des tailles d'îlots importantes [Bat].

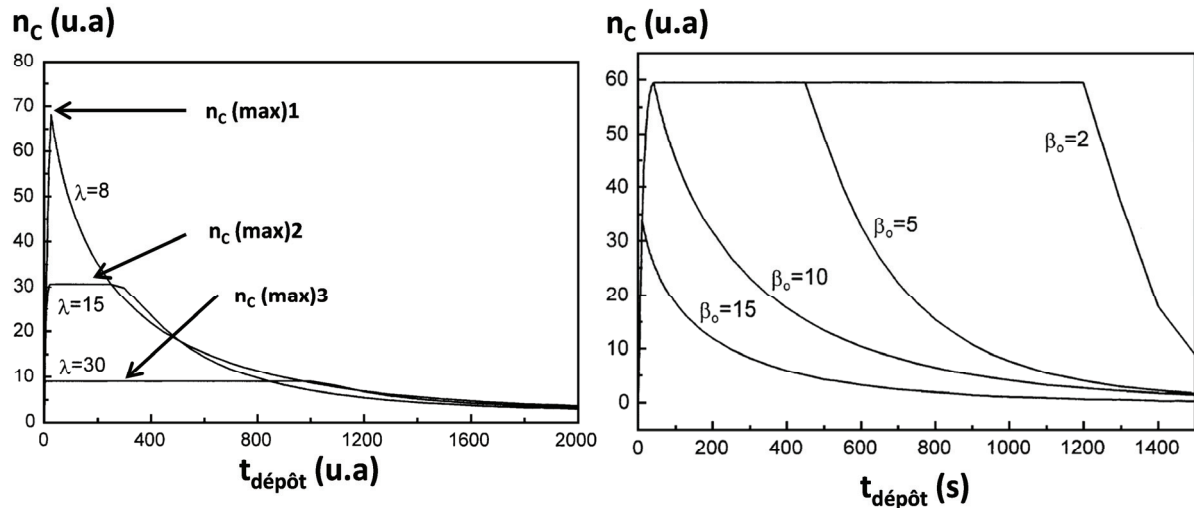


Figure 3-37 : Evolution de la densité d'îlots en fonction du temps de dépôt calculée pour diverses valeurs de λ et β_0 qui est proportionnel à β

III].B).3 Comparaison de nos paramètres avec ceux de la littérature

III].B).3.i Comparaison avec des dépôts de cuivre

Les valeurs des paramètres α_{ij} issues de la référence [Gal2] sont données à titre indicatif. En effet, dans la publication, afin de pouvoir comparer différents matériaux (cuivre, or, nickel, platine et fer), certaines valeurs ont été fixées. Elles ne peuvent par conséquent pas être utilisées comme point de comparaison. La valeur du flux i_0 dans notre étude est 51,4 fois plus élevée. Ceci explique que les temps de dépôt nécessaires pour atteindre des taux de couverture ou des densités d'îlots équivalentes à [Gal2] sont beaucoup plus courts. La cinétique de croissance est beaucoup plus rapide dans notre cas. Par exemple, pour atteindre un taux de couverture de 40 %, 4,5 s sont nécessaires dans notre cas contre 500 pour les dépôts de cuivre par IBS, comme le montre la Figure 3-38.

Concernant les valeurs de λ , λ_T et β , la comparaison avec [Gal2] est pertinente. Dans notre cas, ces trois valeurs sont inférieures : respectivement 36, 12 et 39 contre 65, 65 et 65. Pour des matériaux ayant une morphologie de croissance 2D tels que le platine ou le fer, λ_T dans [Gal2] est de 200. Pour λ , sa valeur plus faible dans notre cas est cohérente avec une

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

durée de saturation faible et une valeur $n_c(\text{max})$ plus importante. C'est effectivement ce qui est constaté car la valeur de saturation, même si elle ne peut être connue avec certitude, est de l'ordre de $5,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ dans notre étude contre $2,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ dans [Gal2], comme le montre la Figure 3-38.

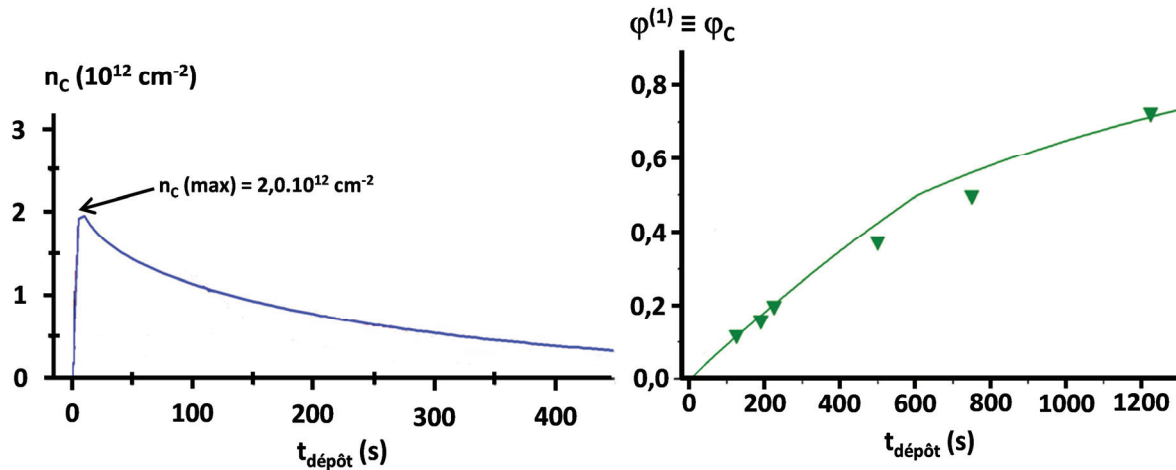


Figure 3-38 : Résultat de l'affinement de $\phi^{(1)}$ et n_c en fonction du temps de dépôt effectué dans [Gal2] pour les dépôts de cuivre réalisés par IBS dans [Xu1]

III].B).3.ii Comparaison avec des dépôts d'or réalisés dans les mêmes conditions

Il n'existe pas à notre connaissance d'étude réalisée pour le cuivre dans nos conditions de dépôts. Cependant, les dépôts d'or réalisés par Muzard et ses collaborateurs dans [Muz] et affinés dans [Gal1] ont été réalisés par sputtering et avec un flux i_0 de 0,012 plus proche du nôtre. De plus, l'or est un matériau qui adopte une morphologie de croissance 3D [Bla1-Bla2] rendant ainsi la comparaison cohérente.

Le calcul des rapports α_{A0}/α_{AC} et α_{AT}/α_{AC} pour ces dépôts d'or donne respectivement 0,73 et 1,45, ce qui est très proche de ceux obtenus pour nos nano-dépôts (0,63 et 1,80). Ceci confirme que la morphologie de croissance 3D observée pour les dépôts d'or [Muz], est la même que la nôtre. Comme le montre l'évolution de $\phi^{(1)} = f(t)$ sur la Figure 3-39, le temps de dépôt pour atteindre un taux de couverture de 40 % est de l'ordre de 80 s qui est plus proche de nos temps caractéristiques que les dépôts de cuivre par IBS.

Pour λ , λ_T et β , les valeurs obtenues sont remarquablement proches (cf Tableau 3-16). C'est aussi ce qui est constaté pour la valeur $n_c(\text{max})$ sur la courbe $n=f(t)$ de la Figure 3-39. Cette dernière vaut $6,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ contre $5,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ dans notre cas.

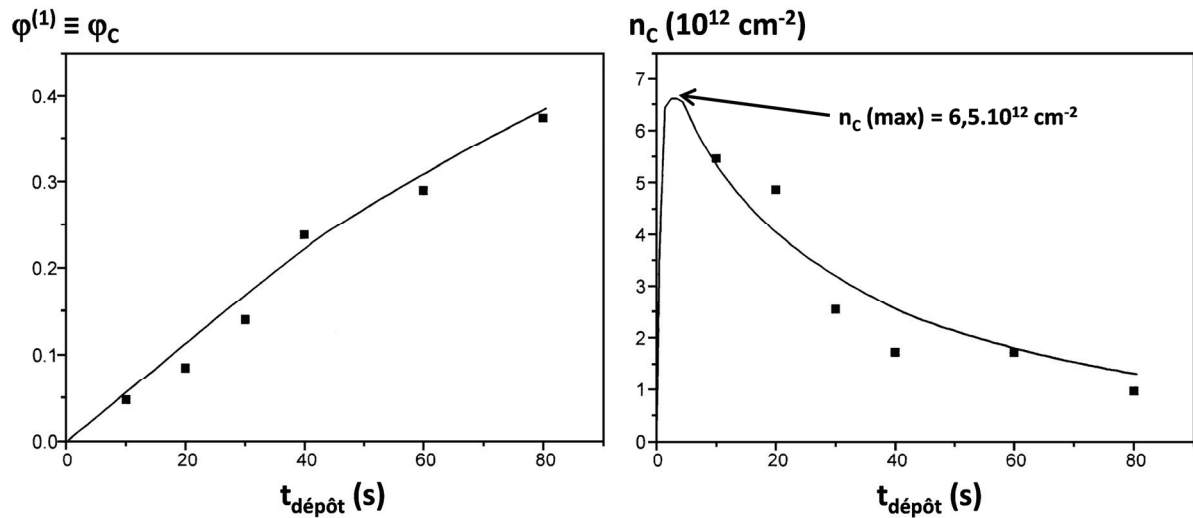


Figure 3-39 : Résultat de l’affinement de $\varphi^{(1)}$ et n_c en fonction du temps de dépôt effectué dans [Gal2] pour les dépôts de cuivre réalisés par IBS dans [Xu1]

III].B).4 Conclusion sur la cinétique de croissance des nano-dépôts de cuivre

La modélisation réalisée sur nos nano-dépôts de cuivre a donc permis de valider le modèle d’A. Galdikas pour des temps caractéristiques de l’ordre de la seconde. Malgré la différence dans les conditions de dépôt qui influent notamment sur le flux et l’énergie des adatomes de cuivre, la croissance de nos nano-dépôts de cuivre est similaire à ce qui est observé dans la littérature [Xu1-Xu2-Bla1-Bla2]. Les résultats de la modélisation effectuée dans [Gal1] pour des dépôts d’or réalisés dans des conditions proches des nôtres et qui sont connus pour leur morphologie de croissance 3D, sont aussi très convaincants. Les résultats de la modélisation ont donc confirmés la croissance 3D du cuivre dans nos conditions de dépôt.

La valeur importante du flux explique l’augmentation abrupte de la densité d’îlots. La coalescence est donc présente dès les premiers instants dans nos conditions de dépôt. Ce phénomène de coalescence précoce est caractéristique de la coalescence par mobilité des îlots. La mobilité des îlots de cuivre signifie que l’énergie des adatomes de cuivre arrivant sur le substrat est relativement importante [Sig]. Cette énergie augmente lorsque la puissance appliquée à la cathode augmente [Bha] et que la pression de gaz plasmagène diminue [Gao]. Nos conditions de dépôt avec une pression de 10^{-2} mbar et une puissance appliquée de 40 W

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

soit 2 W.cm^{-2} seraient donc idéales pour enclencher la mobilité des îlots de cuivre se formant à la surface du substrat.

Enfin, pour améliorer la qualité de la modélisation, il faudrait augmenter la quantité des points expérimentaux. Il serait notamment intéressant d'effectuer plus de mesures dans un intervalle de temps de quelques dixièmes de secondes. Si la machine de pulvérisation employée dans cette étude ne permet pas un contrôle aussi poussé du temps de dépôt, il est tout à fait possible d'envisager une machine qui le puisse. L'influence de grandeurs telles que la température de dépôt ou le flux d'adatoms sur la morphologie de croissance pourrait aussi être intéressante à étudier.

Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons présenté les conditions de dépôts nécessaires à la préparation des nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium. Pour y parvenir, des caractérisations SEM, TEM, XRD et GIXRD ont préalablement été faites sur des couches minces submicroniques de 12 à 1 440 nm. Ces caractérisations ont permis de connaître dans un premier temps les puissances à appliquer à chaque cathode. Pour le cuivre, afin d'éviter une oxydation lors des dépôts à basse puissance (< 30 W), la puissance retenue est de 40 W. Pour le fluorure de lithium, il n'y a pas eu d'oxydation constatée et la puissance a été choisie afin d'avoir le meilleur compromis entre la vitesse de dépôt, qui doit être élevée et l'échauffement de la cathode qui doit être faible. Cette puissance est de 70 W. Dans un second temps, la vitesse, l'homogénéité et les flux des dépôts ont été mesurés. Dans les conditions ainsi établies, la vitesse de dépôt du cuivre est de $0,40 \text{ nm.s}^{-1}$ avec un flux molaire de $(4,27 \pm 0,02) \cdot 10^{-9} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ et la vitesse de dépôt du fluorure de lithium est de $3,33 \cdot 10^{-2} \text{ nm.s}^{-1}$ avec un flux molaire de $(2,41 \pm 0,01) \cdot 10^{-10} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Une fois les paramètres de dépôt réglés, des nano-dépôts de fluorure de lithium et de cuivre ont été étudiés. Les analyses EELS effectuées sur des nano-dépôts de fluorure de lithium de 150 s (5 nm) ont permis de confirmer la présence de LiF. La comparaison avec des poudres lithiées a montré que si il est possible qu'un peu de carbonate ait été formé, l'exposition à l'air d'une dizaine de minutes n'avait pas ou peu d'influence sur les nano-dépôts de fluorure de lithium. Les analyses AFM ont confirmé la morphologie 3D souhaitée pour les nano-dépôts. Concernant les nano-dépôts de cuivre, les mêmes analyses ont montré qu'ils étaient non oxydés et qu'ils présentaient la morphologie souhaitée. De plus, une étude plus poussée par microscopie électronique a pu être réalisée (TEM, HRTEM et STEM). A un temps de dépôt de 2 s, la HRTEM a montré qu'ils sont composés d'îlots icosaédriques. La cinétique de croissance du cuivre a été étudiée à l'aide d'images STEM acquises à 1, 2, 4, 5 et 8 s. La mesure des densités et des taux de couverture des îlots a permis de confirmer que les nano-dépôts rentraient dans le cadre du modèle d'A. Galdikas présenté au chapitre 1. Cette modélisation a permis d'affiner notre compréhension de la croissance du cuivre. Les résultats de la modélisation ont confirmé la morphologie de croissance 3D du cuivre. Ils ont aussi permis d'établir que dans nos conditions de dépôt, les

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

îlots de cuivre se formant à la surface du substrat possèdent une certaine mobilité qui accélère le phénomène de coalescence. Il s'agit du phénomène de croissance par mobilité.

L'objectif qui consistait à contrôler les conditions de dépôt pour le cuivre et le fluorure de lithium afin d'avoir une morphologie faite d'îlots d'une taille de l'ordre de 5 nm a donc été atteint. Dans le chapitre suivant, nous présenterons l'étude du nano-composite élaboré avec les conditions de dépôt déterminées dans ce chapitre.

Bibliographie du chapitre 3

- [Atl] C.C. Ahn, O.L. Krivanek « EELS Atlas a reference guide of electron energy loss spectra covering all stable elements » ASU HREM facility Gatan
- [Bar] D. Barreca, A. Gasparotto, E. Tondello, G. Bruno, M. Losurdo « Influence of process parameters on the morphology of Au/SiO₂ nanocomposites synthesized by radio-frequency sputtering » *J. Appl. Phys* **2004** 96 1655
- [Bat] M.C. Bartelt, J.W. Evans « Dendritic islands in metal-on-metal epitaxy I. Shape transitions and diffusion at island edges » *Surf. Sci.* **1994** 314 1 L829
- [Bha] V. Bhatt, S. Chandra « Silicon dioxide films by RF sputtering for microelectronic and MEMS applications » *J. Micromech. Microeng.* **2007** 17 1066
- [Bil] A. Billard, F. Perry « Pulvérisation cathodique magnétron » *Techniques de l'ingénieur* **2005** m1654
- [Bla1] J.A Blackman, A. Wilding « Scaling theory of island growth in thin films » *Europhys. Lett.* **1991** 16 1 115
- [Bla2] J.A Blackman « Growth models for discontinuous films » *Physica A* **1995** 220 1-2 85
- [Coe] F. Cosset, A. Celerier, B. Barelaud, J.C. Vareille « Thin reactive LiF films for nuclear sensors » *Thin Solid Films* **1997** 303 191
- [Cos1] F. Cosandey, J.F. Al-Sharab, F. Badway, G.G. Amatucci, P. Stadelmann « EELS spectroscopy of iron fluorides and FeF_x/C nanocomposite electrodes used in Li-ion batteries » *Microsc. Microanal.* **2007** 13 87
- [Cos2] F. Cosandey, D. Suc, M. Sina, N. Pereira, G.G. Amatucci « Fe valence determination and Li elemental distribution in lithiated FeO_{0.7}F_{1.3}/C nanocomposite battery materials by electron energy loss spectroscopy (EELS) » *Micron* **2012** 43 1 22
- [Don] L. Dong, D.J. Srolovitz « Texture development mechanisms in ion beam assisted deposition » *J. Appl. Phys.* **1998** 84 5261
- [Fen] F. Wang, J. Graetz, M.S. Moreno, C. Ma, L. Wu, V. Volkov, Y. Zhu « Chemical distribution and bonding of lithium in intercalated graphite: identification with optimized electron energy loss spectroscopy » *Am. Chem. Soc.* **2011** 5 2 1190

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

- [Fro] M.C. Fromen « Etude expérimentale et modélisation de la structure de nanoparticules magnétiques : des particules isolées aux assemblages » Thèse Université de Toulouse **2003**
- [Gal1] A. Galdikas « Thin film deposition onto the rough surface : phenomenological investigations » *Thin Solid Films* **2002** 418 112
- [Gal2] A. Galdikas « Study of nanoclusters growth at initial stages of ultrathin film deposition by kinetic modeling » *App. Surf. Sci.* **2008** 254 3964
- [Gao] P. Gao, L.J. Meng, M.P. dos Santos, V. Teixeira, M. Andritschky « Influence of sputtering pressure on the structure and properties of ZrO₂ films prepared by rf reactive sputtering » *Appl. Surf. Sci.* **2001** 173 84
- [Gol] F. Golek, P. Mazur « LiF thin layers on Si (100) studied by ESD, LEED, AES, and AFM » *Surf. Sci.* **2003** 541 173
- [Gru1] L.A. Grunes, R.D. Leapman, C.N. Wilker, R. Hoffman, A.B. Kunz « Oxygen K near-edge fine structure : an electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d transition-metal oxides » *Phys. Rev. B* **1982** 25 7157
- [Hen] S.J. Henley, M.N.R. Ashfold, S.R.J. Pearce « The structure and composition of lithium fluoride films grown by off-axis pulsed laser ablation » *Appl. Surf. Sci.* **2003** 217 68
- [Hof] H. Hofmeister « Forty years study of fivefold twinned structures in small particles and thin films » *Cryst. Res. Technol.* **1998** 33 1 3
- [Le] M.T. Le, Y.U. Sohn, J.W. Lim¹, G.S. Choi « Effect of sputtering power on the nucleation and growth of Cu films deposited by magnetron sputtering » *Materials Transactions* **2010** 51 1 116
- [Leap] R.D. Leapman, L.A. Grunes, P.L. Fejes « Study of the L₂₃ edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory » *Phys. Rev. B.* **1982** 26 614
- [Mac] A.L. Mackay « A dense non-crystallographic packing of equal spheres » *Acta Cryst.* **1962** 15 916
- [Mar3] T.P. Martin « Shells of atoms » *Phys. Rep.* **1996** 273 199
- [Mas] A. Masten, P. Wissman « Optical studies on thin copper films on Si (111) » *App. Surf. Sci.* **2011** 257 4422

Chapitre 3 : Nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes

- [Muz] S. Muzard, C. Templier, J. Delafond, J.C. Girard, D. Thiaudiere, L. Pranevicius, A. Galdikas « Development of the microstructure of sputter deposited gold on amorphous carbon » *Surf. and Coat. Technol.* **1998** 100-101 98
- [Pan] Informations sur le logiciel HighScore disponibles sur <http://www.panalytical.com>
- [Per] A. Perea, J. Gonzalo, C.N. Afonso, S. Martelli, R.M. Montereali « On the growth of LiF films by Pulsed Laser Deposition » *Appl. Surf. Sci.* **1999** 138-139 533
- [Scu] L. Scudieroa, A. Fasasib, P.R. Griffiths « Characterization of a controlled electroless deposition of copper thin film on germanium and silicon surfaces » *App. Surf. Sci.* **2001** 179 68
- [Sig] M.A. Signore, E. Bellini, A. Taurino, M. Catalano, M.C. Martucci, P. Cretì, L. Vasanelli, P. Siciliano, F. Quaranta « Structural and morphological evolution of aluminum nitride thin films: influence of additional energy to the sputtering process » *J. of Phys. and Chem. of Solids* **2013** 74 1444
- [Vic] M. Vicanek, N.M. Ghoniem « The effects of mobility coalescence on the evolution of surface atomic clusters » *Thin Solid Films* **1992** 207 90
- [Xu1] S. Xu, B.L. Evans « Nucleation and growth of ion beam sputtered metal films » *J. Mater. Sci.* **1992** 27 11 3108
- [Xu2] S. Xu, B. L. Evans, D.I. Flynn, C. En « The study of island growth of ion beam sputtered metal films by digital image processing » *Thin Solid Films* **1994** 238 54
- [Zhn] Q. Zhang, J. Xie, J. Yang, J.Y. Lee « Monodisperse icosahedral Ag, Au, and Pd nanoparticles: size control strategy and superlattice formation » *ACS Nano* **2009** 3 1 139

Chapitre 4 : Etude du nanocomposite LiF-Cu

I] Composition et nanostructuration du nanocomposite.....	150
I].A) Synthèse du nanocomposite (LiF-Cu) _N (x : 1).....	150
I].B) Contrôle de l'oxydation en EELS	152
I].C) Morphologie du nanocomposite	156
I].D) Percolation des phases Cu et LiF dans le nanocomposite	159
I].D).1. Contrôle de la percolation dans l'épaisseur par XPS.....	159
I].D).1.i Présence de carbonates à la surface.....	160
I].D).1.ii Contrôle de l'oxydation du fluorure de lithium	161
I].D).1.iii Contrôle de l'oxydation du cuivre	162
I].D).1.iv Contrôle du rapport LiF/Cu dans l'épaisseur du composite	165
I].D).2. Contrôle de la percolation électrique dans l'épaisseur par mesures de conductivité électrique	166
I].D).2.i Choix du métal pour les contacts électriques	167
I].D).2.ii Conductivité électrique du nano-dépôt de fluorure de lithium	169
I].D).2.iii Conductivité électrique du composite	170
II] Caractérisations électrochimiques préliminaires	172
II].A) Détermination de la configuration de cellule électrochimique.....	172
II].A).1. Configuration en électrolyte liquide.....	173
II].A).2. Configuration mixte en électrolyte solide-liquide.....	174
II].B) Tests électrochimiques	175
II].B).1. Capacités théoriques selon x et N et conditions de cyclages.....	175
II].B).2. Influence de la taille des îlots de fluorure de lithium sur un composite (LiF-Cu) (2,1 : 1)	178
II].B).2.i Taille d'îlots de 5 nm	178
II].B).2.ii Taille d'îlots de 10 nm	181
II].B).3. Augmentation de la conductivité de l'électrode.....	182

II].B).3.i Composite (LiF-Cu) ₁₅ (1,3 : 1)	182
II].B).3.ii Comparaison avec d'autres systèmes LiF-M de la littérature.....	185
II].C) Conclusions et perspectives d'améliorations pour notre composite.....	188
Conclusion du chapitre 4	190
Bibliographie du chapitre 4.....	192

Le chapitre précédent a permis de montrer que nous savons préparer des nano-dépôts de cuivre ou de fluorure de lithium sous forme d'îlots non couvrants de quelques milliers d'atomes. Dans ce chapitre, nous nous proposons donc de synthétiser le composite constitué d'un nombre N d'alternances Cu – LiF et de vérifier qu'il possède bien les caractéristiques attendues. Ces dernières sont le rapport $x = n_{\text{LiF}}/n_{\text{Cu}}$ où n_{LiF} et n_{Cu} sont respectivement la quantité de matière de LiF et de Cu, la taille des îlots et la percolation électrique dans l'épaisseur. Dans ce chapitre, un composite LiF-Cu de rapport x et réalisé avec N alternance de la séquence Cu-LiF sera noté $(\text{LiF-Cu})_N (x : 1)$.

Dans une première partie, la vérification de la composition et de la nanostructuration du composite seront présentées. Tout d'abord, le protocole de synthèse permettant d'obtenir le composite avec à la fois des tailles d'îlots et le rapport x désirés sera détaillé. La détermination des temps de dépôt pour le fluorure de lithium et le cuivre afin d'obtenir ces caractéristiques sera justifiée. Ensuite, le contrôle des phases présentes dans le composite, en particulier leur éventuelle oxydation, sera effectué par EELS. La comparaison des spectres EELS sera réalisée avec ceux des nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium seuls, obtenus au chapitre précédent. La vérification de la morphologie du composite sera ensuite réalisée par AFM et TEM. Enfin, si l'ICP-OES permet d'obtenir le rapport x sur l'ensemble du composite, elle ne permet pas de savoir si la percolation des phases est effective dans l'épaisseur. Pour cela, nous montrerons qu'une analyse XPS avec décapage ionique peut fournir cette information. La percolation électronique du cuivre dans l'épaisseur du composite sera quant à elle évaluée par des mesures de conductivité électronique.

Dans une deuxième partie, une étude préliminaire du comportement électrochimique du composite LiF-Cu sera présentée. Elle a nécessité d'envisager une configuration de cellule particulière avec un électrolyte mixte solide et liquide. Nous justifierons tout d'abord les choix qui nous ont amenés à retenir cette configuration particulière. Puis, nous discuterons à l'aide des tests électrochimiques réalisés de la faisabilité de la réaction de conversion du composite $(\text{LiF-Cu})_N (x : 1)$. Dans un premier temps, ils ont été réalisés sur un composite $(\text{LiF-Cu}) (2,1 : 1)$ avec une composition proche de la composition théorique ($x = 2$). Dans un second temps, afin d'améliorer la réversibilité de la réaction, un composite $(\text{LiF-Cu}) (1,3 : 1)$ avec un excès de cuivre a été testé. Enfin, nous comparerons les premiers résultats obtenus sur notre composite avec ceux de la littérature.

I] Composition et nanostructuration du nanocomposite

I].A) Synthèse du nanocomposite (LiF-Cu)_N (x : 1)

La vitesse de dépôt et les flux qui ont été déterminés au chapitre 3 pour les deux matériaux permettent de connaître les temps de dépôt nécessaires pour obtenir une taille d'îlot et une quantité de matière souhaités. Comme nous l'avons vu précédemment, la taille des îlots de fluorure de lithium ne doit pas excéder 5 nm en raison de son caractère isolant. La taille des îlots de fluorure de lithium est donc un paramètre limitant à prendre en compte pour la synthèse des composites. Or, les paramètres de dépôt qui ont été établis imposent une vitesse et un flux pour les deux matériaux. Par conséquent si on définit t_{LiF} le temps de dépôt nécessaire pour obtenir des îlots de fluorure de lithium d'une taille d_{LiF} de 5 nm, la quantité de matière déposée pendant cet intervalle de temps sera égale à n_{LiF} . Pour avoir un rapport $n_{\text{LiF}}/n_{\text{Cu}} = x$ bien précis (par exemple de 2 pour une réaction totale), la quantité de matière de cuivre n_{Cu} qu'il faudra déposer sera donc égale à n_{LiF}/x imposant un temps de dépôt t_{Cu} . Finalement, ce temps de dépôt imposera à son tour une taille d'îlots d_{Cu} pour le cuivre. Ainsi, parmi les 3 paramètres d_{LiF} , d_{Cu} et x , seuls 2 sont indépendants. La Figure 4-1 illustre le cheminement décrit ci-dessus. Les îlots de fluorure de lithium et de cuivre sont représentés respectivement par des cubes verts et rouges. Dans ce cas, les valeurs choisies sont $x = 2$ et $d_{\text{LiF}} = 5$ nm impliquant $d_{\text{Cu}} = 1,6$ nm.

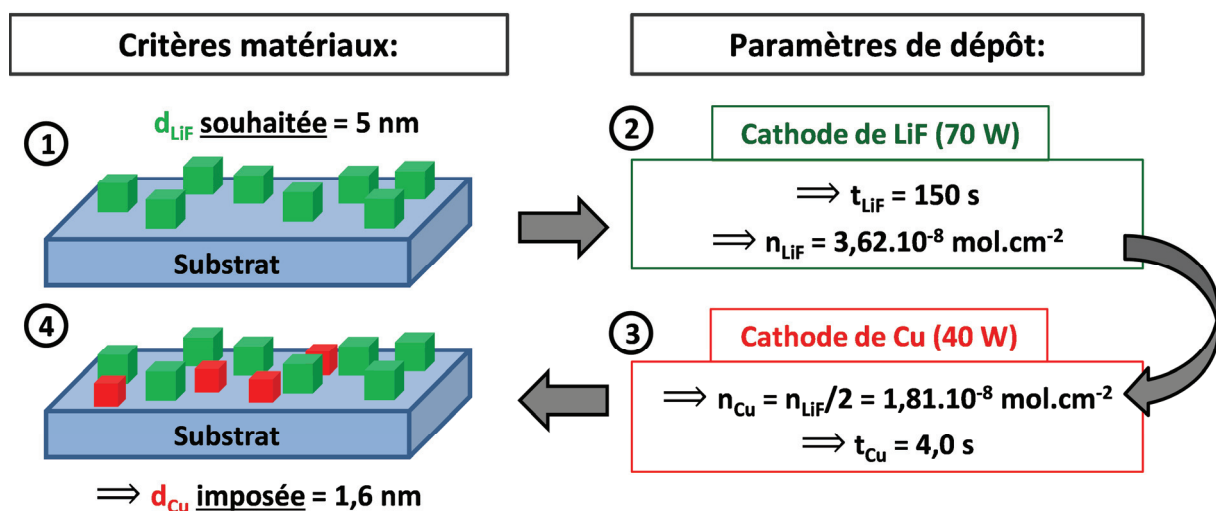


Figure 4-1 : Représentation schématique de l'établissement des temps de dépôt pour le fluorure de lithium et le cuivre avec les critères $d_{\text{LiF}} = 5$ nm et $x = 2$

Chapitre 4 : Etude du nanocomposite LiF-Cu

Le contrôle de x a été effectué en ICP-OES pour le composite $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1). La valeur de $N = 20$ signifie que l'alternance Cu – LiF a été réalisée 20 fois. Le résultat du calcul du rapport x est présenté dans le Tableau 4-1. L'écart relatif E entre la valeur attendue et la valeur mesurée est de + 10 % soit une incertitude $\Delta x = \pm 0,2$.

x attendu	2,1
x mesuré	2,3
Ecart relatif E (%)	+ 10
$\Delta x = 2 \times E$	$\pm 0,2$

Tableau 4-1 : Contrôle du rapport x pour le composite $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1)

Le Tableau 4-2 et le Tableau 4-3 récapitulent les caractéristiques en épaisseur, temps de dépôt, quantité de matière et masse par cm^2 de substrat pour des composites $(\text{LiF-Cu})_N$ ($x : 1$) pour $N = 1$ et avec x respectivement égal à 2,1 et 1,3. Contrairement au chapitre précédent, l'incertitude sur le temps de dépôt et notamment celui du cuivre, n'est plus négligeable. La mesure du temps s'effectue manuellement avec un chronomètre et l'incertitude liée au temps de réflexe a été considérée comme étant 0,5 s.

A noter que la synthèse de tous les composites a été commencée en déposant d'abord le cuivre et par conséquent le fluorure de lithium comme dernière couche quel que soit le nombre de séquences Cu – LiF entre le premier et le dernier dépôt. Les valeurs de x retenues pour étudier des nano-dépôts composites ayant un excès de cuivre ou dans les proportions théoriques sont de 1,3 et 2,1. La taille théorique des îlots de cuivre résultante est de l'ordre du nanomètre (cf Tableau 4-2 et Tableau 4-3). Pour le composite $(\text{LiF-Cu})_N$ (1,3 : 1), la quantité de cuivre a été doublée par rapport au composite $(\text{LiF-Cu})_N$ (2,1 : 1) ce qui a pour conséquence de doubler la taille théorique des îlots. Le temps de dépôt du fluorure de lithium qui a été ajusté afin d'obtenir $x = 1,3$ est de 180 s. La masse et la quantité de matière totales de cuivre et de fluorure de lithium dépendent de la valeur de l'aire sur laquelle les séquences Cu–LiF ont été déposées.

Matériau	LiF	Cu
Temps de dépôt (s)	150,0 ± 0,5	4,0 ± 0,5
Taille des îlots (nm)	5,0	1,6
$n_{(\text{LiF-Cu})_1 (2,1:1)}^S (\text{mol.cm}^{-2})$	$(3,62 \pm 0,03).10^{-8}$	$(1,7 \pm 0,2).10^{-8}$
$m_{(\text{LiF-Cu})_1 (2,1:1)}^S (\text{g.cm}^{-2})$	$(9,38 \pm 0,08).10^{-10}$	$(1,1 \pm 0,1).10^{-6}$
$x = \frac{n_{\text{LiF}}^S}{n_{\text{Cu}}^S}$	2,1 ± 0,2	

Tableau 4-2 : Temps, épaisseur, quantité de matière et masse théoriques des dépôts de fluorure de lithium et de cuivre par cm² de substrat pour un composite (LiF-Cu)₁ (2,1 : 1)

Matériau	LiF	Cu
Temps de dépôt (s)	180,0 ± 0,5	8,0 ± 0,5
Taille des îlots (nm)	6,0	3,2
$n_{(\text{LiF-Cu})_1 (1,3:1)}^S (\text{mol.cm}^{-2})$	$(4,34 \pm 0,03).10^{-8}$	$(3,4 \pm 0,2).10^{-8}$
$m_{(\text{LiF-Cu})_1 (1,3:1)}^S (\text{mol.cm}^{-2})$	$(1,13 \pm 0,01).10^{-9}$	$(2,2 \pm 0,1).10^{-6}$
$x = \frac{n_{\text{LiF}}^S}{n_{\text{Cu}}^S}$	1,3 ± 0,1	

Tableau 4-3 : Temps de dépôt, épaisseur, quantité de matière et masse attendus de fluorure de lithium et de cuivre par cm² de substrat pour un composite (LiF-Cu)₁ (1,3 : 1)

I].B) Contrôle de l'oxydation en EELS

Le contrôle des phases du composite a été réalisé en EELS. Le spectre EELS d'un composite (LiF-Cu)₁ (2,1 : 1) est représenté en noir sur la Figure 4-2, la Figure 4-3, Figure 4-4 et la Figure 4-5. Sur ces figures, les nano-dépôts de fluorure de lithium et de cuivre seuls synthétisés avec un temps équivalent, soit 150 s pour le fluorure de lithium et 4 s pour le cuivre, sont représentés en rouge. Afin de comparer avec les nano-dépôts monophasés, les intensités des seuils du composite ont été normalisées par rapport à celles du nano-dépôt correspondant. Tout comme pour l'analyse du nano-dépôt de fluorure de lithium, le spectre EELS a été enregistré sous refroidissement à -100°C par azote liquide.

Les spectres EELS des éléments Li et F du composite présentés à la Figure 4-2 et la Figure 4-3 sont plus bruités que ceux du nano-dépôt monophasé de fluorure de lithium. L'origine de ce bruit plus important pour le composite que pour le nano-dépôt de fluorure de lithium n'a pas été élucidée. La position exacte du seuil K du lithium n'a pas pu être déterminée en raison du bruit du signal. La Figure 4-2 montre la comparaison du seuil K du lithium du composite avec celui du nano-dépôt de fluorure de lithium et de la somme des seuils des poudres de fluorure et de carbonate de lithium. A l'image du nano-dépôt de fluorure de lithium, le signal semble être la résultante de la somme des poudres de fluorure et de carbonate de lithium.

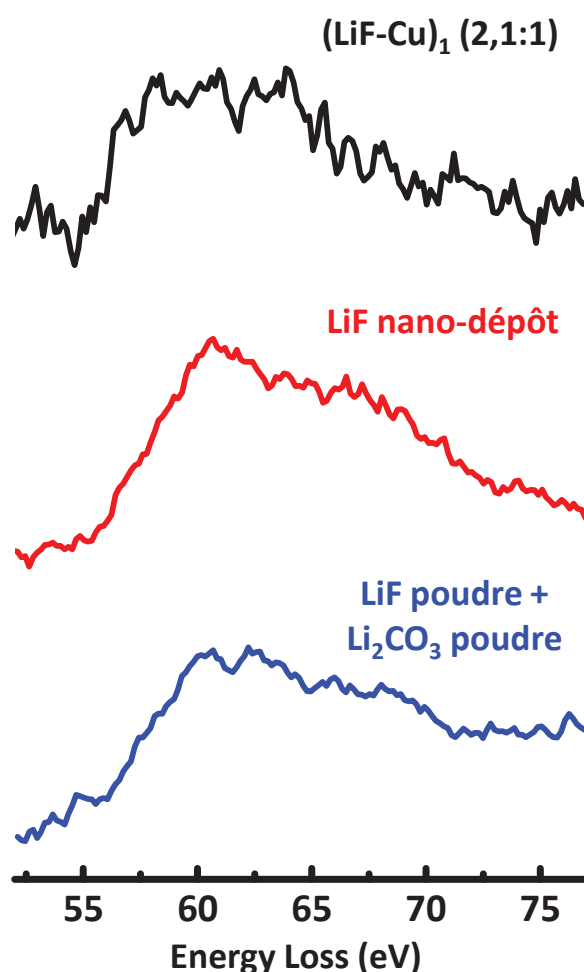


Figure 4-2 : Comparaison du seuil K du lithium mesuré en EELS pour un composite $(\text{LiF-Cu})_1 (2,1 : 1)$ en noir avec un nano-dépôt de fluorure de lithium en rouge réalisé avec le même temps de dépôt (150 s) et avec la somme des seuils K du lithium de la poudre de LiF et de Li_2CO_3 en bleu

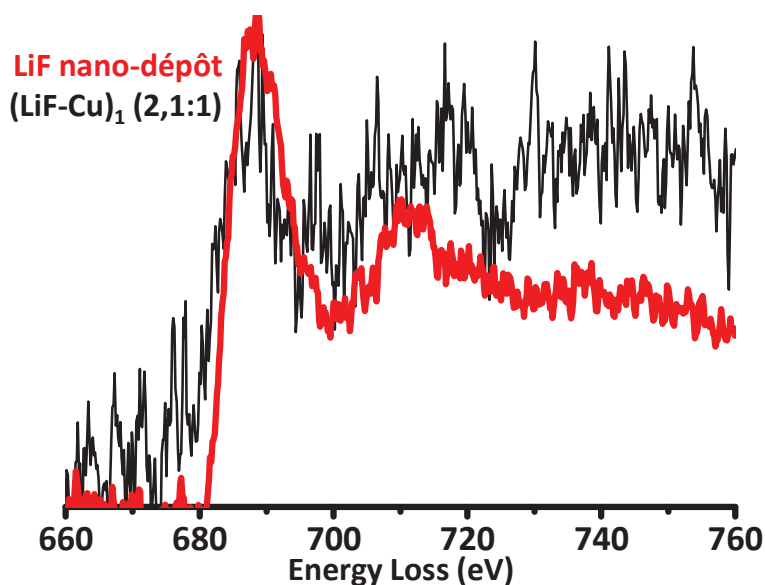


Figure 4-3 : Comparaison du seuil K du fluor mesuré en EELS pour un composite (LiF-Cu)₁ (2,1 : 1) en noir avec un nano-dépôt de fluorure de lithium en rouge réalisé avec le même temps de dépôt (150 s)

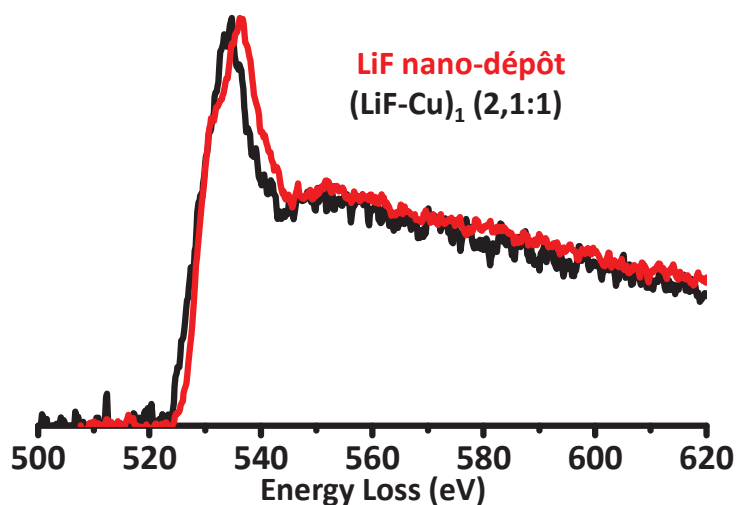


Figure 4-4 : Comparaison du seuil K de l'oxygène mesuré en EELS pour un composite (LiF-Cu)₁ (2,1 : 1) en noir avec un nano-dépôt de fluorure de lithium en rouge réalisé avec le même temps de dépôt (150 s)

Le seuil K1 du fluor est à la même position soit 687 ± 2 eV dans le composite que dans le nano-dépôt de fluorure de lithium seul. Le seuil K2 quant à lui, est noyé dans le bruit de fond. Malgré un signal plus bruité, la Figure 4-2 et la Figure 4-3 confirment la présence du fluorure de lithium dans le nano-composite.

La Figure 4-4 montre que la présence d'oxygène est aussi détectée dans le composite. Le signal est quasi-identique à celui observé pour le nano-dépôt de fluorure de lithium. Le fluorure de lithium est le dernier matériau déposé lors de la synthèse du composite $(\text{LiF-Cu})_1$ (2,1 : 1), de plus, le temps d'exposition à l'air est identique. Par conséquent l'oxygène détecté pour le composite est attendu et interprété comme étant issu de carbonates de lithium.

Concernant l'élément Cu, le signal est moins bruité que pour Li et F. La comparaison avec le nano-dépôt de cuivre seul indique que les signaux sont très proches. La marche attendue pour le seuil L3 est même plus prononcée pour le nano-composite. La position des seuils en énergie est quasi-identique soit 924 et 944 eV pour le composite contre 925 et 944 eV pour le nano-dépôt de cuivre. Le ratio L3/L2 mesuré avec la même méthode que dans le chapitre 3, c'est-à-dire en utilisant les valeurs des intensités de chaque seuil, donne 2,0 ce qui est là encore très proche du 1,8 mesuré pour le nano-dépôt de cuivre et du 1,7 donné dans [Leap].

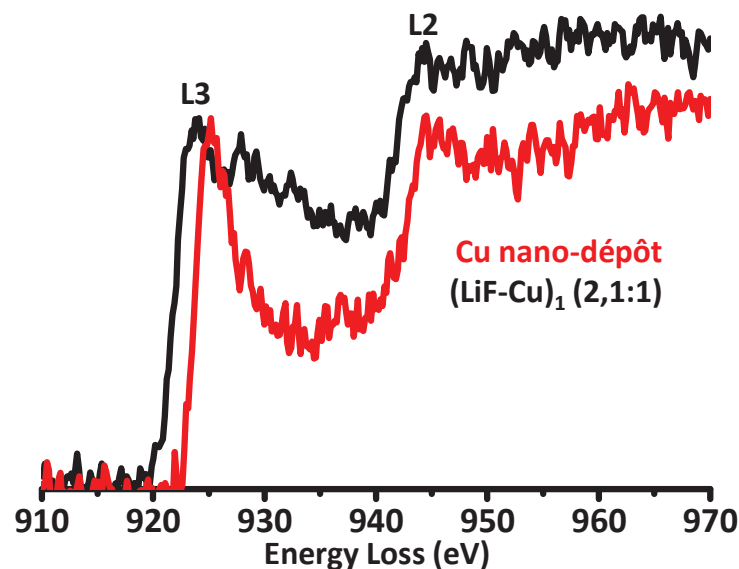


Figure 4-5 : Comparaison du seuil L de Cu mesuré en EELS pour un composite $(\text{LiF-Cu})_1$ (2,1 : 1) en noir avec un mono-dépôt de cuivre en rouge réalisé avec le même temps de dépôt (4 s)

Les seuils observés pour le lithium, le fluor et le cuivre sont donc semblables à ceux enregistrés pour les nano-dépôts monophasés et confirment que les phases LiF et Cu sont bien présentes dans le composite. L'ICP-OES et l'EELS ont donc confirmé que le nano-composite avait bien les phases et le rapport x souhaités. Afin de contrôler la percolation des

phases Cu et LiF dans l'épaisseur du composite, l'acquisition de spectres XPS dans l'épaisseur a été réalisée.

I].C) Morphologie du nanocomposite

Dans le chapitre précédent, les images AFM des nano-dépôts de fluorure de lithium et de cuivre ont montré qu'ils avaient bien une morphologie 3D. L'assemblage de ces deux morphologies devrait a priori aussi donner une morphologie 3D. C'est en effet ce qui est constaté sur la Figure 4-6 pour un composite $(\text{LiF-Cu})_1$ (2,1 : 1). La répartition des îlots sur la surface du substrat est homogène. La hauteur moyenne mesurée sur une vingtaine d'îlots est de 5 nm. Cette hauteur moyenne est cohérente avec les hauteurs moyennes des nano-dépôts de cuivre et de fluorure de lithium mesurées en AFM qui sont respectivement de 4 et 7,5 nm. L'AFM seule ne permet pas d'identifier si chaque îlot observé correspond à un îlot de cuivre, un îlot de fluorure de lithium ou un îlot « mixte » cuivre-fluorure de lithium. En effet, l'angle de la pointe ne permet pas une résolution en (x ; y) suffisante pour mesurer la largeur des îlots. Pour obtenir cette information, l'observation du composite a été effectuée en TEM.

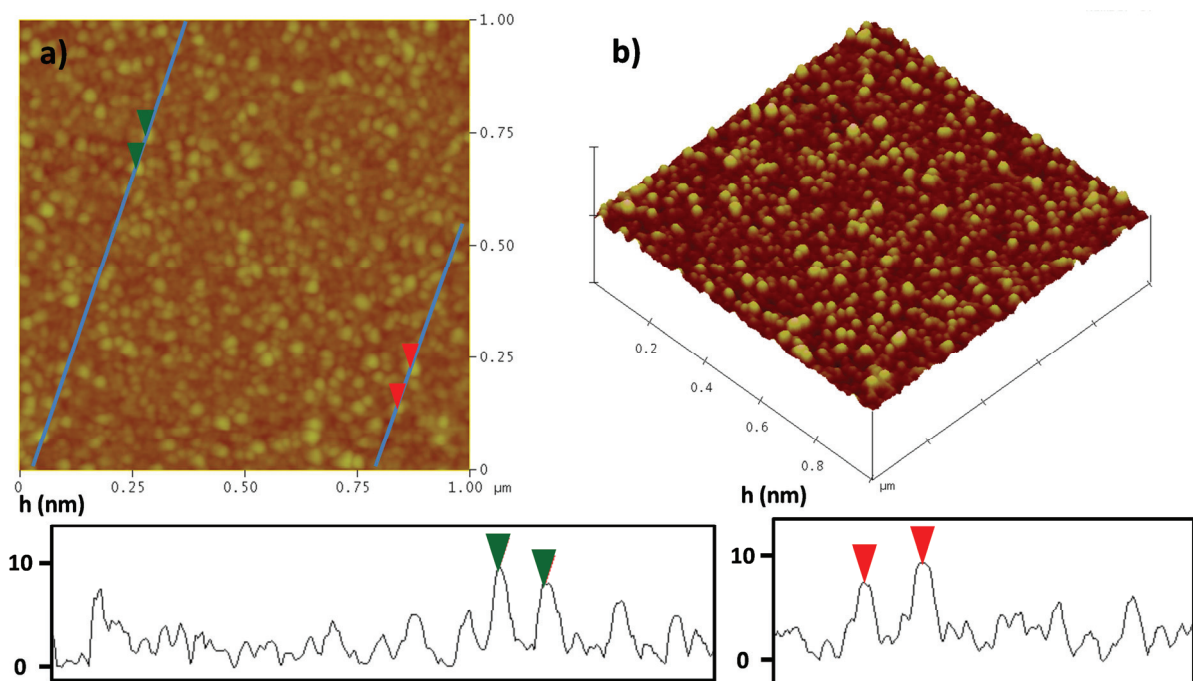


Figure 4-6 : Images AFM du composite $(\text{LiF-Cu})_1$ (2,1 : 1) a) en 2D et b) en 3D avec les lignes de profil correspondantes

En raison de la présence de fluorure de lithium, les expériences de TEM ont été réalisées à basse température. Comme nous n'avons pas pu acquérir des images TEM d'un nano-dépôt de fluorure de lithium à cause de son instabilité sous le faisceau, nous ne pouvons comparer l'image TEM d'un composite qu'avec celle d'un nano-dépôt de cuivre. Afin de faire cette comparaison dans les mêmes conditions, l'image TEM d'un nano-dépôt de cuivre de 4 s acquise à basse température a été utilisée (cf Figure 4-7 a)). Avec l'ajout d'un nano-dépôt de fluorure de lithium (150 s) pour réaliser un composite $(\text{LiF-Cu})_1$ (2,1 : 1), l'image perd beaucoup en netteté (cf Figure 4-7 b)). En effet, les îlots de cuivre observés sur la Figure 4-7 a) perdent leur sphéricité et l'image dans son ensemble est moins nette (cf Figure 4-7 b)) alors que le temps de dépôt pour le cuivre est le même. Cette différence apparente de morphologie est attribuée à la présence du nano-dépôt de fluorure de lithium plutôt qu'à une morphologie des îlots de cuivre qui serait différente. En effet, l'étude menée au chapitre 3 a montré que la morphologie du cuivre à 4 s est bien celle observée sur la Figure 4-7 a). Ceci est donc bien cohérent avec la présence d'un dépôt de fluorure de lithium isolant et a priori homogène sur toute la surface.

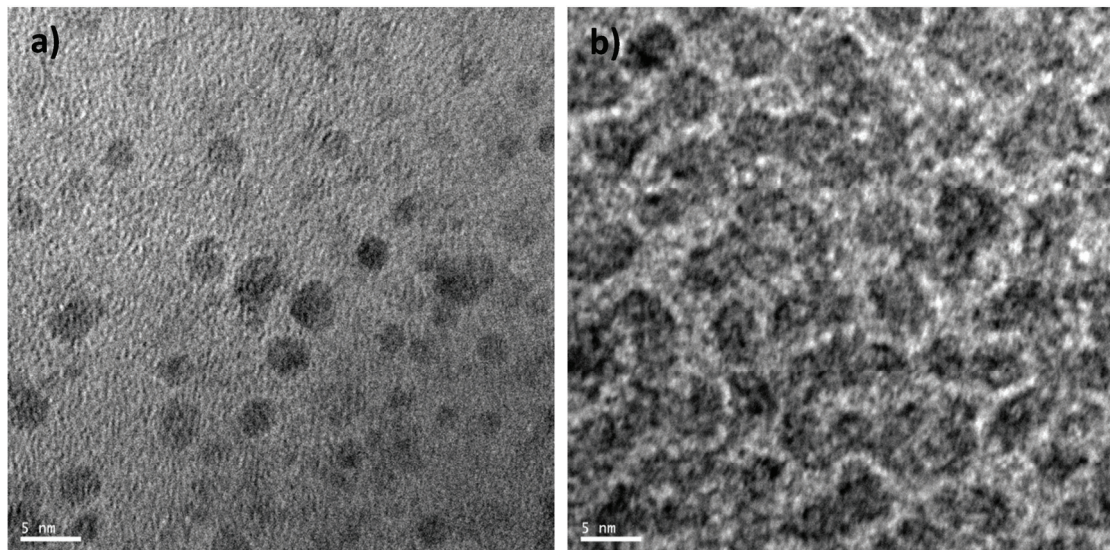


Figure 4-7 : a) Image TEM d'un nano-dépôt de cuivre (4 s) et comparaison avec b) un composite $(\text{LiF-Cu})_1$ (2,1 : 1) contenant la même quantité de cuivre

La cartographie EELS pour l'élément Cu et l'élément Li a été réalisée sur un composite $(\text{LiF-Cu})_1$ (2,1 : 1) (cf Figure 4-8). Même si la cartographie EELS ne permet pas de mesurer le diamètre avec précision, dans les deux cas, on observe que l'élément cartographié est regroupé dans des îlots de diamètres inférieurs à 10 nm ce qui était attendu pour le cuivre

mais qui restait à montrer pour le fluorure de lithium. Il n'est pas possible de comparer les deux images de la Figure 4-8 car un problème de dérive de l'échantillon lors de l'acquisition nous a forcé à les acquérir dans deux zones certes proches, mais distinctes de l'échantillon. Cependant, les dépôts sont homogènes ce qui implique que la répartition des îlots de cuivre et de fluorure de lithium est a priori la même sur toute la surface. Sur la Figure 4-8 a), les îlots sombres (pixels noirs) entourant ceux de cuivre (pixels blancs) contiennent donc a priori du fluorure de lithium et inversement pour la Figure 4-8 b)).

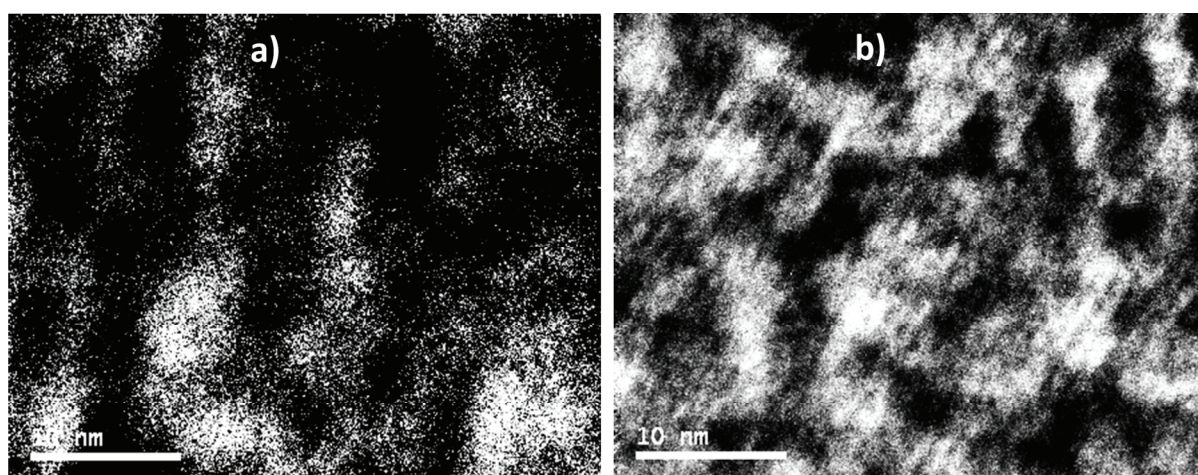


Figure 4-8 : Cartographie EELS d'un composite $(\text{LiF-Cu})_1$ (2,1 : 1) pour a) l'élément Cu et b) l'élément Li

Les résultats obtenus précédemment nous indiquent donc que le composite $(\text{LiF-Cu})_1$ (2,1 : 1) synthétisé est composé d'îlots de cuivre et de fluorure de lithium de l'ordre de quelques nanomètres. Pour pouvoir établir si la percolation a été établie dans le composite, des analyses complémentaires doivent être effectuées.

I].D) Percolation des phases Cu et LiF dans le nanocomposite

I].D).1. Contrôle de la percolation dans l'épaisseur par XPS

Un point clé de la mise en forme du composite est la percolation de Cu et de LiF dans l'épaisseur. Concrètement, cela signifie que la composition du composite, c'est-à-dire le rapport x , doit être le même en surface et en volume. Pour contrôler ce rapport dans le volume, des analyses XPS (après un transfert des échantillons en valise étanche) ont été réalisées. Des profils de concentration en profondeur ont été obtenus par décapage avec des ions Ar^+ à une pression résiduelle de $1,6 \cdot 10^{-7}$ mbar et sous une tension de 3 kV. A noter que la largeur de la zone analysée en XPS est d'environ 200 μm et qu'il est difficile d'obtenir des passages d'interfaces bien abrupts. La Figure 4-9 montre la quantification des éléments Cu, Li, F, C, O et Si en épaisseur pour un composite $(\text{LiF-Cu})_{10}$ (2,1 : 1) sur substrat de silicium. L'épaisseur mesurée du composite est de 70 nm soient très proche des 66 nm attendus. A partir d'une certaine épaisseur, on constate que le substrat de silicium est détecté en même temps que la couche mince. Cela s'explique par l'empreinte formée par l'ablation ionique qui est un cratère. Vers l'interface couche mince-substrat, le signal de la couche mince qui est détecté vient du bord du cratère et celui du substrat vient du fond du cratère. Les lignes pointillées 1, 2 et 3 sur la Figure 4-9 indiquent 3 niveaux de décapage allant de la surface du composite (ligne pointillée 0) au substrat. L'échelle des intensités des spectres XPS présentés aux Figure 4-10, Figure 4-11 et Figure 4-12 est arbitraire et a été ajustée pour obtenir la meilleure visibilité possible.

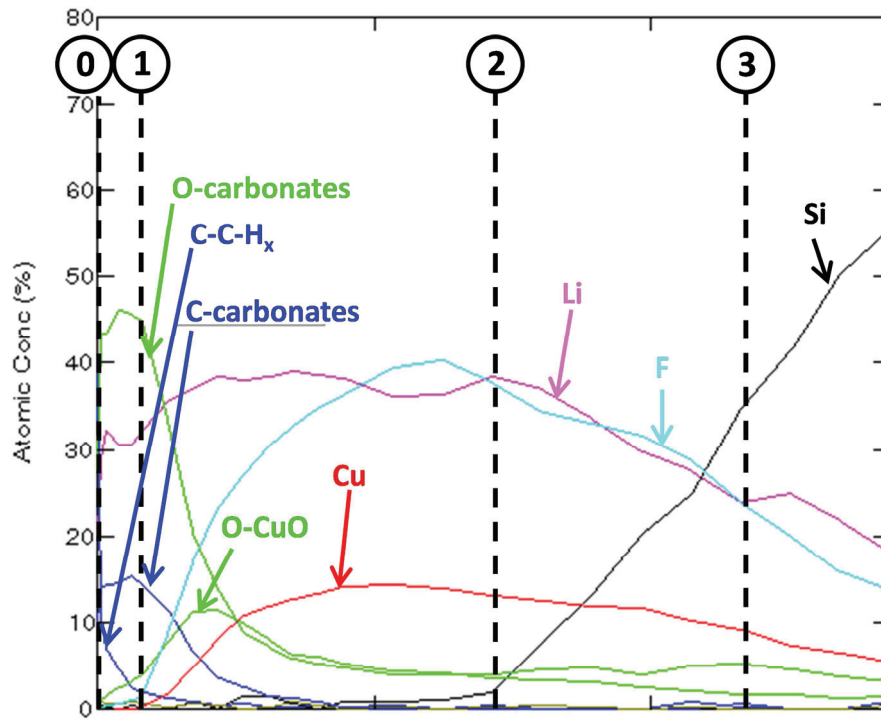


Figure 4-9 : Profil dans l'épaisseur d'un composite (LiF-Cu)₁₀ (2,1 : 1)

1J.D).1.i Présence de carbonates à la surface

Sur la Figure 4-10 au niveau 0, le pic C 1s à 285,3 eV indique la présence de liaisons C-C ou C-H_x typiques de pollutions de surface. La présence de ces pollutions organiques en surface est systématiquement observée en XPS. Ces pollutions diminuent drastiquement dès le premier décapage (niveau 1) comme le montre la courbe bleue foncée associée aux liaisons C-C et C-H_x sur la Figure 4-9. Par ailleurs, la présence de liaisons carbonatées de type Li₂CO₃ vers 290-291 eV est significative : 14,3 % au niveau 1 contre 10,2 % au niveau 0 (cf courbe bleue foncée indexée C-carbonates sur la Figure 4-9). La présence de carbonate de lithium est cohérente avec celle déjà constatée en EELS.

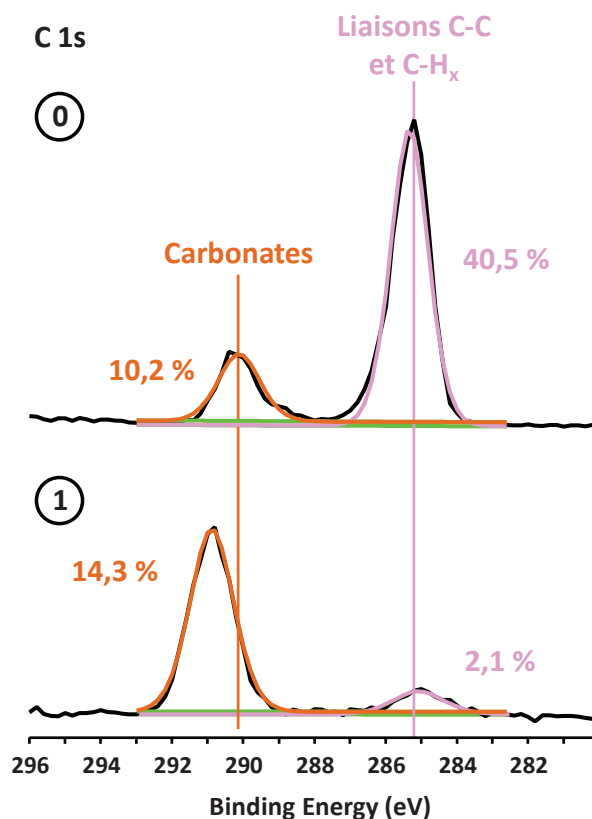


Figure 4-10 : Spectre XPS C 1s, pourcentages atomiques de C aux niveaux 0 et 1 pour le composite (LiF-Cu)₁₀ (2,1 : 1)

1).D).1.ii Contrôle de l'oxydation du fluorure de lithium

Le contrôle de la présence de fluorure de lithium est donné dans le Tableau 4-4. La quasi-absence de fluor et le rapport Li/F >> 1 indique que le carbone observé à la surface et au niveau 1 (cf Figure 4-10) est bien du carbonate de lithium. Après décapage prolongé (niveaux 2 et 3), le rapport Li/F devient très proche de 1 confirmant l'existence de LiF. La Figure 4-11 montre l'évolution des spectres Li 1s et F 1s aux niveaux 1, 2 et 3.

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Li (% at)	33,8	37,7	23,4
F (% at)	1,8	35,5	23,2
Rapport Li/F	18,8	1,1	1,0

Tableau 4-4 : Evolution des pourcentages atomiques de Li, F et du rapport Li/F obtenus par XPS dans le composite (LiF-Cu)₁₀ (2,1 : 1)

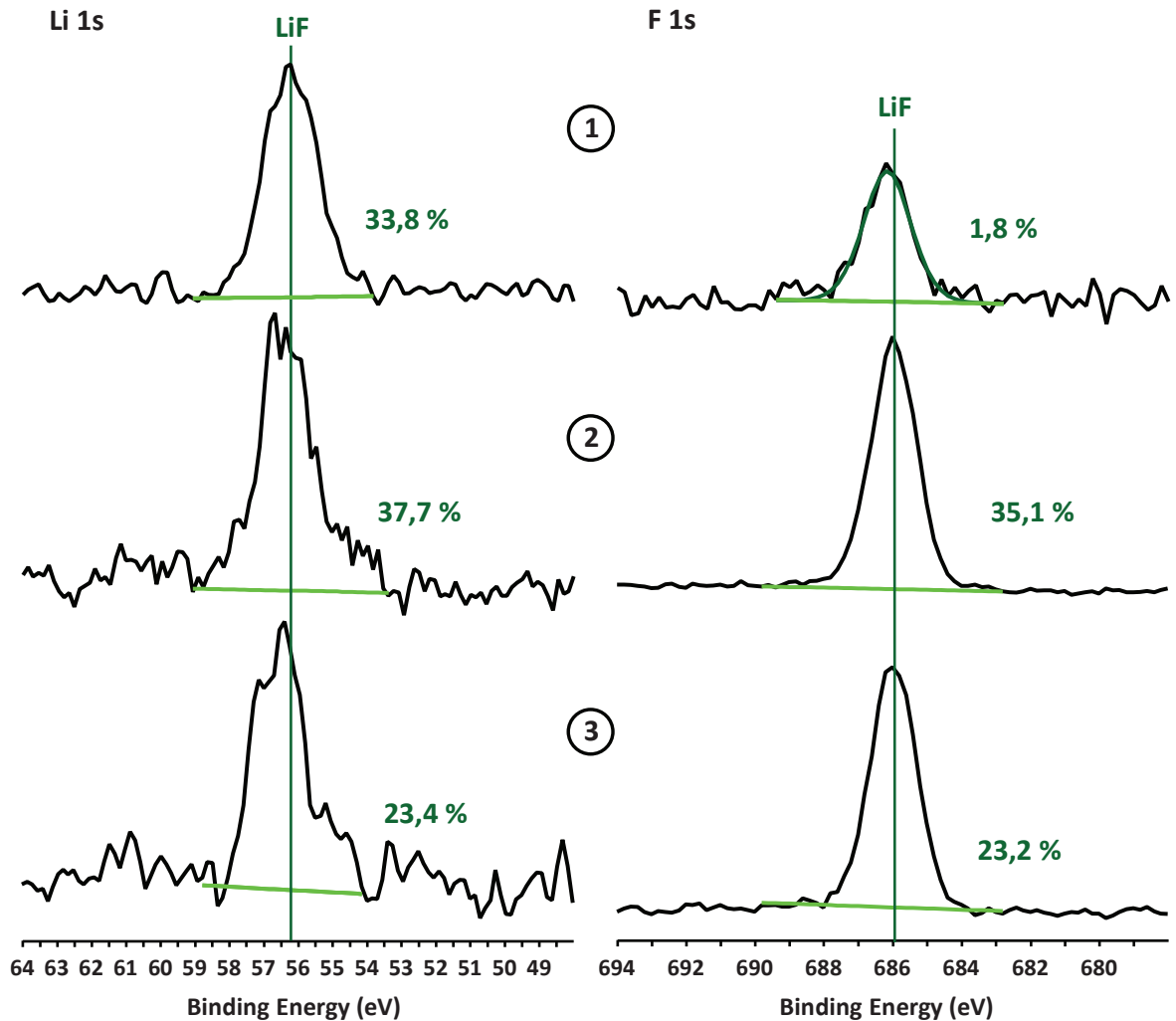


Figure 4-11 : Spectres XPS Li 1s avec les pourcentages atomiques correspondants à gauche et spectres XPS F 1s avec les pourcentages atomiques correspondants à droite pour les niveaux 1, 2 et 3 dans le composite (LiF-Cu)₁₀ (2,1 : 1)

I].D).1.iii Contrôle de l'oxydation du cuivre

Le contrôle de la présence d'oxyde de cuivre en XPS s'effectue grâce au pic principal Cu 2p_{3/2}. Les différents degrés d'oxydation Cu²⁺, Cu⁺ et Cu⁰ apparaissent respectivement à 933,7, 932,8 et 932,7 eV (± 0,2 eV). Il est donc très difficile de distinguer Cu⁺ de Cu⁰ en XPS. La Figure 4-12 a) montre l'évolution du pic principal Cu 2p_{3/2} aux niveaux de décapage 1, 2 et 3. Au niveau 1, la présence de CuO est probablement due à la mise à l'air de l'échantillon le temps de le rentrer en boîte à gants sous atmosphère d'argon pour le transfert en valise étanche. Cependant, la présence de CuO est très légère puisqu'elle ne constitue que 0,2 % atomique. De plus, les résultats obtenus précédemment en EELS et SAED sur des nano-dépôts de cuivre seul montrent qu'ils sont très peu oxydés ce qui amène à penser que la

contribution de Cu^+ dans le pic observé vers 932,6 eV, si elle existe, est négligeable. A partir du niveau 2, le pic de cuivre observé est majoritairement métallique puisque la composante due à Cu^0 représente 83,2 % atomique du Cu total au niveau 2 pour atteindre 92,3 % atomique au niveau 3 (cf Tableau 4-5). L'oxyde de cuivre détecté au niveau 2 ne provient pas forcément de ce niveau. En effet, l'abrasion du matériau en XPS fait que le signal collecté provient en partie du bord du cratère également, c'est-à-dire proche de la surface dans le cas du niveau 2. Pour le niveau 3, le signal de l'oxyde de cuivre est à la limite de détection de l'XPS. Il semble donc raisonnable de considérer qu'il n'y a pas d'oxyde de cuivre dans le composite confirmant ainsi les résultats obtenus par SAED et EELS pour le cuivre seul.

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Cu total (% at)	0,2	13,1	9,6
Taux de Cu^0 dans Cu total (% at)	0,0	83,2	92,3
Energie de liaison de Cu $2p_{3/2}$ (eV)	/	932,6	932,5

Tableau 4-5 : Evolution des pourcentages atomiques mesurés en XPS de Cu, du taux de Cu^0 (en considérant la présence de Cu^+ négligeable) et des positions en énergie de Cu^0 dans l'épaisseur du composite $(\text{LiF-Cu})_{10}$ (2,1 : 1)

La Figure 4-12 b) montre l'évolution du pic O 1s aux niveaux de décapage 1, 2 et 3. Logiquement, on détecte un pic intense dû à la présence de carbonates au niveau 1 (énergie de liaison à 532,8 eV). Le « fit » de O 1s aux niveaux 2 et 3 révèle une composante intermédiaire vers 531 eV, représentée en violet sur la Figure 4-12, qui peut être un artefact de réduction dû au décapage ionique. Dans le même temps, le pourcentage atomique total de l'oxygène diminue fortement dans l'épaisseur (cf Tableau 4-6 pour le détail). La contribution due à CuO est indexée O-CuO et représentée en vert sur le profil de la Figure 4-9. Sur ce même profil, la contribution des carbonates et des sous-oxydes qui n'est pas dissociée contrairement à la Figure 4-12 ci-dessous, est indexée O-carbonates et aussi représentée en vert.

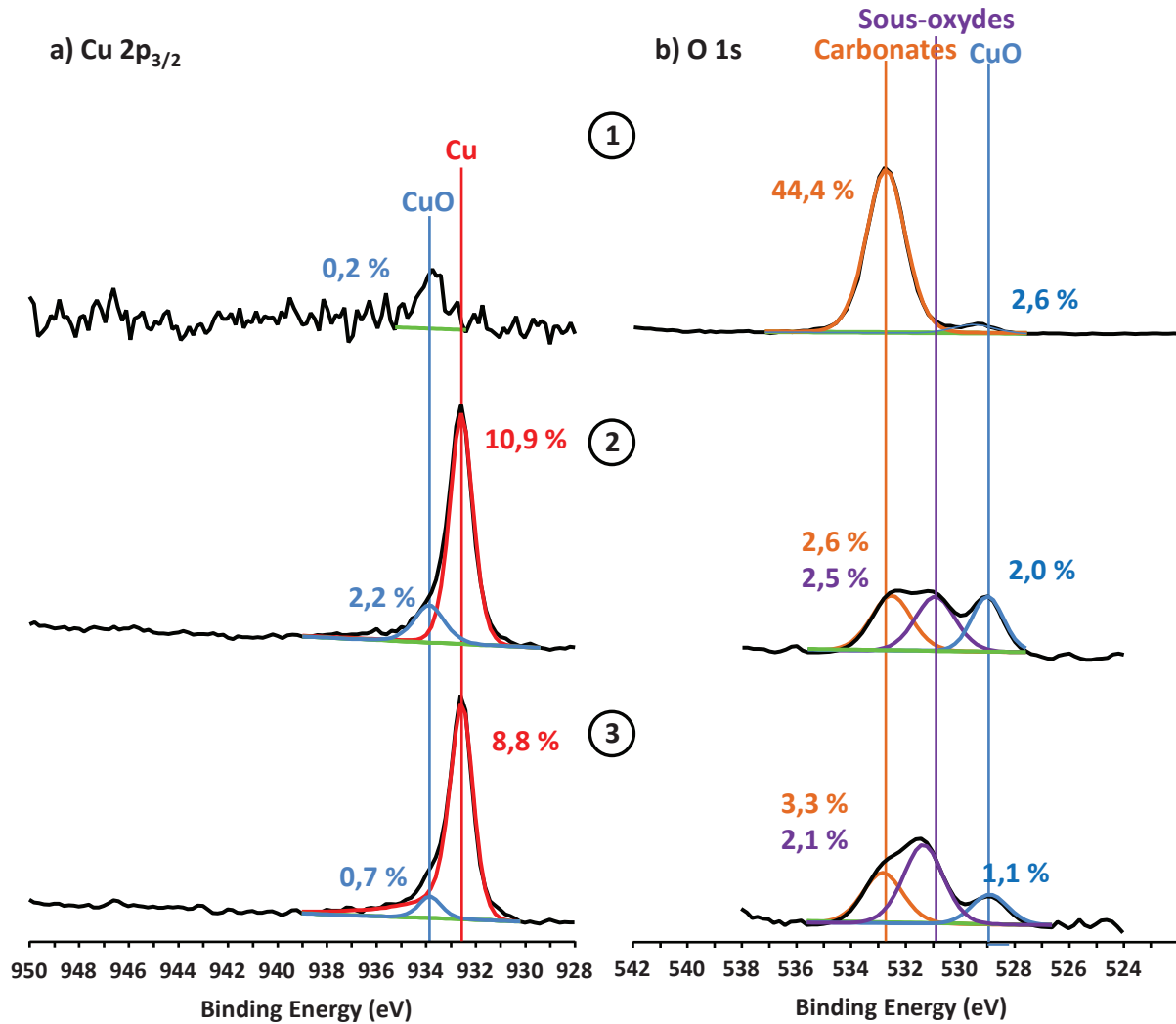


Figure 4-12 : Spectre XPS a) Cu 2p_{3/2} et b) O 1s aux niveaux 1, 2 et 3 du composite (LiF-Cu)₁₀ (2,1 : 1)

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
O total (% at)	47,0	7,1	6,5
O dû à CuO (% at)	2,6	2,0	1,1
Energie de liaison (eV)	529,2	529,0	528,9
O dû aux sous-oxydes (% at)	/	2,5	2,1
Energie de liaison (eV)	/	530,9	531,3
O dû aux carbonates (% at)	44,4	2,6	3,3
Energie de liaison (eV)	532,8	532,5	532,8

Tableau 4-6 : Evolution du pourcentage atomique mesuré en XPS de O, de la composante CuO, carbonates et sous-oxydes du composite (LiF-Cu)₁₀ (2,1 : 1)

I].D).1.iv Contrôle du rapport LiF/Cu dans l'épaisseur du composite

Le rapport x mesuré à l'aide du pourcentage atomique des éléments Cu, Li et F dans l'épaisseur du composite, aux niveaux 2 et 3, est donné dans le Tableau 4-7. Concernant le fluorure de lithium, le pourcentage atomique considéré est la moyenne du pourcentage atomique de Li et F.

	Niveau 2	Niveau 3
x	2,8	2,4

Tableau 4-7 : Rapport LiF/Cu mesuré par XPS dans le composite (LiF-Cu)₁₀ (2,1 : 1)

Les taux constants de Cu, Li et F mesurés dans l'épaisseur du composite confirme que nous avons obtenu une composition homogène des deux phases. Le rapport LiF/Cu est égal à 2,4-2,8. Bien que supérieur au rapport 2,1 attendu, il reste du même ordre de grandeur. De plus, l'XPS ne permettant qu'une analyse semi-quantitative, le rapport LiF/Cu ainsi mesuré n'est qu'indicatif et n'est donc pas aussi précis que celui déterminé par ICP-OES par exemple. La cohérence des résultats obtenus par ICP-OES, EELS et XPS confirme que les composites synthétisés ont bien la composition voulue. Il reste à en vérifier la percolation électrique.

I].D).2. Contrôle de la percolation électrique dans l'épaisseur par mesures de conductivité électrique

Le principe de la mesure de la conductivité électrique consiste à appliquer au matériau un courant (ou une tension) continu(e) et à en mesurer la tension (ou le courant) résultant(e). Ces mesures de conductivité ont été réalisées sous argon à l'aide de la cellule présentée à la Figure 4-13 a). Les pistes métalliques servant de collecteur de courant ont été réalisés par pulvérisation cathodique. Le substrat utilisé est une lame de verre qui a été préalablement nettoyée au Decon[®]. Afin d'obtenir une surface bien définie pour la mesure, nous avons utilisé un jeu de trois masques permettant d'obtenir les motifs de la Figure 4-13 b). Le premier masque permet de déposer les contacts électriques inférieurs (pistes métalliques de 2 mm de large), c'est-à-dire situé sous le film mince (cf Figure 4-13 b), étape 1). Le second masque permet de déposer la couche mince dont on souhaite mesurer la conductivité sans recouvrir totalement les pistes métalliques déposés à l'étape 1 (cf Figure 4-13 b), étape 2). Le troisième permet de déposer les contacts électriques supérieurs (cf Figure 4-13 b), étape 3). Quatre zones de section égale à $2 \times 2 \text{ mm}^2$ sont ainsi obtenues sur le dépôt pour mesurer la conductivité. Par exemple sur la Figure 4-13 b), la mesure s'effectue en bas à gauche.

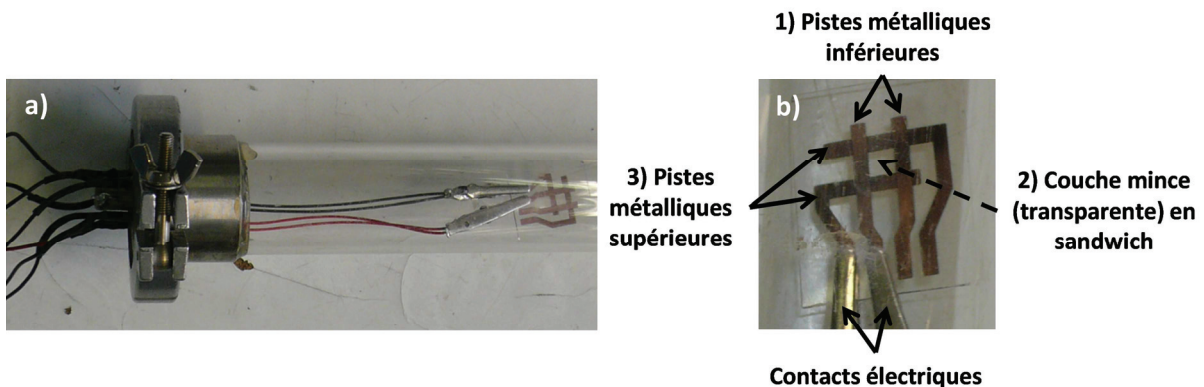


Figure 4-13 : a) Dispositif expérimental pour les mesures de conductivité électrique sous argon et b) empilement piste métallique/couche mince/piste métallique obtenu après les étapes 1), 2) et 3)

L'appareil utilisé est un Keithley 2612 et les mesures ont été effectuées à température ambiante. Elles ont été faites en appliquant un courant continu I_a et en mesurant le potentiel U_m .

1j.D).2.i Choix du métal pour les contacts électriques

Deux métaux ont été testés pour servir de contact électrique : le cuivre et le molybdène. La vitesse de dépôt du molybdène a été mesurée suivant la même méthode que celle définie pour les autres dépôts et la puissance utilisée est aussi de 40 W, elle est de $0,25 \text{ nm.s}^{-1}$. L'épaisseur totale des pistes de cuivre et de molybdène, c'est-à-dire la somme des épaisseurs des pistes inférieures et supérieures (cf Figure 4-13) est respectivement de 555 et 825 nm. Dans les deux cas, la résistance de l'ensemble cellule-contacts électriques a été mesurée afin de pouvoir être soustraite à celle du film mince.

La résistivité théorique du cuivre à 300 K est de $1,725.10^{-6} \Omega.\text{cm}$ [Sch]. Pour des pistes de 555 nm d'épaisseur, la résistance attendue est donc de l'ordre de $2.10^{-9} \Omega$. Expérimentalement, cette résistance ne peut pas être mesurée avec notre dispositif. La résistance de la cellule avec ou sans pistes de cuivre est de $8,2 \Omega$. La Figure 4-14 ci-dessous montre la résistance de la cellule plus des pistes métalliques de cuivre.

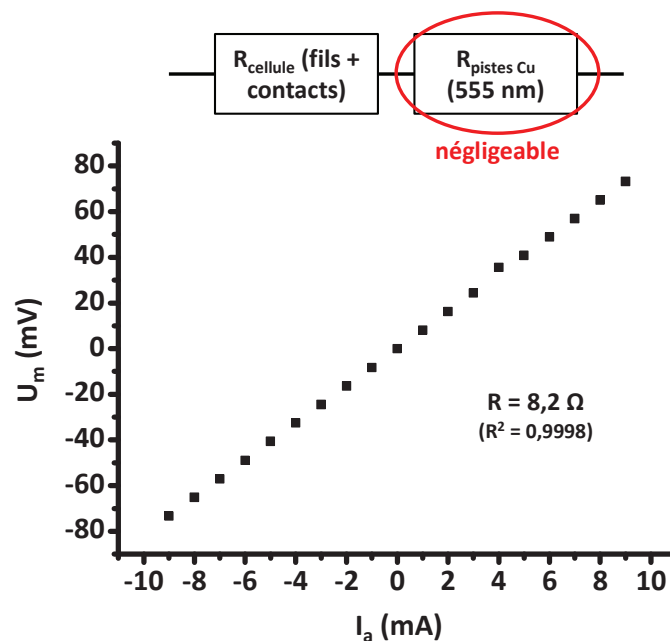


Figure 4-14 : Résistance mesurée de l'ensemble cellule-pistes de cuivre : $8,2 \Omega$. La résistance de la couche mince de cuivre est négligeable, et la résistance de la cellule seule est donc $8,2 \Omega$

Il n'y aurait donc a priori pas besoin d'envisager un autre métal pour les pistes métalliques. Néanmoins, lorsque le cuivre est utilisé comme matériau de pistes métalliques, une augmentation de la résistance de la couche mince en sandwich avec l'augmentation du

courant appliqué est constatée. Cette augmentation de résistance pourrait la conséquence d'une altération voire une dégradation de la couche mince. Elle pourrait être due à la mobilité des atomes de cuivre qui pourraient migrer à travers la couche mince lorsque le courant est suffisamment élevé dégradant ainsi la nanostructure. Ce phénomène, appelé électro-migration est connu pour le cuivre dans le domaine de la microélectronique [Che1-Che2-Lia2].

Afin de contourner ce problème, un autre métal a donc été envisagé : le molybdène. Ce métal est couramment employé pour les contacts électriques dans les cellules photovoltaïques [Liu2]. La Figure 4-15 montre l'évolution de la tension mesurée en fonction du courant appliqué pour les pistes de molybdène.

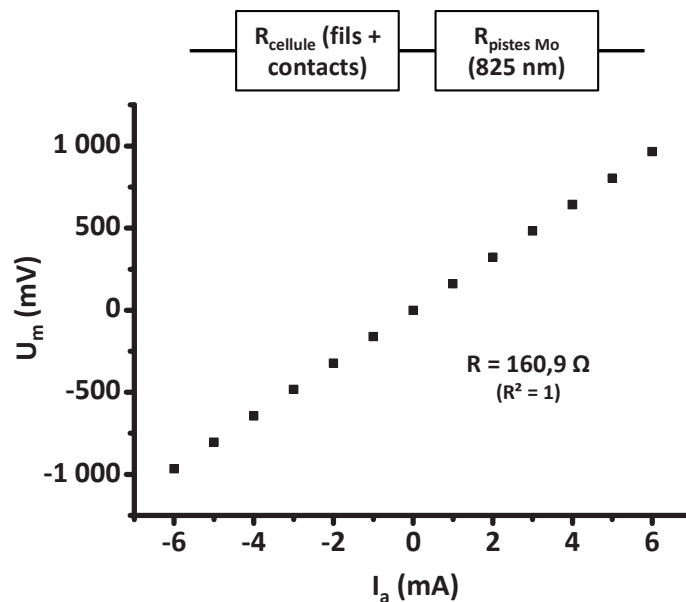


Figure 4-15 : Résistance mesurée (160,9 Ω) de l'ensemble cellule-pistes de molybdène

Avec le molybdène, la résistance de contact est plus élevée : 160,9 Ω pour une épaisseur de 825 nm, soit $1,3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$. Cette valeur est d'un ordre de grandeur supérieure à la valeur théorique qui est de $5,3 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [Raf], ce qui est courant pour un dépôt en couche mince. En revanche avec le molybdène, le phénomène d'augmentation de la résistance de la couche mince avec l'augmentation du courant n'est pas constaté. Par conséquent, c'est ce matériau qui a été retenu pour les pistes métalliques.

I].D).2.ii Conductivité électrique du nano-dépôt de fluorure de lithium

La conductivité du nano-dépôt de fluorure de lithium a été mesurée pour des épaisseurs de 25 et 50 nm, comme le montre la Figure 4-16 ci-dessous. Comme le montre le Tableau 4-8, les valeurs de conductivité et de résistivités calculées sont très proches pour les deux épaisseurs.

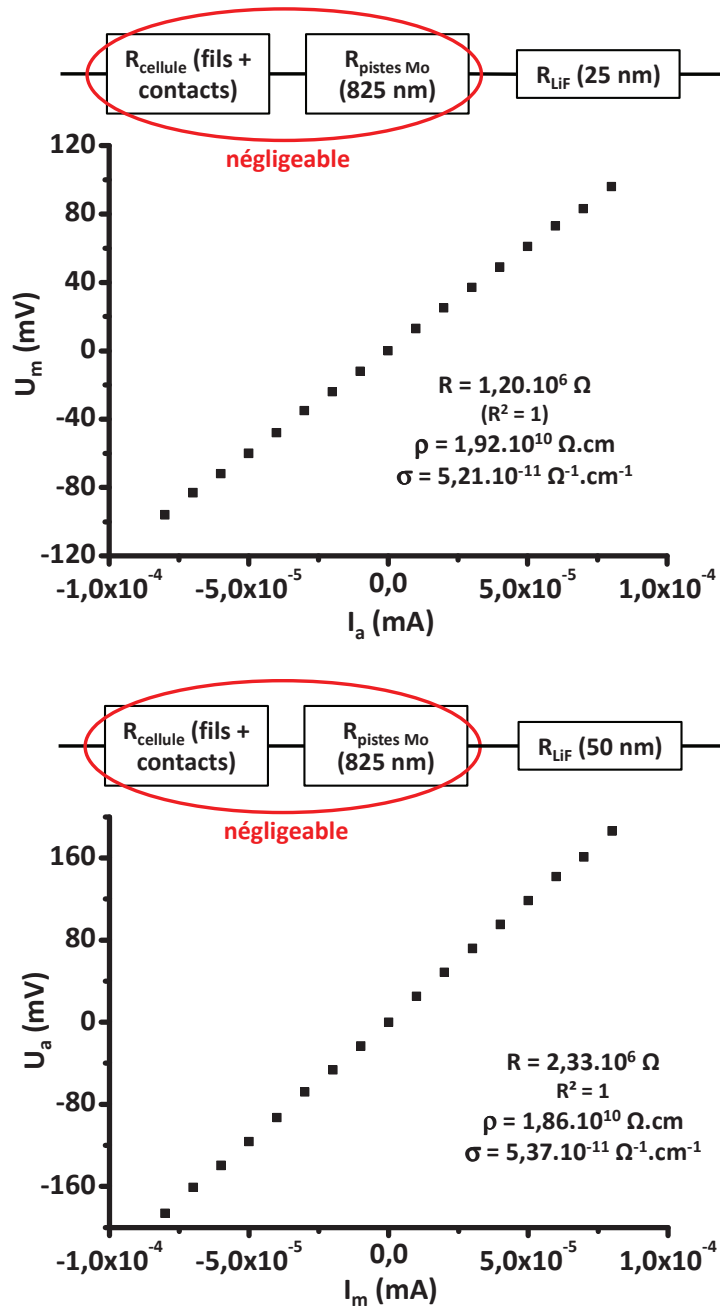


Figure 4-16 : Résistance mesurée de l'ensemble cellule (négligeable)-couche mince de fluorure de lithium de 25 nm et 50 nm

Epaisseur (nm)	σ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	ρ ($\Omega.\text{cm}$)
25	$5,21.10^{-11}$	$1,92.10^{10}$
50	$5,37.10^{-11}$	$1,86.10^{10}$

Tableau 4-8 : Conductivité électronique et résistivité mesurée pour des couches minces de fluorure de lithium de 25 et 50 nm

Malgré le caractère fortement isolant du fluorure de lithium avec une largeur de gap égale à 13,6 eV [Roe], la conductivité et la résistivité ont pu être mesurées. Il n'existe pas à notre connaissance de mesures de conductivité électrique effectuées sur le fluorure de lithium dans la littérature.

1].D).2.iii Conductivité électrique du composite

La mesure de la résistance pour un composite $(\text{LiF-Cu})_{10}$ (2,1 : 1) de 70 nm d'épaisseur est présentée à la Figure 4-17. La résistance de l'ensemble cellule-pistes de molybdène n'est plus négligeable et elle a donc été prise en compte. La conductivité et la résistivité obtenues pour le composite $(\text{LiF-Cu})_{10}$ (2,1 : 1) sont respectivement de $2,75.10^{-6} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $3,63.10^5 \Omega.\text{cm}$.

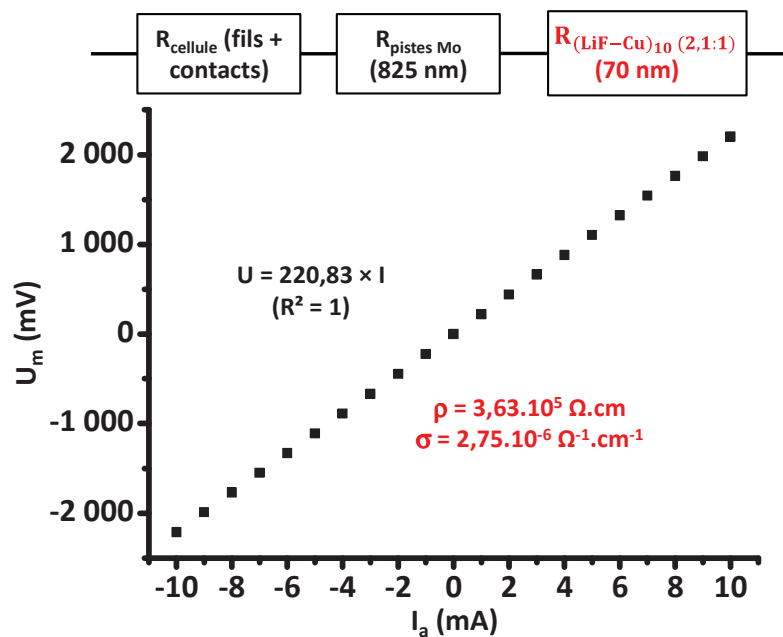


Figure 4-17 : Résistance mesurée de l'ensemble cellule-composite $(\text{LiF-Cu})_{10}$ (2,1 : 1)

La conductivité du composite est donc de 5 ordres de grandeur supérieure à celle du fluorure de lithium seul : $2,75.10^{-6} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ contre $5,29.10^{-11} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ en moyenne pour la couche mince de fluorure de lithium. Même si le point de percolation électrique n'est peut-être pas encore atteint, l'agencement des îlots de cuivre et de fluorure de lithium, tel qu'il a été réalisé, permet d'obtenir un matériau ayant une résistivité électrique bien inférieure à celle du fluorure de lithium.

Des mesures similaires ont été effectuées dans la littérature par Yu et ses collaborateurs pour un composite LiF-Ti (1 : 1) déposé par PLD [Yu]. L'épaisseur de la couche mince déposée est de 60 nm ce qui est très proche de l'épaisseur de 66 nm attendue pour notre composite (LiF-Cu)₁₀ (2,1 : 1). La conductivité électrique obtenue pour LiF-Ti (1 : 1) est de $3,1.10^{-5} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ce qui est supérieur à celle de $2,75.10^{-6} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ obtenue pour notre composite (LiF-Cu)₁₀ (2,1 : 1). Cependant, cet écart est logique car la proportion de fluorure de lithium est plus importante dans notre cas qui est de 2,1 molécules de fluorure de lithium pour 1 atome de cuivre contre 1 atome de titane pour 1 molécule de fluorure de lithium dans [Yu].

Un autre système comparable au nôtre, à savoir ZnO/Cu/ZnO réalisé par pulvérisation cathodique a été étudié dans la littérature par Sivaramakrishnan et ses collaborateurs [Siv]. Les conditions de leurs dépôts sont très proches des nôtres avec une pression d'argon de $1,3.10^{-2}$ mbar, une distance cible-substrat de 6 cm contre 10^{-2} mbar et 7 cm dans notre cas. Les puissances appliquées aux cathodes sont de 100 W pour l'oxyde de zinc en pulvérisation RF et 40 W pour le cuivre en pulvérisation DC. Les couches minces obtenues sont des empilements ZnO/Cu/ZnO avec une épaisseur des couches minces inférieures et supérieures d'oxyde de zinc égales à 30 nm soit à 60 nm au total. L'épaisseur de la couche intermédiaire de cuivre varie entre 0 et 8 nm. Sans cuivre, la résistivité électrique de l'oxyde de zinc est de $4,6.10^5 \Omega.cm$ soit 5 ordres de grandeur plus faible que celle de nos couches minces de fluorure de lithium qui est de $1,9.10^{10} \Omega.cm$. L'ajout d'une couche intermédiaire de 3 nm de cuivre fait chuter la résistivité de 4 ordres de grandeur à environ $5.10^1 \Omega.cm$. A partir d'une épaisseur intermédiaire de cuivre de 4 nm, la résistivité du système ZnO/Cu/ZnO chute considérablement jusqu'à environ $5.10^{-4} \Omega.cm$ suggérant que le point de percolation a été atteint. Ces travaux montrent qu'il est donc possible d'établir des chemins conducteurs à travers des couches isolantes.

Pour notre composite, la quantité de cuivre ajoutée au fluorure de lithium pour réaliser le composite $(\text{LiF-Cu})_{10}$ (2,1 : 1) ne permet pas une diminution de résistivité aussi drastique, même si elle chute de 5 ordres de grandeur. Pour atteindre le point de percolation et faire circuler des électrons plus facilement à travers le fluorure de lithium, il faudrait donc augmenter le rapport $\phi_{\text{Cu}}/\phi_{\text{LiF}}$ où ϕ est la taille des îlots ce qui pourrait être préjudiciable au rapport $n_{\text{LiF}}/n_{\text{Cu}}$ optimal pour la réaction électrochimique. Une autre voie pourrait être l'ajout d'îlots d'un troisième matériau conducteur et électrochimiquement inactif. Ainsi, le point de percolation pourrait être atteint tout en préservant le rapport optimal des matériaux actifs. Nous poursuivrons cette discussion sur l'utilité d'une troisième phase conductrice à la suite des tests électrochimiques effectués dans la dernière partie de ce chapitre.

II] Caractérisations électrochimiques préliminaires

II].A) Détermination de la configuration de cellule électrochimique

Dans cette partie, les résultats des tests électrochimiques effectués sur le composite sont présentés. Les tests ont été réalisés en partie à Saft par Christian Jordy et à l'ICMCB. Dans une première étape, les différentes configurations de cellule utilisées seront présentées. Nous avons dû avoir recours à différentes cellules électrochimiques car divers problèmes tels que la solubilité du composite dans l'électrolyte ou des réactions parasites avec ce dernier sont apparus. La première configuration de cellule testée est le composite déposé directement sur un collecteur de courant (feuillard d'aluminium) avec l'électrolyte liquide directement en contact avec le composite. La contre-électrode est du lithium métallique. La seconde configuration consiste à utiliser une céramique conductrice ionique LiSICON (Lithium Super Ion CONductor). Le LiSICON est un ensemble de matériaux à base de phosphates de formule générale $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{S}_4$ où $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ et $\text{M}' = \text{P}, \text{Al}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Sb}$ [Mur1-Mur2-Hay-Hom]. Ce type de matériau, qui a fait l'objet de précédentes recherches dans notre groupe notamment pour son utilisation dans les batteries lithium-air [Ste-Pue], est bien adapté pour notre étude car il fait office à la fois de substrat pour déposer le composite et d'électrolyte. Dans cette configuration, le composite est donc déposé sur LiSICON, puis recouvert d'une couche mince d'aluminium, elle aussi déposée par pulvérisation et faisant

office de collecteur de courant, avant d'être intégré dans une cellule avec un électrolyte liquide et une contre-électrode de lithium.

II].A).1. Configuration en électrolyte liquide

Les premiers tests électrochimiques ont été réalisés sur des composites directement déposés sur un collecteur de courant en l'occurrence un feuillard d'aluminium. La configuration de cette cellule est représentée schématiquement à la Figure 4-18.

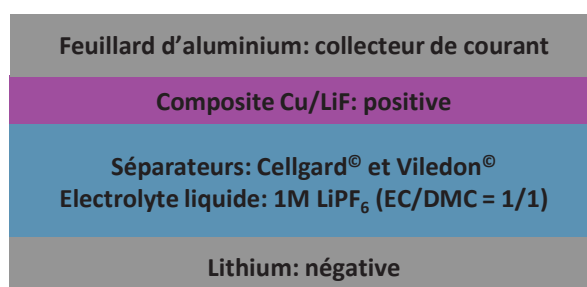


Figure 4-18 : Représentation schématique de la configuration en électrolyte liquide

Après cyclage, les accumulateurs ont été démontés. L'observation visuelle a permis d'identifier plusieurs mécanismes de défaillance. L'électrode négative de lithium ainsi que le séparateur en vis-à-vis ont une couleur rouge inhabituelle, comme le montre la Figure 4-19 a) et b). Cette couleur est caractéristique de dégradations de l'électrolyte ou de la présence de cuivre métallique. Comme cette couleur n'a été observée sur le séparateur que du côté de l'électrode négative, le phénomène d'une oxydation puis d'une dissolution du cuivre de l'électrode positive a été privilégié pour expliquer cette couleur. Une fois dissous, les ions cuivreux ou cuivriques migreraient jusqu'à la contre-électrode de lithium et se réduiraient en cuivre métallique. L'examen de l'électrode positive sur la Figure 4-19 c) indique bien un décollement de matière ce qui est cohérent avec une dissolution du cuivre. Le composite nécessite donc une protection pour le cyclage.

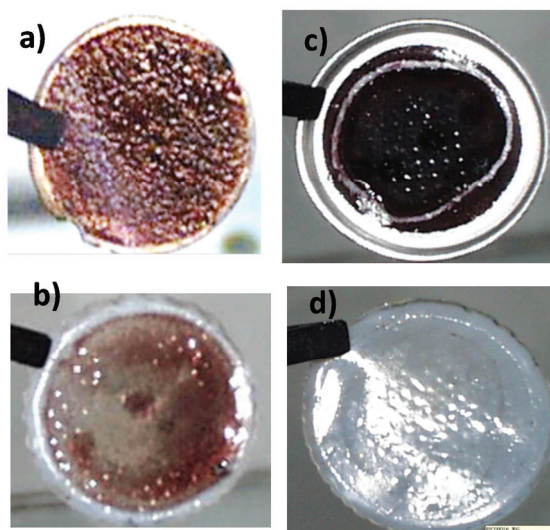


Figure 4-19 : Photographie après cyclage a) de l'électrode négative, b) du séparateur côté électrode négative, c) de l'électrode positive et d) du séparateur côté électrode positive

II].A).2. Configuration mixte en électrolyte solide-liquide

Afin de remédier aux dysfonctionnements que nous venons de présenter, une configuration mixte en électrolyte solide et électrolyte liquide a été testée. Le composite a été déposé sur une membrane LiSICON de 160 μm d'épaisseur fournie par la société Ohara [Oha], puis une couche d'aluminium de 200 nm servant de collecteur de courant a été déposée par-dessus. L'avantage par rapport à la configuration en électrolyte liquide est lié à l'excellente homogénéité du LiSICON qui permet ainsi une parfaite protection contre la corrosion du cuivre en électrolyte liquide. Le reste de la cellule est classique avec les séparateurs et l'électrolyte liquide comme le montre le schéma de la Figure 4-20.

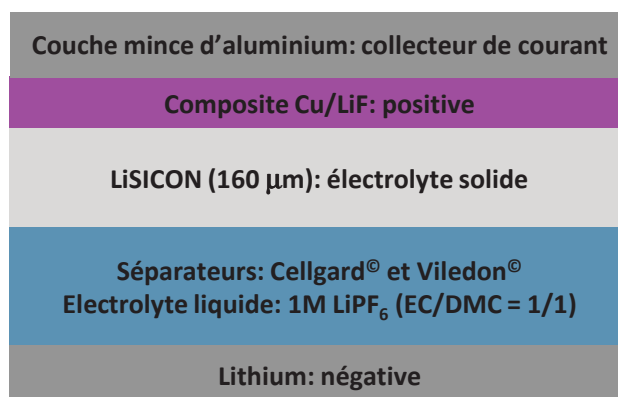


Figure 4-20 : Représentation schématique de la configuration mixte en électrolyte solide et liquide

Cette configuration de cellule est celle qui a donné le plus de satisfaction puisque, comme nous allons le voir dans la partie suivante, elle a permis la charge de la batterie. Notons que nous avons considéré que les morphologies de dépôt obtenues sur ce substrat sont très proches de celles obtenues sur grille TEM. Par ailleurs, les vitesses de dépôt de Cu et de LiF restant inchangées, la masse et la quantité de matière déposées sont identiques quel que soit le substrat utilisé.

II].B) Tests électrochimiques

Dans cette partie, les résultats obtenus avec la meilleure configuration de cellule, à savoir celle avec le LiICON, sont présentés. Les différentes grandeurs théoriques telles que la quantité de matière ou la capacité massique du composite (LiF-Cu)_N (x : 1) sont d'abord données. Ces grandeurs sont très faibles ce qui résulte en un courant appliqué à la cellule lui aussi très faible : 1 μ A. L'influence sur les courbes de cyclage électrochimique des constituants de la cellule (hors matière active) a donc été testée dans un premier temps. Dans un second temps, l'influence de la taille des îlots du composite (LiF-Cu) (2,1 : 1) sera évaluée. Afin de contourner les problèmes de cyclabilité apparus lorsque l'on charge la batterie jusqu'à sa capacité théorique, nous avons réalisé dans un troisième temps des tests de cyclage sur environ 50 % de la capacité théorique de la batterie. De plus, afin de préserver la conductivité de l'électrode au cours du cycle de charge-décharge, un excès de cuivre a été introduit en utilisant un composite (LiF-Cu) (1,3 : 1).

II].B).1. Capacités théoriques selon x et N et conditions de cyclages

La capacité théorique du composite avec la composition optimales (LiF-Cu) (2 : 1) est de 464 mAh.g⁻¹. Comme indiqué dans la partie précédente de ce chapitre, les compositions testées sont $x = 2,1 \pm 0,2$ et $1,3 \pm 0,2$ c'est-à-dire avec respectivement une composition proche de la théorie ($x = 2$) et une autre présentant un excès de cuivre. Le Tableau 4-9 donne pour un composite (LiF-Cu)_N (x : 1) sa masse « molaire » $M_{(\text{LiF-Cu})_N (x:1)}$ en g.mol⁻¹, sa masse surfacique $m_{(\text{LiF-Cu})_N (x:1)}^S$ en g.cm⁻², sa capacité massique $Q_{(\text{LiF-Cu})_N (x:1)}^m$ en mAh.g⁻¹, sa capacité surfacique $Q_{(\text{LiF-Cu})_N (x:1)}^S$ en mAh.cm⁻² et sa capacité totale $Q_{(\text{LiF-Cu})_N (x:1)}$ en mAh.

Chapitre 4 : Etude du nanocomposite LiF-Cu

La surface de l'électrode est égale à la surface de LiSICON sur laquelle le composite est déposé. Cette dernière est de $1,2 \pm 0,1 \text{ cm}^2$.

S (cm^2)	$1,2 \pm 0,1$	
N	20	15
x dans $(\text{LiF-Cu})_N$ (x : 1)	$2,1 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$
$M_{(\text{LiF-Cu})_N (x:1)} (\text{g.mol}^{-1})$	118 ± 11	96 ± 15
$m_{(\text{LiF-Cu})_N (x:1)}^S (\text{g.cm}^{-2})$	$(4,0 \pm 0,5).10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,4).10^{-5}$
$Q_{(\text{LiF-Cu})_N (x:1)}^m (\text{mAh.g}^{-1})$	453 ± 43	353 ± 56
$Q_{(\text{LiF-Cu})_N (x:1)}^S (\text{mAh.cm}^{-2})$	$(1,8 \pm 0,4).10^{-2}$	$(1,7 \pm 0,4).10^{-2}$
$Q_{(\text{LiF-Cu})_N (x:1)} (\text{mAh})$	$(2,2 \pm 0,7).10^{-2}$	$(2,1 \pm 0,7).10^{-2}$

Tableau 4-9 : Masses molaire et surfacique, capacités surfacique et massique et capacité totale pour les composites $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1) et $(\text{LiF-Cu})_{15}$ (1,3 : 1) déposés sur une surface de LiSICON de $1,2 \text{ cm}^2$

Afin d'améliorer la cinétique, des cyclages galvanostatiques ont été réalisés en plaçant les piles bouton dans une étuve thermostatée à 60°C et en limitant le potentiel ou la capacité. Le courant constant appliqué lors du cyclage galvanostatique est de $1 \mu\text{A}$. La surface de chacune des électrodes positives étant de $1,2 \pm 0,1 \text{ cm}^2$, cela correspond à une densité de courant de $0,8 \pm 0,1 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Une relaxation de 5 min est imposée à la fin de chaque charge.

Comme le montre le Tableau 4-9, les capacités d'électrode sont très faibles, par conséquent, l'étude d'éventuelles réactions parasites dues à la cellule a été effectuée. La Figure 4-21 montre les cyclages galvanostatiques de deux échantillons témoins. Le premier témoin comme rapporté sur la Figure 4-21 a été réalisé sans électrode positive, sans collecteur de courant d'aluminium et sans LiSICON, c'est-à-dire juste avec l'électrolyte liquide, les séparateurs et le lithium. Ce témoin permet de mesurer la capacité liée aux réactions parasites en particulier celles liées à la dégradation de l'électrolyte ou à la corrosion possible de l'inox des éléments de la pile bouton aux potentiels oxydants. Le second témoin de la Figure 4-21 correspond à un échantillon sur lequel une couche mince

d'aluminium a été déposée sur du LiSICON afin de se rapprocher au plus près de la configuration finale.

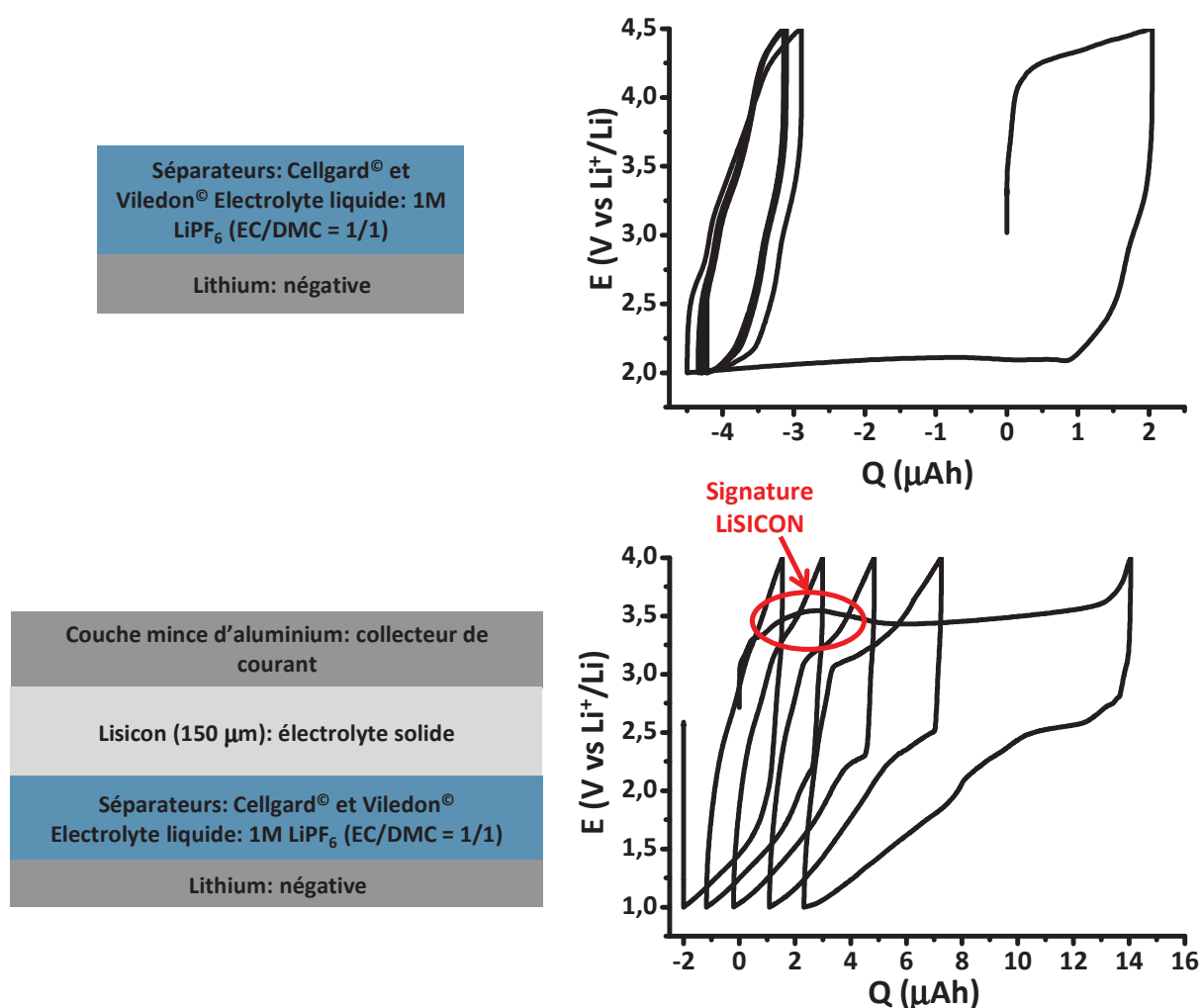


Figure 4-21 : Cyclage galvanostatique à 1 μA à 60°C d'une cellule électrochimique témoin (sans composite) sans LiSICON entre 2,0 et 4,5 V vs Li^+/Li et avec LiSICON entre 1,0 et 4,0 V vs Li^+/Li

Pour le témoin sans LiSICON, il existe une charge à partir de 4,0 V vs Li^+/Li . En effet, une faible contribution de 2 μAh due à l'électrolyte est constatée. Pour le témoin avec LiSICON, une contribution de 13 μAh à 4,0 V vs Li^+/Li en charge est constatée. Cependant, cette contribution est à nuancer car la capacité en charge constatée est probablement due à l'interface LiSICON-couche mince d'aluminium, interface qui n'existe pas lorsque le composite est présent. Une signature du LiSICON dans cette configuration, comme indiquée sur la Figure 4-21, est néanmoins constatée.

II].B).2. Influence de la taille des îlots de fluorure de lithium sur un composite (LiF-Cu) (2,1 : 1)

II].B).2.i Taille d'îlots de 5 nm

Le cyclage galvanostatique pour un composite $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1) entre 2,0 et 3,8 V vs Li^+/Li est montré à la Figure 4-22. Une anomalie concernant cet échantillon en décharge a été constatée. En effet, la capacité déchargée devient environ deux fois supérieure à la capacité chargée en raison d'une réaction se produisant entre 2,0 et 2,5 V vs Li^+/Li . Les courbes relatives aux échantillons témoins ne permettent pas de comprendre l'origine de ce phénomène. Afin d'éviter cette réaction parasite entre 2,0 et 2,5 V vs Li^+/Li , un autre test a été réalisé avec 2,5 V vs Li^+/Li comme limite basse (cf Figure 4-23). La valeur en potentiel du plateau en charge est de 3,36 V vs Li^+/Li pour le premier échantillon sur la Figure 4-22 et de 3,27 V vs Li^+/Li pour le second sur la Figure 4-23 ce qui est compatible avec la réaction attendue $\text{Cu} + 2,1 \text{ LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 0,1 \text{ LiF} + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^-$. En effet, ce potentiel est supérieur à celui de la décharge de CuF_2 observée dans la littérature.

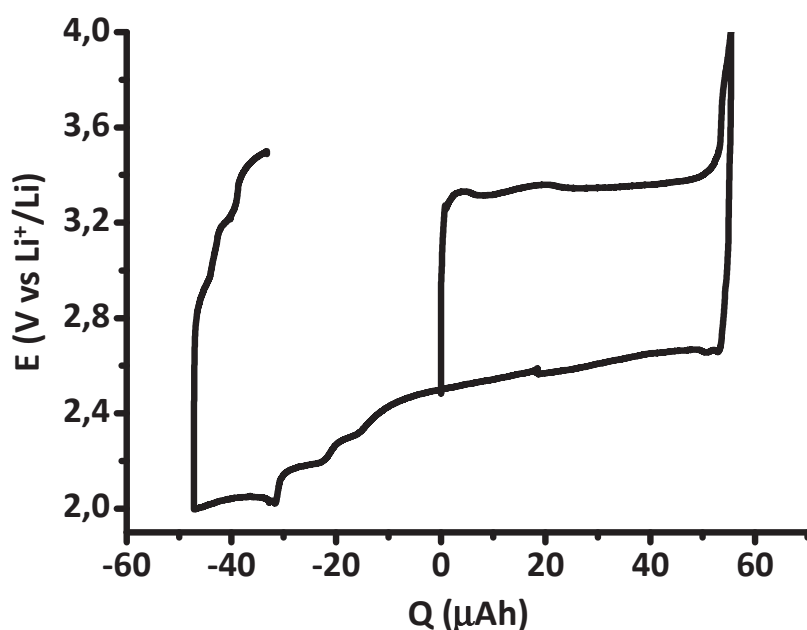


Figure 4-22 : Cyclage galvanostatique entre 2,0 et 4,0 V vs Li^+/Li à 1 μA à 60°C d'un composite $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1) de capacité théorique de $22 \pm 3 \mu\text{Ah}$

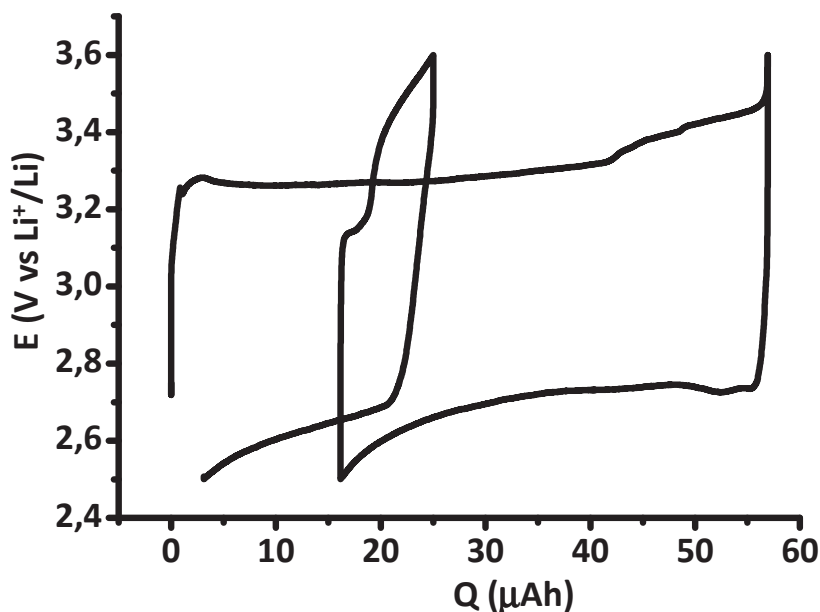


Figure 4-23 : Cyclage galvanostatique entre 2,5 et 3,6 V vs Li^+/Li à $1 \mu\text{A}$ à 60°C d'un composite $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1) de capacité théorique de $22 \pm 3 \mu\text{Ah}$

Pour le cyclage galvanostatique d'une électrode de CuF_2 déposée par PLD dans la fenêtre 2,8-4,2 V vs Li^+/Li , Cui et ses collaborateurs ont observé un premier plateau en décharge à 2,85 V vs Li^+/Li comme le montre la Figure 4-24 issue de [Cui]. Au cours des cycles suivants, ce plateau de potentiel disparaît pour laisser place à une pente plus abrupte et une évolution continue vers les hauts potentiels. Ils ont aussi noté la probable formation d'un composé d'intercalation Li_xCuF_2 par voie électrochimique. En effet, après la décharge de CuF_2 , l'analyse en HRTEM a montré que la structure monoclinique de CuF_2 était maintenue mais avec des distances interplanaires un peu plus grandes que celles attendues. Ceci pourrait donc être dû à l'intercalation du lithium dans CuF_2 pour former le produit Li_xCuF_2 intermédiaire. La signature électrochimique d'une telle étape d'intercalation n'a pas été constatée dans nos expériences.

Pour diverses électrodes contenant du CuF_2 et des matrices conductrices préparées par mécano-synthèse, Amatucci et ses collaborateurs ont obtenu un potentiel en décharge au maximum égal à 3,0 V vs Li^+/Li comme le montre la Figure 4-25 issue de [Bad3]. Les meilleures performances obtenues avec des matrices de VO_2 , V_2O_5 et MoO_3 qui sont des composés d'intercalation dont le potentiel est dans la même gamme que le potentiel de conversion de CuF_2 . Ces composés peuvent donc intercaler du lithium résultant en une excellente conductivité ionique avant et après la réaction de conversion de CuF_2 .

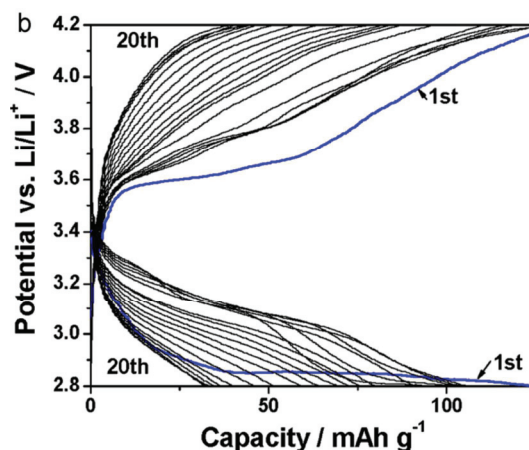


Figure 4-24 : Cyclage galvanostatique entre 2,8 et 4,2 V vs Li^+/Li à $5 \mu\text{A}$ de CuF_2 déposé par PLD [Cui]

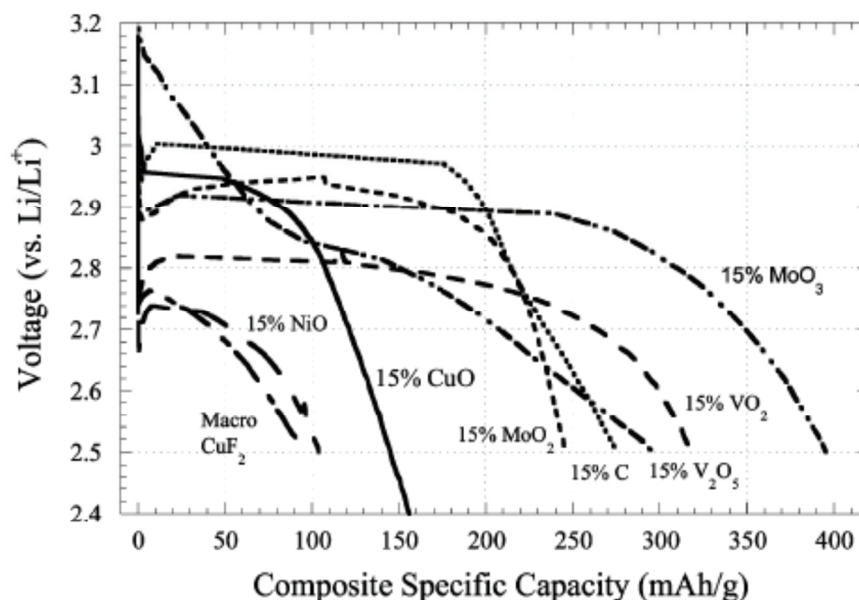


Figure 4-25 : Courbe de première décharge entre 3,2 et 2,4 V vs Li^+/Li à $7,58 \text{ mA.g}^{-1}$ de diverses électrodes CuF_2 -matrice conductrice [Bad3]

Pour notre premier composite $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1), la valeur en potentiel du plateau en décharge est d'environ 2,6 V vs Li^+/Li (cf Figure 4-22). Pour le deuxième, la valeur du potentiel moyen est de 2,7 V vs Li^+/Li (cf Figure 4-23). Ces deux valeurs sont elles aussi cohérentes avec celles des premiers plateaux de décharge pour CuF_2 obtenues dans [Cui1] et [Bad3]. Notre potentiel de décharge est donc lui aussi compatible avec la nature de la réaction attendue.

La capacité obtenue est quant à elle différente de ce que l'on attend. En effet, la capacité attendue d'un composite $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1) est de $22 \pm 7 \mu\text{Ah}$. Or, la capacité totale

obtenue en charge est de 55 et 56 μAh . Cet excès de capacité n'est pas encore expliqué à ce jour. En effet, même en tenant compte de la variation possible des conditions lors du dépôt, notre précision sur la capacité attendue confirme un excès de capacité.

Le début de la charge rappelle celui de la cellule témoin de la Figure 4-21 b) avec la configuration couche mince d'aluminium-LiSICON-séparateurs-lithium. Même si l'interface aluminium-LiSICON n'existe pas dans le cas de la Figure 4-22 et de la Figure 4-23, il est possible que le LiSICON en interface avec notre matériau contribue à la capacité observée. Sur la courbe galvanostatique du premier composite $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1) de la Figure 4-22, une forte polarisation apparaît en fin de charge et en début de décharge. Cette polarisation de fin de charge est moins visible pour le deuxième composite $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1) de la Figure 4-23 car la tension de coupure est plus faible (3,6 V vs Li^+/Li) mais la polarisation de début de décharge est elle aussi observée. Cette forte polarisation est là encore cohérente avec la formation de CuF_2 qui est isolant. L'hystérésis de la tension entre la charge et la décharge est de l'ordre de 0,77 V pour le premier échantillon et de 0,56 V pour le second.

Afin de s'assurer de l'influence du composite sur les courbes galvanostatiques obtenues, un composite (LiF-Cu) (2,1 : 1) avec des îlots de cuivre et de fluorure de lithium deux fois plus gros a été testé. L'objectif est d'apporter une preuve supplémentaire de la faisabilité de la réaction. En effet, si la taille des îlots de fluorure de lithium est doublée, une plus forte polarisation lors de la charge devrait être constatée. De plus, comme les îlots de CuF_2 obtenus seront eux aussi a priori plus gros, une polarisation plus forte lors de la décharge devrait aussi être observée.

II].B).2.ii Taille d'îlots de 10 nm

Afin de tester l'influence de la taille des îlots de fluorure de lithium, un composite $(\text{LiF-Cu})_{10}$ (2,1 : 1) avec des temps de dépôt de chaque séquence multipliés par deux a donc été synthétisé. Les temps de dépôt sont donc de 8,0 s au lieu de 4,0 s pour le cuivre et de 300 s au lieu de 150 s pour le fluorure de lithium. Ainsi le rapport x et la capacité théorique restent respectivement égaux à $2,1 \pm 0,2$ et $22 \pm 7 \mu\text{Ah}$. Cependant, la taille attendue des îlots de cuivre passe de 1,6 à 3,2 nm et celle des îlots de fluorure de lithium de 5 à 10 nm.

La capacité totale obtenue en charge est plus faible puisqu'elle est de seulement 18 μAh . De plus, la limitation cinétique de la décharge est encore plus importante que

précédemment comme l'indiquent les oscillations présentes sur la courbe de la Figure 4-26. Cette courbe montre bien que la taille des îlots dans les nanocomposites (LiF-Cu)₂₀ (2,1 : 1) précédents, hormis leur problème d'excès de capacité qui reste à résoudre, ont une taille adaptée.

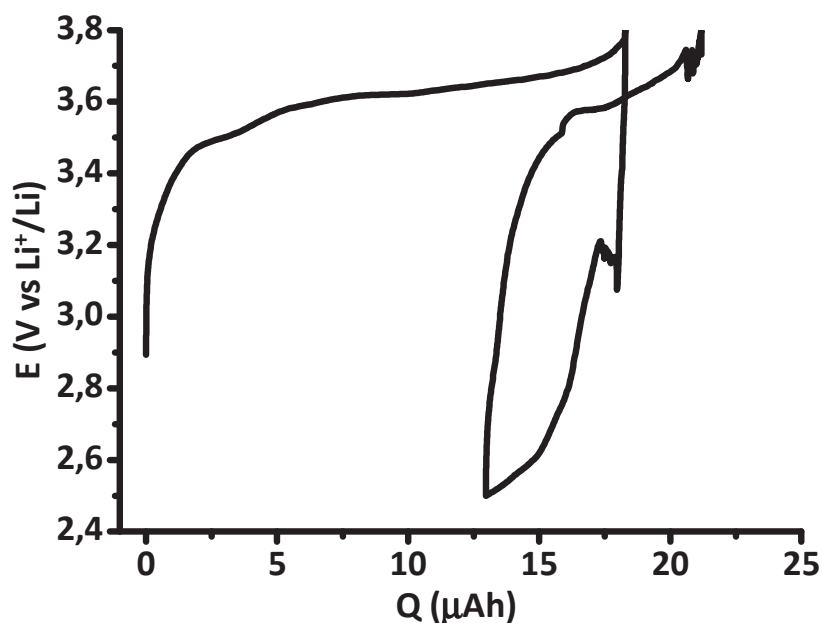


Figure 4-26 : Cyclage galvanostatique entre 2,5 et 3,8 V vs Li⁺/Li à 1 μA à 60°C d'un composite (LiF-Cu)₁₀ (2,1 : 1) avec une taille d'îlots doublée et de capacité théorique de 22 ± 3 μAh

La Figure 4-22, la Figure 4-23 et la Figure 4-26 indiquent que le composite (LiF-Cu) (2,1 : 1) s'est a priori chargé. Cependant, des limitations cinétiques sont apparues en décharge empêchant toute réversibilité de la réaction. Elles sont probablement dues à la taille des domaines de CuF₂ formés à la fin de la charge. En effet, si la taille de ces domaines formés à l'issue de la première charge est trop importante, leur caractère fortement isolant rendrait très difficile le passage du courant dans l'électrode.

II].B).3. Augmentation de la conductivité de l'électrode

II].B).3.i Composite (LiF-Cu)₁₅ (1,3 : 1)

Afin d'obtenir une meilleure percolation électrique et donc une meilleure cyclabilité, il a été décidé de faire cycliser un composite sur 10 μAh soit environ 50 % de la capacité attendue. Ceci permettrait d'avoir une meilleure conductivité de l'électrode car tout le cuivre ne serait pas consommé dans la réaction facilitant ainsi le processus de charge-

décharge. Pour s'en assurer, nous avons testé un composite contenant initialement un excès de cuivre. Il s'agit d'un composite $(\text{LiF-Cu})_{15}$ (1,3 : 1) dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 4-9. La composition initiale de l'échantillon implique que le cuivre est en excès en début de charge et le fait que seulement 50 % de la batterie soit chargée en fin de charge implique qu'il reste a priori du cuivre à l'issue de chaque charge. Le composite $(\text{LiF-Cu})_{15}$ (1,3 : 1) a été synthétisé selon le protocole présenté dans le Tableau 4-3. A noter que dans cette configuration, la taille attendue des îlots de fluorure de lithium est de 6 nm. Cependant, la taille des îlots de cuivre qui est supérieure à la précédente (3,2 nm au lieu de 1,6 nm) ainsi qu'une proportion accrue de cuivre qui augmente a priori la percolation électrique compensent l'augmentation de taille des îlots isolants de fluorure de lithium. La courbe correspondante est présentée à la Figure 4-27.

La réversibilité a pu être maintenue sur 5 cycles. Au-delà, la valeur de 10 μAh n'est plus chargée et la tension atteint la valeur limite fixée à 4,5 V vs Li^+/Li . Pour le premier cycle, le potentiel moyen en charge vaut 3,29 V vs Li^+/Li et celui en décharge 2,45 V vs Li^+/Li . Puis, au fur et à mesure du cyclage, la valeur du potentiel en charge augmente et celle en décharge diminue accroissant ainsi l'hystérésis (cf Tableau 4-10).

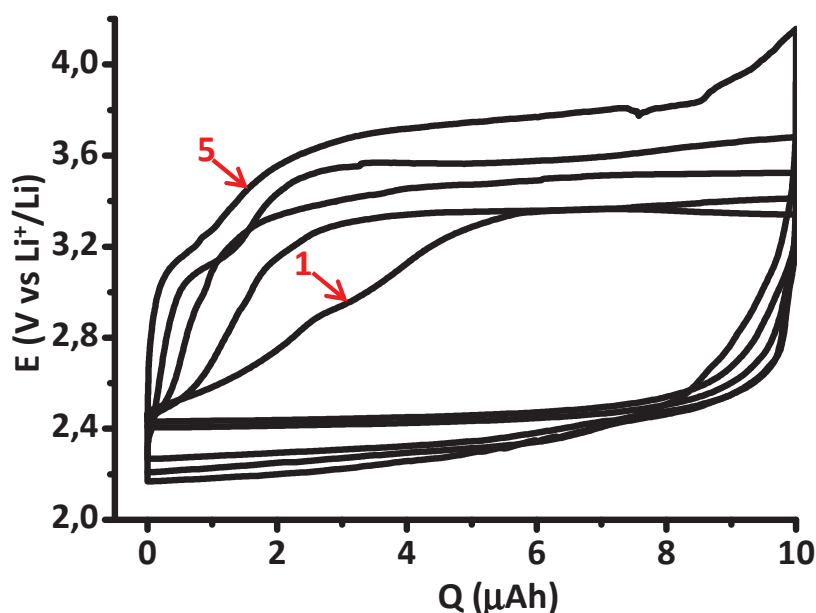


Figure 4-27 : Cyclage galvanostatique à 1 μA à 60°C d'un composite $(\text{LiF-Cu})_{15}$ (1,3 : 1) de capacité théorique de $21 \pm 7 \mu\text{Ah}$

Le résultat obtenu avec cette configuration d'électrode nécessiterait une caractérisation à la fin d'une charge pour prouver que CuF_2 a bien été formé et une à la fin

Chapitre 4 : Etude du nanocomposite LiF-Cu

d'une décharge pour prouver que le composite Cu-LiF se reforme. Cependant, les 5 cycles observés sur la courbe galvanostatique confortent l'hypothèse de la réversibilité de la réaction $2 \text{ Cu} + 2,6 \text{ LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{ Li}^+ + 2 \text{ e}^- + 0,6 \text{ LiF} + \text{Cu}$.

Cycle	1	2	3	4	5
Valeur du potentiel en charge (V vs Li^+/Li)	3,29	3,35	3,47	3,57	3,75
Valeur du potentiel en décharge (V vs Li^+/Li)	2,45	2,43	2,34	2,32	2,29
Hystérésis (V vs Li^+/Li)	0,84	0,92	1,13	1,25	1,46

Tableau 4-10: Valeurs du potentiel en charge et en décharge en fonction du cycle du composite $(\text{LiF-Cu})_{15}$ (1,3 : 1)

La perte de cyclabilité observée au-delà du cinquième cycle pourrait être due à l'apparition d'une irréversibilité dans le phénomène. En effet, malgré l'excès de cuivre en fin de charge, certains domaines de CuF_2 formés pourraient avoir une taille trop importante empêchant leur conversion. De manière similaire, certains domaines de fluorure de lithium formés à l'issue de la décharge pourraient avoir une taille trop importante ce qui entraîne petit à petit une diminution de la conductivité électrique.

Les limitations dans le système étudié apparaissent aussi au niveau des interfaces LiF/Cu qui sont loin d'être suffisamment bonnes pour permettre la conversion en charge. Par ailleurs, la mobilité des îlots de cuivre, qui pourraient accélérer le phénomène de coalescence est très probablement au cœur des limitations de notre système électrochimique. En effet, la coalescence du cuivre qui est connu pour faire des dendrites ou être très bien identifié en fin de décharge alors qu'un autre métal de transition ne serait détecté en raison de sa taille nanométrique, fait que la répartition devient hétérogène dans l'électrode et que la résistance augmente, tout comme la polarisation.

II].B).3.ii *Comparaison avec d'autres systèmes LiF-M de la littérature*

Dans le but d'établir un point de comparaison entre notre composite et d'autres composites LiF-M de la littérature, seules les valeurs de capacité et de potentiel obtenues au cours de la deuxième décharge ont été prises en compte. En effet, pour certains composites et comme expliqué au chapitre 1, une irréversibilité est parfois constatée lors du premier cycle électrochimique. Les énergies spécifiques en mWh.g^{-1} présentées dans le Tableau 4-11 et le Tableau 4-12 sont issues d'une simple multiplication de la capacité en mAh.g^{-1} par le potentiel lors de la deuxième décharge. A noter que les comparaisons avec la littérature sont difficiles car les électrolytes et la formulation des électrodes sont différentes et que les couches minces ont des épaisseurs variables.

➤ **Composites LiF-M sans additifs**

La capacité obtenue pour notre composite $(\text{LiF-Cu})_{15}$ (1,3 : 1) pour un courant d'environ $1 \mu\text{A.cm}^{-2}$ est donc de 168 mAh.g^{-1} sur 5 cycles avec un plateau en charge supérieur à 3,0 V, compris entre 3,30 et 3,75 V. Pour le composite LiF-Ni (2 : 1) synthétisé par PLD, Zhou et ses collaborateurs ont obtenu [Zho1], une capacité réversible de 313 mAh.g^{-1} sur 15 cycles a été obtenue. Pour le composite LiF-Co (2 : 1) synthétisé et cyclé dans les mêmes conditions, ils ont obtenu une capacité réversible de 546 mAh.g^{-1} sur 64 cycles [Zho2].

Chapitre 4 : Etude du nanocomposite LiF-Cu

	Capacité du 2 ^{ème} cycle (mAh.g ⁻¹)	Potentiel de la 2 ^{ème} décharge (V vs Li ⁺ /Li)	Hystérésis du 2 ^{ème} cycle (V vs Li ⁺ /Li)	Energie de la 2 ^{ème} décharge (mWh.g ⁻¹)	Courant de cyclage (μA.cm ⁻²)
(LiF-Cu) ₁₅ (1,3 : 1)	168	2,43	0,84	408	1
LiF-Ni (2 : 1) [Zho1]	313	1,13	1,10	354	28
LiF-Co (2 : 1) [Zho2]	300	1,50	1,25	450	28

Tableau 4-11 : Comparaison de la capacité et de l'hystérésis du deuxième cycle et du potentiel et de l'énergie de la deuxième décharge entre notre composite (LiF-Cu)₁₅ (1,3 : 1) et les composites LiF-Ni (2 : 1), LiF-Co (2 : 1) [Zho1-Zho2]

Le deux autres systèmes LiF-M sans additifs étudiés dans la littérature sont le composite LiF-Ti (1 : 1) synthétisé par PLD par Yu et ses collaborateurs [Yu] et le composite LiF-Fe (1-x : x) synthétisé par pulvérisation par Liao et ses collaborateurs [Lia1]. Pour ce dernier, seule la voltampérométrie cyclique a été réalisée rendant impossible la comparaison avec notre composite. Pour le composite LiF-Ti (1 : 1), la capacité obtenue lors de la deuxième décharge à 5 μA.cm⁻² est 1,2 μAh.cm⁻² avec un potentiel moyen de 1,0 V. L'énergie obtenue est donc d'environ 1,2 μWh.cm⁻² soit très inférieure au 20 μWh.cm⁻² obtenue dans notre cas.

Les faibles performances des composites présentés ci-dessus montrent l'importance d'additifs permettant d'augmenter la percolation électrique dans l'électrode. Dans notre cas, le cuivre fait office d'additif pour augmenter la conductivité électrique. Comme nous l'avons vu précédemment, en plus du classique carbone [Bad1-Bad2], plusieurs additifs ont été suggérés notamment par Amatucci et Badway avec par exemple MoO₃ ou V₂O₅ [Bad3] pour le matériau de conversion CuF₂. Dans le paragraphe suivant, nous nous proposons donc de comparer les résultats de notre composite avec d'autres réalisées sur des composites LiF-M avec additifs.

➤ Composites LiF-M avec additifs

Le Tableau 4-12 montre la comparaison de notre composite avec ceux de la littérature comprenant des additifs. Bien que les morphologies d'électrodes soient différentes, avec les matières actives en couches minces dans notre cas contre des électrodes sur poudre, les densités de courant massique sont très proches : 17 mA.g^{-1} dans notre cas contre 20, 21 et 28 mA.g^{-1} dans la littérature comme l'indique le Tableau 4-12.

Il existe trois études électrochimiques sur des composites LiF-M avec des additifs dans la littérature : les composites LiF-Fe/C (2,2 : 1/45% massique) et LiF-Co/C (3 : 1/40% massique) synthétisés par pyrolyse à 700°C [Pra2-Wal] et le composite LiF-Fe/C/TiN (3 : 1/20%/30% massique) synthétisé par broyage [Li3]. Comme précédemment, la comparaison entre notre composite et ceux de la littérature s'effectue au deuxième cycle. La capacité obtenue par Prakash et ses collaborateurs pour le composite LiF-Fe/C (2,2 : 1/45% massique) synthétisé par pyrolyse est de 230 mAh.g^{-1} sur 150 cycles. Le plateau en décharge est à environ 1,75 V vs Li^+/Li . Pour le composite LiF-Co/C (3 : 1/40% massique) synthétisé par pyrolyse, Wall et ses collaborateurs ont obtenu une capacité de 170 mAh.g^{-1} sur 70 cycles [Wal]. Le plateau en décharge est à environ 1,5 V vs Li^+/Li . Enfin pour le composite LiF-Fe/C/TiN (3 : 1/20 %/30% massique), Li et ses collaborateurs ont obtenu une capacité de 500 mAh.g^{-1} sur 20 cycles [Li3]. Pour ce composite, le potentiel de la deuxième décharge est bien en deçà, de 0,25 V, de celui observé pour le composite LiF-Fe synthétisé par [Pra2].

Notre composite présente la plus haute valeur de potentiel en décharge et la plus faible hystérésis. Cette dernière est élevée pour les composites de la littérature puisqu'elle est de 1,50-1,75 V vs Li^+/Li malgré le recours à des additifs. L'énergie obtenue pour le composite LiF-Fe/C (2,2 : 1/45% massique) dans [Pra2] est très proche de la nôtre : 402 mWh.g^{-1} . Cette énergie est plus faible pour le composite LiF-Co/C (3 : 1/40% massique) de [Wal] puisqu'elle est de 255 mWh.g^{-1} . Le composite LiF-Fe/C/TiN (3 : 1/20%/30% massique) présente la meilleure énergie : 852 mWh.g^{-1} .

	Capacité du 2 ^{ème} cycle (mAh.g ⁻¹)	Potentiel de la 2 ^{ème} décharge (V vs Li ⁺ /Li)	Hystérésis du 2 ^{ème} cycle (V vs Li ⁺ /Li)	Energie de la 2 ^{ème} décharge (mWh.g ⁻¹)	Courant de cyclage (mA.g ⁻¹)
(LiF-Cu) ₁₅ (1,3 : 1)	168	2,43	0,84	408	17
LiF-Fe/C (2,2 : 1/45% massique) [Pra2]	230	1,75	1,5	402	21
LiF-Co/C (3 : 1/40% massique) [Wal]	170	1,50	1,5	255	28
LiF-Fe/C/TiN (3 : 1/20%/30% massique) [Li3]	568	1,50	1,8	852	20

Tableau 4-12 : Comparaison de la capacité et de l'hystérésis du deuxième cycle et du potentiel et de l'énergie de la deuxième décharge entre notre composite (LiF-Cu)₁₅ (1,3 : 1) et les composites LiF-Fe/C (2,2 : 1/45% massique) et LiF-Co/C (3 : 1/40% massique) synthétisés par pyrolyse et le composite LiF-Fe/C/TiN (3 : 1/20%/30% massique) synthétisé par broyage

II].C) Conclusions et perspectives d'améliorations pour notre composite

Dans notre étude, nous avons effectué les premiers tests électrochimiques sur le composites LiF-Cu. Le potentiel théorique de la réaction $\text{CuF}_2 + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{LiF} + \text{Cu}$ est de 3,55 V vs Li⁺/Li [Li2]. Une sous-tension est systématiquement observée en première décharge pour les matériaux de conversion [Cab] et les potentiels obtenus expérimentalement sont bien inférieurs à la valeur théorique. Dans le cas du CuF₂, il est compris entre 2,85 et 3 V vs Li⁺/Li [Cui-Bad3]. Les potentiels en charge obtenus expérimentalement pour notre composite LiF-Cu sont de l'ordre de 3,3 V vs Li⁺/Li ce qui est inférieur à la valeur attendue pour la réaction $\text{Cu} + 2 \text{LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^-$. Des caractérisations afin d'identifier et de prouver l'éventuelle formation de CuF₂ ainsi que la réversibilité de la réaction restent à faire. Comme nous l'avons montré en faisant varier la taille des îlots de fluorure de lithium, la nanostructuration joue bien un rôle clé. Les résultats

les plus encourageants ont été obtenus pour un composite $(\text{LiF-Cu})_{15}$ (1,3 : 1), c'est-à-dire présentant un excès de cuivre par rapport au ratio molaire optimal de (2 : 1). Le cyclage de ce composite a été effectué dans une fenêtre réduite de capacité limitée à environ 50 % de la capacité théorique. Même avec cette limitation, l'énergie obtenue est relativement élevée par rapport aux autres composites LiF-M de la littérature.

Dans la suite de ce travail, il serait intéressant d'étudier divers matériaux susceptibles de jouer le rôle d'additifs. Un premier matériau pourrait par exemple être MoO_3 testé par Badway et ses collaborateurs [Bad3]. Afin de l'intégrer dans l'électrode et le faire percoler aux phases réactionnelles de cuivre et de fluorure de lithium de la même manière qu'elles percolent entre elles, une enceinte de pulvérisation avec trois cibles pourrait être utilisée. Il faudrait alors dans un premier temps optimiser les conditions de dépôt du composé conducteur pour obtenir des îlots nanométriques de dimensions contrôlées. Puis, dans un second temps, le dépôt de l'électrode complète pourrait se faire alors de la même manière que celui du composite seul, c'est-à-dire par co-pulvérisation alternée des trois phases. Un dépôt continu des trois matériaux sur un substrat tournant ou sur un substrat immobile avec les trois cathodes convergentes est aussi envisageable. Pour ces deux dernières configurations, comme les trois phases sont déposées simultanément, il est important de régler les paramètres de dépôt afin d'obtenir des flux appropriés pour chaque phase. Le recourt à un masque placé devant la cathode pour atténuer le flux s'il est trop important pourrait être envisagé. De plus si cette méthode de dépôt était retenue, il serait crucial de s'assurer que le dépôt simultané du cuivre et du fluorure de lithium ne résulterait pas en la formation d'un composé ternaire de type $\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{F}_z$ tel qu'observé par Cui et ses collaborateurs [Cui].

Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, nous avons montré que la synthèse du composite avec les paramètres établis au chapitre précédent a été réussie. Le contrôle du rapport $x = n_{\text{LiF}}/n_{\text{Cu}}$ a été vérifié par ICP-OES. La spectroscopie EELS effectuée sur un composite $(\text{LiF-Cu})_1$ (2,1 : 1), c'est-à-dire synthétisé avec une seule alternance LiF-Cu et un rapport $x = 2,1$ a permis de confirmer que les phases en présence dans le composite étaient bien Cu et LiF. L'observation de la nanostructure en AFM sur un même composite a confirmé qu'il avait bien une morphologie faite d'îlots 3D. Ces îlots ont été observés en TEM couplé à la cartographie. Les images obtenues ont là encore conforté la morphologie 3D. Le contrôle de la percolation des îlots de fluorure de lithium et de cuivre dans l'épaisseur a été réalisé en XPS sur un composite $(\text{LiF-Cu})_{10}$ (2,1 : 1). Le rapport LiF/Cu mesuré dans l'épaisseur est compris entre 2,4 et 2,8 ce qui, compte tenu de la précision de l'XPS, est très proche de la valeur de 2,1 attendue. La conductivité électrique mesurée sur ce même composite est de $2,75 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Même si cette valeur de conductivité reste relativement faible et suggère que le point de percolation du cuivre dans le fluorure de lithium n'est pas encore atteint, elle est de 5 ordres de grandeur supérieure à celle mesurée pour le fluorure de lithium. Ceci suggère donc que la méthode de synthèse est la bonne pour pouvoir obtenir un composite LiF-Cu relativement bon conducteur. Les diverses techniques d'analyses et de caractérisation utilisées dans ce chapitre ont donc confirmé que le composite synthétisé remplissait bien le cahier des charges établi.

Des premiers tests électrochimiques ont été réalisés en utilisant une configuration mixte en électrolyte solide et liquide. L'électrolyte solide utilisé est du LiSICON qui fait aussi office de substrat. Les courbes galvanostatiques obtenues pour un composite $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1) montrent que la réaction $\text{Cu} + 2 \text{LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^-$ s'est a priori réalisée ce qui n'avait pas encore été montré dans la littérature. Cependant, des analyses d'identification restent encore à effectuer afin de prouver avec certitude que la réaction s'est bien produite. Un excès de capacité en charge encore inexpliqué à ce jour a été constaté pour le composite $(\text{LiF-Cu})_{20}$ (2,1 : 1). Pour atténuer les limitations cinétiques apparues en décharge et empêchant la réversibilité de la réaction, le composite $(\text{LiF-Cu})_{15}$ (1,3 : 1) a été synthétisé. Ce dernier présente un excès de cuivre afin de favoriser la conduction des électrons. De plus, il

a été cyclé sur environ 50 % de sa capacité théorique soit 168 mAh.g^{-1} . Dans ces conditions, la décharge de la batterie a pu être observée. La réversibilité de la réaction s'améliore puisque 5 cycles ont pu être effectués. Néanmoins, cela reste inférieur à la cyclabilité observée pour la plupart des matériaux de conversion dans la littérature. Cependant, même dans ces conditions de cyclage limitée, le potentiel de la réaction permet d'obtenir une énergie très prometteuse. Les premiers tests électrochimiques effectués dans cette étude ne permettent pas de valider ou d'invalider le composite LiF-Cu comme matériau d'électrode positive. A partir des résultats obtenus, il faudrait optimiser la synthèse du composite afin d'atteindre le point de percolation comme discuté plus haut et tester ce composite à l'électrode positive de batteries Li-ion, pour trancher définitivement. Des investigations sur un matériau susceptible d'améliorer la conductivité électrique de l'électrode pourraient aussi être menées. Ce matériau supplémentaire pourrait être soit simplement observateur ou soit électrochimiquement actif à l'image des matrices conductrices utilisées dans [Bad3]. En se basant sur les paramètres de synthèse établis dans cette étude, la nanostructuration d'une électrode à trois phases pourrait donc être envisagée.

Bibliographie du chapitre 4

- [Bad1] F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G.G. Amatucci « Carbon-metal fluoride nanocomposites structure and electrochemistry of $\text{FeF}_3\text{:C}$ » *J. Electrochem. Soc.* **2003** 150 A1209
- [Bad2] F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, G. G. Amatucci « Carbon metal fluoride nanocomposites high-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries » *J. Electrochem. Soc.* **2003** 150 A1318
- [Bad3] F. Badway, A.N. Mansour, N. Pereira, J.F. Al-Sharab, F. Cosandey, I. Plitz, G.G. Amatucci « Structure and electrochemistry of copper fluoride nanocomposites utilizing mixed conducting matrices » *Chem. Mater.* **2007** 19 4129
- [Cab] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín « Beyond intercalation-based Li-ion batteries : the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions » *Adv. Mater.* **2010** 22 E170
- [Che1] L.J. Chen, W.W. Wu « In situ TEM investigation of dynamical changes of nanostructures » *Mat. Sci. and Engineering R* **2010** 70 303
- [Che2] K.C. Chen, C.N. Liao, W.W. Wu, L.J. Chen « Direct observation of electromigration-induced surface atomic steps in Cu lines by in situ transmission electron microscopy » *Appl. Phys. Lett.* **2007** 90 203101
- [Cui] Y.H. Cui, M.Z. Xue, Y.N. Zhou, S.M. Peng, X.L. Wang, Z.W. Fu « The investigation on electrochemical reaction mechanism of CuF_2 thin film with lithium » *Electrochimica Acta* **2011** 56 5 2328
- [Fom] E.S. Fomin, V.V. Murakhtanov, M.S. Osadchii, L.N. Mazalov « Structure of X-ray photoelectron 2p and 1s spectra and X-ray $K\alpha$ emission line of copper in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and CuO, on the basis of SCF-X α -SW calculations » *J. of Structural Chem.* **1993** 33 4 491
- [Hay] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, M. Tatsumisago « Formation of superionic crystals from mechanically milled $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glasses » *Electrochem. Comm.* **2003** 5 111

- [Hom] K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, M. Hirayama, R. Kanno « Crystal structure and phase transitions of the lithium ionic conductor Li_3PS_4 » *Solid State Ionics* **2011** 182 53
- [Leap] R.D. Leapman, L.A. Grunes, P.L. Fejes « Study of the L_{23} edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory » *Phys. Rev. B.* **1982** 26 614
- [Lia1] P. Liao, B.L. MacDonald, R.A. Dunlap, J.R. Dahn « Combinatorially prepared $[\text{LiF}]_{1-x}\text{Fe}_x$ nanocomposites for positive electrode materials in Li-ion batteries » *Chem. Mater.* **2008** 20 454
- [Lia2] C.N. Liao, K.C. Chen, W.W. Wu, L.J. Chen « In situ transmission electron microscope observations of electromigration in copper lines at room temperature » *Appl. Phys. Lett.* **2005** 87 141903
- [Li2] H. Li, G. Richter, J. Maier « Reversible formation and decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries » *Adv. Mater.* **2003** 15 736
- [Li3] T. Li, Z.X. Chen, X.P. Ai, Y.L. Cao, H.X. Yang « LiF/Fe nanocomposite as a lithium-rich and high capacity conversion cathode material for Li-ion batteries » *J. of Power Sources* **2012** 217 54
- [Liu2] F. Liu, K. Sun, W. Li, C. Yan, H. Cui, L. Jiang, X. Hao, M.A. Green « Enhancing the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell efficiency by back contact modification: inserting a thin TiB_2 intermediate layer at $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$ interface » *Appl. Phys. Lett.* **2014** 104 051105
- [Mur1] M. Murayama, R. Kanno, M. Irie, S. Ito, T. Hata, N. Sonoyama, Y. Kawamoto « Synthesis of new lithium ionic conductor thio-LISICON - Lithium silicon sulfides system » *J. Solid State Chem.* **2002** 168 140
- [Mur2] M. Murayama, N. Sonoyama, A. Yamada, R. Kanno « Material design of new lithium ionic conductor, thio-LISICON, in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ system » *Solid State Ionics* **2004** 170 173
- [Oha] Site officiel de la société Ohara : www.ohara-inc.co.jp/en
- [Pra2] R. Prakash, C. Wall, A.K. Mishra, C. Kübel, M. Ghafari, H. Hahn, M. Fichtner « Modified synthesis of $[\text{Fe}/\text{LiF}/\text{C}]$ nanocomposite, and its application as conversion cathode material in lithium batteries » *J. of Power Sources* **2011** 196 5936

- [Pue] L. Puech, C. Cantau, P. Vinatier, G. Toussaint, P. Stevens « Elaboration and characterization of a free standing LiSICON membrane for aqueous lithium-air battery » *J. of Power Sources* **2012** 214 330
- [Raf] D. Rafaja, H. Köstenbauer, U. Mühle, C. Löffler, G. Schreiber, M. Kathrein, J. Winkler « Effect of the deposition process and substrate temperature on the microstructure defects and electrical conductivity of molybdenum thin films » *Thin Solid Films* **2013** 528 42
- [Roe] D.M. Roessler, W.C. Walker « Electronic Spectrum Of Crystalline Lithium Fluoride » *J. Phys. Chem. Sol.* **1967** 28 1507
- [Siv] K. Sivaramakrishnan, N.D. Theodore, J.F. Moulder, T.L. Alford « The role of copper in ZnO/Cu/ZnO thin films for flexible electronics » *J. Appl. Phys.* **2009** 106 063510
- [Sch] C.E. Schuster, M.G. Vangel, H.A. Schafft « Improved Estimation Of The Resistivity Of Pure Copper And Electrical Determination Of Thin Copper Film Dimensions » *Microelec. Rel.* **2001** 41 239
- [Ste] P. Stevens, G. Toussaint, G. Caillon, P. Viaud, P. Vinatier, C. Cantau, O. Fichet, C. Sarrazin, M. Mallouki « Development of a lithium air rechargeable battery » *ECS Transactions* **2010** 28 32 1
- [Wal] C. Wall, R. Prakash, C. Kübel, H. Hahn, M. Fichtner « Synthesis of [Co/LiF/C] nanocomposite and its application as cathode in lithium-ion batteries » *J. of Alloys and Compounds* **2012** 530 121
- [Yu] X.Q. Yu, J.P. Sun, K. Tang, H. Li, X.J. Huang, L. Dupont, J. Maier « Reversible LiF/Ti nanocomposites » *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009** 11 9497
- [Zho1] Y. Zhou, C. Wu, H. Zhang, X. Wu, Z. Fu « The electrochemical properties of LiF-Ni nanocomposite thin film » *Acta Phys. Chim.* **2006** 22 9 1111
- [Zho2] Y. Zhou, W. Liu, M. Xue, L. Yu, C. Wu, X. Wu, Z. Fu « LiF/Co nanocomposite as a new Li storage material » *Electrochem. and Sol. State Lett.* **2006** 9 3 A147

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse, financée par l'ANR et réalisée dans le cadre du projet SPLIT (SPuttering et PECVD appliqués aux accumulateurs au LITHium), avait pour objectif l'étude d'un matériau d'électrode positive pour batterie au lithium permettant d'obtenir une forte capacité. Le système qui a été étudié est le matériau de conversion LiF-Cu nanostructuré. Les motivations pour choisir ce matériau étaient multiples. Tout d'abord, sa capacité théorique de 464 mAh.g^{-1} qui même si elle n'est pas la plus élevée pour un matériau de conversion, reste bien supérieure à celle délivrée par des matériaux d'intercalation. Ensuite, son haut potentiel de fonctionnement qui, même s'il n'est pas connu théoriquement, est supérieur à la tension de décharge de CuF_2 de 3,55 V vs Li^+/Li . Puis, le prix bon marché et la non toxicité du cuivre est un paramètre important pour un matériau d'électrode. Enfin, le système LiF-Cu n'avait pas encore été étudié dans la littérature.

Pour faire réagir ces phases à l'état solide et en raison du caractère fortement isolant du fluorure de lithium, le cahier des charges imposait au composite LiF-Cu d'être nanostructuré, c'est-à-dire composé de nano-îlots de cuivre et fluorure de lithium. L'objectif est d'obtenir une taille de ces nano-îlots de l'ordre de 5 nm.

La technique de synthèse que nous avons choisie est la pulvérisation cathodique RF magnétron. L'un des avantages de la technique est qu'elle permet de déposer un matériau isolant comme le fluorure de lithium grâce à l'alimentation RF, contrairement à la pulvérisation DC par exemple. La méthode qui a été adoptée est la co-pulvérisation alternée car elle permet le dépôt des nano-îlots de chaque phase de manière contrôlée. Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres de dépôt afin d'obtenir pour chaque phase, une vitesse et un flux contrôlés. Une étude préliminaire sur des couches minces submicroniques a été réalisée afin d'obtenir des épaisseurs et des quantités de matière suffisantes pour leur analyse par profilométrie, ICP-OES, XRD, GIXRD et SEM. Les paramètres communs aux deux matériaux sont la distance cible-substrat qui a été fixée à 7 cm et la pression de travail d'argon, fixée à 10^{-2} mbar. Le diffractogramme des rayons X de couches minces de cuivre réalisés à basse puissance ($< 30 \text{ W}$) a révélé une oxydation partielle des dépôts, due à la présence résiduelle d'oxygène sous la forme de H_2O dans l'enceinte qui entre en compétition avec la pulvérisation de la cible peut être atténuée en augmentant la puissance. Cette oxydation disparaît en augmentant la puissance : à 40 W, il n'y a plus d'oxyde détecté par XRD. Concernant le fluorure de lithium, aucune oxydation n'a été détectée par XRD. La puissance a donc été choisie la plus élevée possible, de 70 W, afin

d'augmenter la vitesse de dépôt, dans la limite de l'échauffement de la cible. L'étude préliminaire réalisée sur des couches minces submicroniques a aussi permis de déterminer une zone d'homogénéité sur le porte substrat dans laquelle l'écart relatif entre l'épaisseur la plus grande et la plus petite ne dépasse pas 80 %. La vitesse et le flux mesurés pour chaque phase nous ont permis de déterminer les temps de dépôts pour obtenir des nano-îlots de taille contrôlée. Pour le fluorure de lithium, la vitesse de dépôt est de $2,0 \text{ nm.min}^{-1}$ ce qui implique un temps de dépôt de 150 s pour obtenir des îlots de 5 nm. Pour le cuivre, elle est de $0,4 \text{ nm.s}^{-1}$ ce qui implique un temps de dépôt de 12,5 s pour former des îlots de 5 nm. A partir de ces vitesses de dépôt, l'élaboration de nano-dépôts de cuivre seul et de fluorure de lithium seul a pu être réalisée.

L'analyse EELS des nano-dépôts de fluorure de lithium, réalisée à basse température à $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en raison de leur instabilité sous le faisceau d'électrons, a confirmé la présence de LiF. La présence de carbonates a aussi été détectée même si elle reste faible. Ces nano-dépôts de fluorure de lithium se présentent sous la forme d'îlots d'une taille moyenne de 7,5 nm, valeur légèrement supérieure à la hauteur de 5 nm attendue pour une morphologie 2D. Ces résultats sont donc cohérents avec une morphologie de croissance 3D que nous cherchions à obtenir.

De manière similaire, des nano-dépôts de cuivre obtenus avec un temps de dépôt de 4 s ont été analysés en EELS et SAED et observés en TEM et en AFM. La comparaison des spectres EELS obtenus pour notre nano-dépôt de cuivre avec la littérature a confirmé qu'il n'était pas oxydé. Les observations réalisées en TEM et AFM ont permis d'établir que les nano-dépôts de cuivre de 4 s étaient constitués d'îlots de 5 à 10 nm de large et de 4 nm de hauteur moyenne ce qui confirme leur morphologie 3D. Les images de haute résolution ont montré que pour un temps de 2 s, les îlots de cuivre étaient des icosaèdres de 8, 9 et 10 couches soient constitués de 1415, 2057 et 2869 atomes.

Nous avons étudié les premières étapes de la croissance du cuivre. Nous avons mesuré la densité d'îlots et leur taux de couverture à partir d'images STEM obtenues pour différents temps de dépôt (de 1 à 8 s) où les îlots ne sont pas encore couvrants. La cinétique de croissance du cuivre a fait l'objet d'une modélisation qui a confirmé que, dans nos conditions, la morphologie de croissance du cuivre était bien 3D et que les îlots de cuivre étaient eux aussi 3D. Un développement de ce travail pourrait être l'étude de la relation entre les conditions de dépôt comme la température de dépôt ou la pression de travail sur la

croissance des îlots de cuivre. En effet, la connaissance approfondie de l'influence de ces paramètres sur la taille, la densité et la distribution en taille des îlots de cuivre pourrait offrir la possibilité de synthétiser des îlots nanométriques de taille contrôlée par pulvérisation cathodique sur des substrats variés (verre, céramique, polymère etc...), sur une grande surface ou sélectivement sur certaines parties d'une pièce ; ce qui présente potentiellement un grand intérêt pour des applications industrielles. Une autre application pourrait être l'élaboration d'une mousse métallique de porosité nanométrique. En effet, avec le procédé de co-pulvérisation mis au point dans cette étude, il est possible de réaliser un réseau constitué d'îlots métalliques et d'un autre matériau pouvant se dissoudre dans l'eau par exemple. Ainsi, il serait possible après une première étape de co-pulvérisation de dissoudre le matériau non métallique et d'obtenir une mousse métallique de porosité nanométrique.

L'étude réalisée sur les nano-dépôts cuivre et de fluorure de lithium a donc montré qu'ils avaient bien la morphologie et la composition voulues. Connaissant les vitesses et les flux des deux matériaux, nous avons pu déterminer les temps de dépôt nécessaires pour obtenir le composite LiF-Cu ($x : 1$) avec un rapport $x = n_{\text{LiF}}/n_{\text{Cu}}$ et une taille d'îlots de fluorure de lithium et de cuivre contrôlés. Nous avons vérifié par EELS la présence de Cu et de LiF dans le composite. Puis dans un second temps, les observations en AFM et en cartographie EELS couplée au TEM nous ont permis de constater que la morphologie du composite LiF-Cu était bien 3D. La composition du composite, notamment le rapport x , a été confirmée dans l'épaisseur en XPS. La conductivité électrique sur un composite (LiF-Cu)₁₀ (2,1 : 1) est de 5 ordres de grandeur supérieure à celle du fluorure de lithium. Si d'autres expériences sont nécessaires pour établir avec précision le point de percolation du cuivre à travers le fluorure de lithium, ces résultats confirment que la méthode de la co-pulvérisation alternée est bien adaptée pour obtenir la percolation électrique dans le composite LiF-Cu.

La configuration de cellule retenue pour les tests électrochimiques est constituée d'une céramique LiSICON électrolyte solide sur laquelle ont été déposés par pulvérisation le composite et le collecteur de courant d'aluminium. Le reste de la cellule est classique avec l'électrolyte liquide, des séparateurs et de l'électrode négative de lithium. L'avantage de cette configuration est d'éviter la dissolution du cuivre dans l'électrolyte liquide telle qu'elle a été constatée dans une configuration classique. Deux valeurs du rapport x ont été retenues pour les tests électrochimiques : l'une à 2,1 proche du rapport théorique de 2 pour lequel la réaction de conversion est totale : $\text{Cu} + 2 \text{LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{Li}^+ + 2\text{e}^-$ et une autre à 1,3, c'est-à-

dire avec un excès de cuivre. Les potentiels de charge, environ 3,3 V vs Li^+/Li , et de décharge, de l'ordre de 2,4 V vs Li^+/Li indiquent que la réaction s'est a priori effectuée. Notons cependant que la réversibilité n'a pu être obtenue que sur le composite présentant un excès de cuivre et en limitant la capacité à 168 mAh.g^{-1} soit environ 50 % de la capacité attendue. Le nombre de cycles obtenus est de 5 et l'énergie obtenue malgré cette limitation est de l'ordre de 400 mWh.g^{-1} ce qui est relativement élevée par rapport aux autres composites LiF-M de la littérature. Afin d'augmenter la réversibilité, de limiter l'hystérésis et de faire cycliser le composite LiF-Cu sur 100 % de la capacité théorique, l'ajout d'une troisième phase conductrice semble obligatoire. Cette phase conductrice pourrait être ajoutée également par co-pulvérisation.

Enfin, la configuration de cellule adoptée présente aussi l'intérêt de pouvoir étudier la réaction de conversion, $a \text{ M} + b \text{ Li}_n\text{X} \rightarrow \text{M}_a\text{X}_b + nb \text{ Li}^+ + nb \text{ e}^-$, et les interfaces $\text{Li}_n\text{X-M}$ sans formation de SEI puisque le composite est isolé de l'électrolyte liquide par l'électrolyte solide. Ces résultats préliminaires ont montré la potentialité du composite LiF-Cu déposé par co-pulvérisation en tant qu'électrode positive. Cependant, la preuve définitive du concept demande à être testée avec l'ajout d'une phase conductrice pour vérifier si les performances peuvent être optimisées.

Titre : Croissance par pulvérisation cathodique d'un nanocomposite LiF-Cu et son application comme positive de batterie au lithium

Résumé : Le composite LiF-Cu fonctionnant selon la réaction de conversion : $\text{Cu} + 2 \text{LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^-$ a été synthétisé afin d'être étudié comme matériau d'électrode positive pour batterie au lithium. Pour faire réagir ces phases à l'état solide, les îlots de LiF ne doivent pas excéder quelques nanomètres et la percolation électrique dans l'épaisseur doit être établie. La technique retenue pour obtenir cette nanostructuration est la co-pulvérisation cathodique RF alternée. Afin de contrôler la synthèse du nanocomposite, la vitesse de dépôt et le flux d'adatoms pour chaque matériau ont été mesurés par profilométrie et ICP-OES. Leur composition et leur morphologie ont été caractérisées par microscopie électronique (SEM, TEM, STEM, HRTEM, AFM), diffraction (XRD, SAED) et spectroscopie (EELS, XPS). Les résultats ont montré que la morphologie obtenue était bien faite d'îlots nanométriques de Cu et de LiF. La conductivité électrique du nanocomposite est de 5 ordres de grandeur supérieure à celle du LiF seul. Des premiers tests en batterie ont montré une forte polarisation typique des matériaux de conversion et une faible cyclabilité.

Mots Clés : croissance, pulvérisation cathodique RF magnétron, nanocomposite, microscopie électronique, électrochimie, matériaux de conversion, batteries au lithium

Title : Growth by sputtering of a LiF-Cu nanocomposite and its application as a positive for lithium battery

Abstract : The LiF-Cu nanocomposite reacting through the conversion reaction: $\text{Cu} + 2 \text{LiF} \rightarrow \text{CuF}_2 + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^-$ has been synthesized in order to be studied as positive electrode material for lithium battery. In order to perform this reaction in the solid state, the size of the LiF islands mustn't exceeds a few nanometers an the electric percolation through the thickness must be achieved. The technique used to obtain this nanostructuration is the alternated RF co-sputtering. In order to control the nanocomposite synthesis, the rate of deposition and the adatoms flux for each material have been measured using profilometry and ICP-OES. Their composition and morphology have been characterised by electronical microscopy (SEM, TEM, STEM, HRTEM, AFM), diffraction (XRD, SAED) and spectroscopy (EELS, XPS). Results have shown that the morphology was indeed made of nanometric islands of Cu and LiF. The nanocomposite electric conductivity is 5 order of magnitude higher than the LiF one. The first tests have shown a high polarization typical of conversion materials and a poor cyclability.

Keywords : growth, RF sputtering magnetron, nanocomposite, electronic microscopy, electrochemistry, conversion materials, lithium batteries