AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE DES MINES DE NANCY

N° attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : « Science et Ingénierie des Matériaux »

dans le cadre de **l'Ecole Doctorale Energie, Mécanique, Matériaux (ED409)**

présentée et soutenue publiquement

par

Benjamin LAFORGE

Le 13 décembre 2006

Etude et développement de couches minces de germanium pour une utilisation comme électrode négative dans des microaccumulateurs Li-ion

préparé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces – UMR 7570
et au Laboratoire des Composants Hybrides – CEA Grenoble

JURY

M. Thierry Brousse	Rapporteur
M. Jean-Pierre Pereira-Ramos	Rapporteur
M. Jean Steinmetz	Examinateur
M. Frédéric Le Cras	Examinateur
M. Raphaël Salot	Examinateur
M. Alain Billard	Examinateur
M. Frédéric Sanchette	Invité
M. Michel Martin	Invité

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE DES MINES DE NANCY

N° attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : « Science et Ingénierie des Matériaux »

dans le cadre de **l'Ecole Doctorale Energie, Mécanique, Matériaux (ED409)**

présentée et soutenue publiquement

par

Benjamin LAFORGE

Le 13 décembre 2006

Etude et développement de couches minces de germanium pour une utilisation comme électrode négative dans des microaccumulateurs Li-ion

préparé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces – UMR 7570
et au Laboratoire des Composants Hybrides – CEA Grenoble

JURY

M. Thierry Brousse	Rapporteur
M. Jean-Pierre Pereira-Ramos	Rapporteur
M. Jean Steinmetz	Examinateur
M. Frédéric Le Cras	Examinateur
M. Raphaël Salot	Examinateur
M. Alain Billard	Examinateur
M. Frédéric Sanchette	Invité
M. Michel Martin	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au CEA Grenoble dans le Laboratoire des Composants Hybrides (LCH) et au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS) de l'Ecole des Mines de Nancy. Je tenais à remercier tout d'abord M. Frédéric Gaillard, directeur du LCH, et M. Jean-Philippe Bauer, directeur du LSGS, de m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de leurs laboratoires. Je voulais également remercier M. Didier Marsacq, directeur du LITEN (Laboratoire Innovation et Technologie des Energies Nouvelles), de m'avoir accueilli au sein de son unité.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude et mon estime à M. Alain Billard, professeur à l'Université de Technologie de Belford-Montbéliard, d'avoir accepté de diriger mes recherches, ainsi que pour sa générosité, ses commentaires pertinents et son soutien constant tout au long de ce doctorat.

Mes plus chaleureux remerciements s'adressent à M. Raphaël Salot, docteur ingénieur au CEA, pour son encadrement au sein du LCH. Je voudrais aussi le remercier pour ses conseils avisés, le temps et la patience qu'il m'a accordé tout au long de ces années et d'avoir cru en mes capacités.

Je souhaite remercier Messieurs Thierry Brousse, professeur à l'Ecole polytechnique de Nantes et Jean-Pierre Perreras-Ramos, directeur de recherche au CNRS de Thiais d'avoir accepté de rapporter ce mémoire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également aux autres membres du jury qui ont accepté d'examiner ce travail : M. Jean Steinmetz, professeur à l'Université Henri Poincaré, et M. Frédéric Le Cras, docteur ingénieur au CEA.

J'aimerais par ailleurs souligner la contribution de M. Mathieu Morcrette du Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides d'Amiens et le remercier pour son aide et ses conseils dans la réalisation et l'interprétation de l'étude *in situ* de diffraction des rayons X.

Je tiens à témoigner toute ma sympathie et ma reconnaissance à tous les membres du LCH, du LCE et du LTS pour leur gentillesse et leur aide (morale et technique) pendant ces trois années. Mes remerciements s'adressent particulièrement à Carole Bourbon et Hélène Lignier pour leur disponibilité et leur bonne humeur, ainsi qu'à Claude Chabrol et Alexandre Montani pour m'avoir toujours aidé même sur certaines expériences jugées compliquées. J'aimerai également transmettre mes sincères amitiés à Frédéric Sanchette pour ses remarques pertinentes et toutes les discussions scientifiques que nous avons eu ensemble.

Je souhaite également faire part de toute ma gratitude à l'équipe "Microbatterie" du CEA Grenoble (Stéphane Bancel, Henri Boucher, Steve Martin, Sami Oukassi, Jennifer Ubrig et Raphaël Salot). Je voudrais également remercier tous les doctorants que j'ai eu la chance de côtoyer que ce soit à Grenoble (Antoine Latour, Christelle Navone, Guillaume Savelli, Mauricio Scheida, Rémy Ringuand) ou à Nancy au sein de la PVD Team (Eric Aubry, David Horwat, Vischnu Rachpech, Eric Rolin, Pascal Brillois, Caroline Chouquet) pour leur soutien, leur bonne humeur et l'ambiance de travail chaleureuse qu'ils ont contribué à créer.

J'oublie certainement de nombreuses personnes mais, bien que je demeure le principal artisan de cette thèse, je ne peux pas ignorer que la réalisation de celle-ci n'aurait jamais été possible sans la contribution de ces dizaines de personnes. Merci à toutes et à tous.

Un grand merci à ma famille et en particulier à mes parents. Ils m'ont permis de mener les études qui m'ont amené à ce mémoire et m'ont toujours soutenu et encouragé quels que soient les évènements.

Enfin un remerciement particulier à Floriane, celle qui m'a le plus soutenu et entouré même dans les moments de découragement. C'est aussi grâce à elle que se mémoire est né. Merci pour tout ça, et beaucoup plus encore, à celle qui illumine ma vie.

Table des matières

Introduction générale……..……**1**

Chapitre I : Généralités et état de l'art sur les accumulateurs au lithium……..……...**3**

I. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques **4**

I- A. Principe de fonctionnement des accumulateurs au lithium 4
I- B. Grandeurs caractéristiques..... 6
I- B -1) Energie *6*
I- B -2) Puissance *7*
I- B -3) Capacité *7*

II. Les microaccumulateurs au lithium **7**

II- A. Les électrolytes solides 9
II- B. Les électrodes positives dans les microaccumulateurs..... 12
II- C. Les électrodes négatives..... 13
II- C -1) L'utilisation du lithium métallique et ses limitations: *14*
II- C -2) Electrode négative-collectrice de courant *15*
II- C -3) Les électrodes négatives pour accumulateur Li-ion *16*
II- C- 3. a) Les oxydes..... 17
II- C- 3. a. 1) Les oxydes lithiés 17
II- C- 3. a. 2) Les oxydes à base d'étain 18
II- C- 3. a. 3) Les oxydes de métaux de transition..... 21
II- C- 3. b) Les alliages avec le lithium 23
II- C- 3. b. 1) Le silicium..... 24
II- C- 3. b. 2) Les composés à base de silicium..... 28
II- C- 3. b. 3) Le germanium 31
II- C- 3. b. 4) Les composés à base de germanium..... 35

Conclusion..... **37**

Bibliographie du chapitre I..... **39**

Chapitre II : Elaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de germanium……..……**47**

I. Les techniques d'élaboration des couches minces en phase vapeur **48**

I- A. La pulvérisation cathodique..... 48

I- A -1) La pulvérisation en tension continue (diode DC) *49*
I- A -2) La pulvérisation en radiofréquence (diode RF) *50*
I- A -3) La pulvérisation en dispositif magnétron *51*
I- A -4) La pulvérisation réactive *52*
I- B. L'évaporation 52

II. Elaboration des couches minces de germanium 52

II- A. Les enceintes de dépôt PVD 53
II- A -1) Le bâti Alcatel *53*
II- A -2) Le dispositif expérimental du LSGS *53*
II- B. Les substrats 54
II- C. Les conditions de dépôt 55
II- D. Choix de la puissance de dépôt 55
II- E. Homogénéité en épaisseur des couches minces 56

III. Caractérisations physicochimiques des films de germanium 58

III- A. Les techniques de caractérisation structurale et morphologique 58
III- A -1) La diffraction des rayons X *58*
III- A- 1. a) Condition de diffraction 58
III- A- 1. b) Formule de Debye Scherrer 59
III- A -2) Microscopie électronique à balayage (MEB) *60*
III- A- 2. a) Préparation des échantillons et appareillage 60
III- A- 2. b) Analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 60
III- A -3) Microscopie électronique en transmission (MET) *61*
III- A- 3. a) Principe 61
III- A- 3. b) Préparation des échantillons 61
III- B. Influence du substrat 62
III- C. Influence de la pression 63
III- C -1) Sur la morphologie des films : *63*
III- C -2) Sur la cristallinité des films : *65*
III- C- 2. a) Etude par diffraction des rayons X 65
III- C- 2. b) Etude de la microstructure par MET 66
III- C -3) Influence de la puissance *68*
III- D. Contraintes résiduelles des films 68
III- E. Caractérisations chimiques des dépôts 71
III- E -1) Les techniques d'analyses *71*
III- E- 1. a) La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford 71
III- E- 1. b) L'analyse par réaction nucléaire (NRA) 72
III- E- 1. c) La spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) 72
III- E -2) Dosage des impuretés des films *73*
III- E -3) Dosage des éléments dopants *74*
III- F. Résistivité électronique 76

Conclusion 78

Bibliographie du chapitre II 80

Chapitre III : Caractérisation électrochimique des couches minces de germanium……81

I. Les techniques de caractérisation électrochimique 82

I- A. Dispositifs expérimentaux en électrolyte liquide 83
I- B. Les méthodes de caractérisation électrochimique 83
I- B -1) Le cyclage galvanostatique 83
I- B -2) La voltampérométrie cyclique 84
I- B -3) La mesure GITT 84
I- B- 3. a) Principe de la mesure 84
I- B- 3. b) Conditions opératoires 86

II. Comportement électrochimique des films au cours des premiers cycles 86

II- A. Etude en cyclage galvanostatique 87
II- B. Etude par voltampérométrie cyclique 91

III. Etude cinétique de l'insertion des ions lithium dans les films de germanium par GITT 94

III- A. Linéarité des coefficients de diffusion en fonction de l'épaisseur 95
III- B. Comparaison des D_{Li^+} lors de la charge et la décharge 96
III- C. Influence du dopage 97

IV. Etude des alliages Li_xGe formés lors du cyclage 98

IV- A. Analyse *ex situ* des films minces lithiés 99
IV- A -1) Dispositifs utilisés pour l'étude ex situ *99*
IV- A -2) Cyclage et étude des films peu cristallisés de germanium 99
IV- B. Analyse *in situ* de la poudre cristallisée de Ge 102
IV- B -1) Dispositifs utilisés pour l'étude in situ *102*
IV- B -2) Cyclage et étude de la poudre de germanium cristallisé 103

V. Comportement à différentes densités de courant 110

V- A. Influence de l'oxydation des électrodes en germanium 111
V- B. Influence du dopage 115
V- C. Influence de la morphologie des films 117
V- C -1) Sur les films dopés P 117
V- C -2) Sur les films dopés N 118
V- D. Influence de l'épaisseur sur la profondeur de lithiation 120
V- D -1) Sur les films dopés P de 200 à 800 nm d'épaisseur 120
V- D -2) Sur les films dopés N de 50 à 400 nm d'épaisseur 122

VI. Comportement en cyclage longue durée 123

VI- A. Influence du dopage 124
VI- B. Influence de l'épaisseur 128
VI- B -1) Sur les films dopés P 128
VI- B -2) Sur les films dopés N 130

VII. Etude de différents paramètres sur la tenue en cyclage 131

VII- A. Influence de la fenêtre de potentiel 132
VII- B. Influence du substrat 133
VII- B -1) Etude de la rugosité des substrats 134
VII- B -2) Effets de la rugosité sur la cyclabilité 136

VII- B -3) Effet de la nature du substrat sur la cyclabilité *140*
VII- C. Addition d'un élément d'alliage : l'argent 149
VII- C -1) Conditions d'élaboration des films de Ge-Ag *149*
VII- C -2) Caractérisation structurale et morphologique *150*
VII- C -3) Comportement électrochimique *152*
VII- D. Etude d'un empilement multicouche Ge/Fe 154
VII- D -1) Caractérisation structurale et morphologique *155*
VII- D -2) Comportement électrochimique *156*

Conclusion 159

Bibliographie du chapitre III 161

Chapitre IV : Intégration des couches minces de germanium dans un microaccumulateur……..165

I. L'élaboration d'un microaccumulateur 166

I- A. Configuration de l'empilement 166
I- B. L'électrolyte solide : le LiPON 168
I- C. Le lithium 169
I- D. L'encapsulation 170

II. Etude du système Ge/ LiPON/ Li 170

II- A. Comportement électrochimique du germanium 171
II- A -1) Plage de potentiel : 0,05 – 1,5 V/Li *171*
II- A -2) Plage de potentiel : 0,3 – 1,5 V/Li *172*
II- B. Solutions envisageables 173
II- B -1) Modification de la configuration *174*
II- B -2) Utilisation d'électrode d'épaisseur importante *174*

III. Etude du système Ge pré-lithié/ LiPON/ Li 177

III- A. Comportement électrochimique du germanium pré-lithié 179
III- B. Optimisation de la capacité de décharge 181
III- C. Tenue en cyclage 183
III- D. Comportement en régime 187

Conclusion 190

Bibliographie du chapitre IV 192

Conclusion générale……..……193

Annexe....……..……..……197

Introduction générale

Introduction générale

Depuis plusieurs années, l'accroissement fulgurant du marché des nouvelles technologies a conduit vers une miniaturisation globale des dispositifs et des sources d'énergie qui leur sont associées. Ainsi, de nouveaux besoins sont apparus pour l'alimentation de MEMS (Micro ElectroMechanical Systems), d'étiquettes « intelligentes », de dispositifs biotechnologiques ou des cartes à puce, etc. Certaines demandes portent sur un couplage des systèmes électrochimiques rechargeables avec des cellules solaires pour une source d'énergie autonome. L'intégration de sources d'énergie miniatures est ainsi devenu un axe majeur de développement pour les industriels.

De par leurs performances et leur épaisseur réduite, les microaccumulateurs en couches minces au lithium répondent parfaitement à ce type de problématique. Cependant, l'intégration de ces accumulateurs au lithium sur des dispositifs déjà industrialisés n'est pas sans poser des problèmes de compatibilité. Certains procédés de connectique couramment utilisés en microélectronique rendent inadapté l'emploi du lithium métallique dans une chaîne de production. Ces procédés engendrent des montées en température (≈ 250°C) qui dépassent le faible point de fusion de l'électrode négative métallique (181°C), engendrant la dégradation de l'empilement électrochimique. L'association de tels microaccumulateurs avec des microcomposants passe donc par le développement d'un matériau alternatif au lithium utilisable en tant qu'électrode négative.

De même, la technique de dépôt utilisée pour l'élaboration des films doit être parfaitement adaptée aux exigences de la microélectronique dans l'optique d'une intégration du dispositif tout solide sur des microcomposants. Les différents éléments de ce dispositif sont réalisés en couches minces par pulvérisation cathodique du fait de la forte implantation de cette technique dans le domaine.

L'objectif de ce travail de thèse est de proposer et d'évaluer les performances d'un matériau d'électrode négative alternatif au lithium : le germanium. Outre une capacité spécifique importante, ce dernier présente l'avantage d'une bonne stabilité thermique et chimique. Dans la finalité d'une intégration dans des microaccumulateurs tout solide, nous nous sommes fixés comme but, dans un premier temps, d'évaluer les propriétés électrochimiques de films en germanium en électrolyte liquide puis de les corréler aux conditions d'élaboration et aux caractéristiques physico-chimiques de ces couches minces. Le manuscrit se compose de quatre chapitres.

La première partie sera réservée à des rappels sur le fonctionnement des accumulateurs électrochimiques et plus précisément sur les microaccumulateurs au lithium. Un état de l'art relatif aux matériaux d'électrode positive et aux électrolytes utilisés dans les systèmes tout solide sera inclus. Les différents matériaux d'électrode négative, testés aussi bien en électrode composite dans les accumulateurs classiques que sous forme de couches minces dans les microaccumulateurs, seront plus particulièrement détaillés. Un bon coefficient de diffusion du lithium et une importante capacité massique font du germanium un candidat très prometteur en tant qu'électrode négative.

Le deuxième chapitre présentera les différentes techniques d'élaboration des films ainsi qu'un descriptif des conditions de synthèse et des enceintes de dépôts utilisées au cours de cette étude. La pulvérisation cathodique magnétron étant le procédé par lequel les électrodes de germanium ont été réalisées, nous reviendrons plus en détail sur son principe. Les méthodes de caractérisation de ces couches minces seront également exposées. L'influence des paramètres d'élaboration sur les caractéristiques physico-chimiques des dépôts sera corrélée aux différents phénomènes physiques mis en jeux.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des performances électrochimiques en électrolyte liquide des films de germanium en présence d'une électrode en lithium. En premier lieu, leur comportement électrochimique au cours des premiers cycles sera exposé. Des renseignements sur les phases pouvant se former lors du cyclage et sur la cinétique de diffusion du lithium dans le matériau seront présentés. Des tests à différents régimes de fonctionnement, ainsi que sur la tenue en cyclage des électrodes, permettront d'apporter des éléments de réponse sur les différents mécanismes conduisant à des pertes de capacité de nos films. Enfin différentes solutions seront proposées pour améliorer la durée de vie des empilements.

Le but du dernier chapitre sera d'estimer la faisabilité d'une intégration des couches minces de germanium dans des microaccumulateurs Li-ion. Le comportement électrochimique de ces électrodes sera caractérisé avec du LiPON comme électrolyte et une électrode négative en lithium. Les différents problèmes relatifs à l'utilisation de composés formant des alliages avec le lithium seront discutés dans le cas des dispositifs tout solide et diverses solutions seront envisagées. Un travail sur des électrodes de germanium pré-lithié témoigne de la potentialité d'utiliser ces électrodes comme source d'ions lithium afin de rendre possible leur emploi avec l'ensemble des matériaux d'électrode positive.

Chapitre I

Généralités et état de l'art sur les accumulateurs au lithium

Généralités et état de l'art sur les accumulateurs au lithium

Sommaire

I. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques *4*
I- A. Principe de fonctionnement des accumulateurs au lithium **4**
I- B. Grandeurs caractéristiques **6**
I- B -1) Energie 6
I- B -2) Puissance 7
I- B -3) Capacité 7
II. Les microaccumulateurs au lithium *7*
II- A. Les électrolytes solides **9**
II- B. Les électrodes positives dans les microaccumulateurs **12**
II- C. Les électrodes négatives **13**
II- C -1) L'utilisation du lithium métallique et ses limitations: 14
II- C -2) Electrode négative-collectrice de courant 15
II- C -3) Les électrodes négatives pour accumulateur Li-ion 16
II- C- 3. a) Les oxydes 17
II- C- 3. a. 1) Les oxydes lithiés 17
II- C- 3. a. 2) Les oxydes à base d'étain 18
II- C- 3. a. 3) Les oxydes de métaux de transition 21
II- C- 3. b) Les alliages avec le lithium 23
II- C- 3. b. 1) Le silicium 24
II- C- 3. b. 2) Les composés à base de silicium 28
II- C- 3. b. 3) Le germanium 31
II- C- 3. b. 4) Les composés à base de germanium 35
Conclusion *37*
Bibliographie du chapitre I *39*

Suite à l'essor du marché de l'électronique portable, une demande de plus en plus forte de micro-sources d'énergie en couches minces s'est faite ressentir ces dernières années [***1***,***2***]. Pour leur alimentation, les dernières générations d'équipement électronique requièrent des accumulateurs lithium-ion pouvant être facilement miniaturisables afin d'être directement élaborés sur les composants de circuits intégrés. Cette technique est appelée « Above IC » (Integrated Circuit).

Ainsi, les microsources d'énergie jouent un rôle important dans des domaines très variés. Ces accumulateurs peuvent intervenir, par exemple, dans l'alimentation de microcomposants tels que les horloges internes, les microsystèmes électromécaniques (MEMS) ou des capteurs ; ils permettraient également d'augmenter le niveau de sécurité des futures cartes à puces. Ces micro-sources doivent pouvoir être déposées industriellement sur des circuits intégrés et être compatibles avec les procédés utilisés en microélectronique.

Ce chapitre présente quelques généralités sur les accumulateurs électrochimiques et plus particulièrement sur les microaccumulateurs au lithium, ainsi que le contexte technique de cette étude. La première partie sera consacrée à quelques rappels concernant le principe de fonctionnement des générateurs électrochimiques. Ensuite, sera présenté un panorama non exhaustif des principaux matériaux d'électrode pour les accumulateurs et microaccumulateurs en couches minces au lithium ou lithium-ion.

I. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques

Un générateur électrochimique est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte, conducteur ionique et isolant électronique.

Le principe de stockage de l'énergie électrique dans un générateur électrochimique est basé sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique à l'aide de réactions d'oxydoréduction. Cette conversion est irréversible dans le cas d'un générateur primaire, également appelé pile. En revanche si la transformation de cette énergie chimique est réversible, on parle alors d'accumulateur ou générateur secondaire.

I- A. Principe de fonctionnement des accumulateurs au lithium

La conversion de l'énergie chimique en électricité a lieu au travers de deux réactions électrochimiques se produisant simultanément et mettant en jeu un transfert d'électrons et des modifications chimiques des matériaux d'électrodes via des réactions d'oxydoréduction.

Pour que ces réactions se produisent, il faut qu'il y ait une différence de potentiel entre les deux électrodes, l'électrode positive ayant par définition un potentiel supérieur à celle de l'électrode négative (voir Figure I-1).

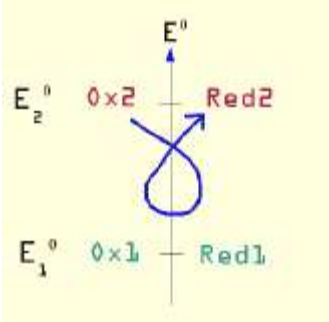


Figure I-1: Echelle des potentiels standards d'oxydoréduction : sens de réaction spontanée

Si l'on considère deux couples rédox (1) et (2) tels que $E_2^0 > E_1^0$, les deux demi-réactions d'oxydoréduction suivantes ont lieu respectivement à l'électrode négative et positive durant la décharge :

Electrode négative : $Red_1 \rightarrow Ox_1 + n\ e^-$ (1)

Electrode positive : $Ox_2 + n\ e^- \rightarrow Red_2$ (2)

Soit la réaction globale d'oxydoréduction : $Ox_2 + Red_1 \rightarrow Red_2 + Ox_1$ (3)

Durant la charge, les réactions antagonistes se produisent selon la réaction suivante :

$Red_2 + Ox_1 \rightarrow Ox_2 + Red_1$ (4)

En toute rigueur, il faudrait comparer les potentiels thermodynamiques $E_{th\ ox/red}$ au lieu de comparer les potentiels standards $E^0_{ox/red}$. Ce potentiel nous est donné par la loi de Nernst [***3***].

Lors de ces réactions d'oxydoréduction, il n'y a pas seulement un transfert d'électrons de l'électrode négative vers l'électrode positive au travers du circuit électrique extérieur, mais il se produit également un transfert de matière d'une électrode à l'autre. Pour en revenir au cas des accumulateurs au lithium, seuls les ions Li^+ assurent ce transfert de masse entre les électrodes mais ils participent également à l'équilibre des charges pendant le fonctionnement. L'équilibre de charge est alors conservé par la migration d'espèces chargées d'une électrode à l'autre via l'électrolyte.

Le principe de fonctionnement d'un générateur secondaire au lithium est représenté sur la Figure I-2. Il est le même que l'on utilise du lithium métallique ou un matériau d'insertion hôte du lithium comme électrode négative. Dans ce dernier cas, le dispositif est alors appelé accumulateur *lithium-ion* ou *rocking chair* car le lithium ne se trouve jamais sous forme métallique [***4***].

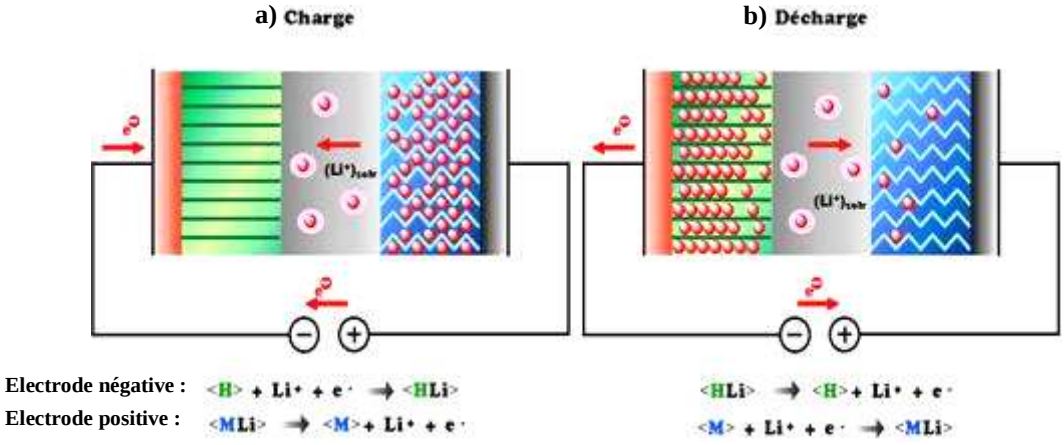


Figure I-2 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium-ion : a) en charge et b) en décharge

L'électrode négative peut donc être composée soit de Li métal, soit d'un matériau hôte <H> et l'électrode positive d'un composé d'insertion du lithium <M>. Ainsi la réaction globale s'écrit :

$$<HLi> + <M> \underset{\text{Charge}}{\overset{\text{Décharge}}{\rightleftharpoons}} <MLi> + <H> \qquad (5)$$

Lors de la décharge, une réduction se produit à l'électrode positive, alors considérée comme cathode, et une oxydation a lieu à l'électrode négative (anode), libérant ainsi des électrons dans le circuit (voir Figure I-2 b). Parallèlement, il y a production d'un ion Li^+ pour chaque électron libéré. Cet ion traverse l'électrolyte pour s'insérer dans le matériau hôte et compense le déséquilibre électronique créé par le transfert électronique.

Lors de la charge, les réactions inverses sont imposées par l'apport de courant au système (voir Figure I-2 a)). L'électrode négative devient alors cathode, car elle est le siège d'une réduction, et l'électrode positive (anode) subit une oxydation.

De la réversibilité de ces réactions d'insertion / désinsertion dépend le nombre de cycles sans perte de capacité, et donc la durée de vie, de l'accumulateur.

I- B. Grandeurs caractéristiques

Les accumulateurs sont caractérisés par leurs énergies (W), leurs puissances (P) et leurs capacités (Q). Pour des raisons de commodité, afin de pouvoir comparer aisément nos valeurs à celles de la littérature, la plupart de ces caractéristiques seront rapportées par unité de masse de matériau actif. Dans le cas des films minces, la masse de matériau n'est pas un facteur limitant pour les applications visées étant donné la faible épaisseur des électrodes. Ainsi, ces grandeurs spécifiques seront rapportées soit par unités de surface (en $\mu Ah/cm^2$ pour la capacité surfacique), soit par unités de volume (en $\mu Ah/cm^2/\mu m$ pour la capacité volumique).

Une autre grandeur caractéristique importante est la durée de vie de l'accumulateur qui représente la chute de capacité entre chaque cycle de charge et décharge. Elle s'exprime en pourcentage de perte de capacité par cycle.

I- B -1) Energie

L'énergie est exprimée en Watt.heure (Wh) et est donnée par l'équation :

$$W = \int_0^t V.I.dt \qquad (6)$$

où V : tension du générateur (V par rapport au potentiel du couple Li/Li^+)

I : courant qui traverse le générateur (A)

t : durée de passage du courant (h)

I- B -2) Puissance

La puissance, dont l'unité est le Watt, est définie comme l'énergie fournie par unité de temps. Elle est liée à la cinétique de réaction et dépend donc de la conductivité électronique et de la mobilité des ions lithium dans le matériau d'électrode.

$$P = V.I \qquad (7)$$

où V : tension du générateur (V par rapport au potentiel du couple Li /Li^+)

I : courant qui traverse le générateur (A)

I- B -3) Capacité

La capacité s'exprime en A.h et représente la quantité d'électricité fournie par le système que donne l'équation de Faraday :

$$Q = \int_0^t I.dt \qquad (8)$$

où I : courant qui traverse le générateur (A)

t : durée de passage du courant (h)

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

$$Q = \frac{m.F.\Delta x}{3600\,M} \qquad (9)$$

où m : masse de matériau actif (g)

F : nombre de Faraday = 96500 C

Δx : nombre de moles d'électrons échangées par mole de matériau actif ($mole^{-1}$)

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

II. Les microaccumulateurs au lithium

Un microaccumulateur au lithium est un générateur électrochimique dont l'électrolyte se présente sous forme solide. Chaque composant possède une épaisseur comprise entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres, sachant que l'empilement total ne doit pas dépasser la dizaine de micromètres d'épaisseur (cf. Figure I-3). Une couche barrière, dite d'encapsulation, est nécessaire dans la plupart des cas pour protéger le microaccumulateur du milieu extérieur [***1,5,6***].

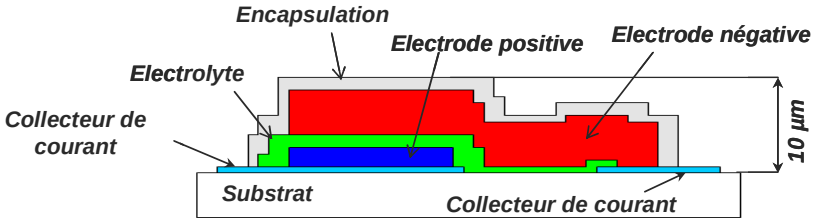


Figure I-3 : Schéma de profil d'un microaccumulateur au lithium

Tous les éléments qui le composent doivent pouvoir être déposés par des procédés en couches minces. Comme nous l'avons suggéré précédemment, ces microgénérateurs doivent pouvoir être réalisés directement sur des composants électroniques. Cette technique est appelée dans le milieu de la microélectronique le procédé « Above IC ». Ainsi les différentes étapes de dépôt des électrodes et de l'électrolyte doivent être compatibles avec les procédés utilisés en salle blanche. De plus, les éléments constitutifs de ces microsources d'énergie doivent pouvoir supporter d'autres contraintes liées à un procédé spécifique à l'assemblage des circuits intégrés. Il s'agit du procédé « Solder-reflow » couramment utilisé en microélectronique qui permet typiquement de connecter les puces au composant final. Il consiste en un chauffage local des parties à relier et peut engendrer une montée en température des composants jusqu'à 250°C pendant quelques minutes.

Les principales techniques de dépôt sous vide utilisées en microélectronique sont les techniques CVD (dépôt chimique en phase vapeur) ou PVD (dépôt physique en phase vapeur). Cependant les dépôts CVD se font majoritairement sur des substrats chauffés à des températures élevées, ce qui engendreraient une dégradation des composants électroniques dans l'objectif de la réalisation du microaccumulateur sur un circuit intégré. Par conséquent, la plupart des microaccumulateurs actuellement développés en laboratoire sont préparés par des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Les techniques utilisées pour leur élaboration sont la pulvérisation cathodique pour les électrodes et l'électrolyte solide ou l'évaporation thermique pour le lithium. Les principes de ces techniques seront détaillés dans le chapitre II.

Il est à noter que, contrairement aux accumulateurs « classiques » obtenus par enduction d'une encre sur un substrat, les électrodes de ce type de dispositif ne contiennent aucun solvant ni additif du type liant (PVDF, etc.) ou conducteur électronique (carbone). Dans l'état de l'art suivant, de nombreux matériaux d'électrode sont élaborés à partir d'encre afin d'être étudiés électrochimiquement. Bien qu'il ne s'agisse pas de couche mince au sens strict, nous avons tout de même présenté ces résultats dans le cas des matériaux d'électrode négative. Une distinction sera alors faite entre les électrodes élaborées suivant ce procédé classique et les électrodes déposées suivant les procédés en films minces.

II- A. Les électrolytes solides

Le but de l'électrolyte est de servir de support à la migration des ions d'une électrode à l'autre tout en empêchant les électrons de le traverser pour qu'ils puissent alimenter le circuit électrique extérieur. Par conséquent, sa caractéristique la plus importante est une conductivité ionique élevée à température ambiante. Il doit également être stable chimiquement vis-à-vis du lithium et des matériaux d'électrodes positives et négatives (dans le cas des accumulateurs sans lithium métal) dans une gamme de potentiels la plus large possible. Pour les applications visées, il doit pouvoir être déposé par des techniques en couches minces.

Les électrolytes solides peuvent se présenter sous la forme soit d'un verre de lithium amorphe soit d'un gel (ex : polymère avec des sels de lithium). Ces derniers ont une épaisseur importante (plusieurs dizaines de micromètres) qui est difficilement compatible avec les contraintes d'épaisseurs énoncées précédemment. De plus, leurs propriétés sont relativement sensibles aux montées en température qui peuvent être engendrées par les procédés de connectique utilisés en microélectronique. Au cours de ce panorama sur les électrolytes solides, nous laisserons donc de côté la catégorie des électrolytes polymères pour nous concentrer sur les verres de lithium.

Dans les systèmes tout solide, l'électrolyte qui demeure le plus utilisé est le LiPON (typiquement $Li_{3,2}PO_{3,8}N_{0,2}$). Il possède une conductivité ionique qui n'est pas la plus élevée, de l'ordre de 2.10^{-6} S/cm [***7***,***8***], mais sa conductivité électronique est négligeable et il présente une très bonne stabilité électrochimique. En effet, il peut être utilisé jusqu'à des potentiels de 5,5 V vs. Li/Li^+. Il est généralement synthétisé par pulvérisation cathodique radiofréquence à partir d'une cible de Li_3PO_4 sous atmosphère de diazote. Un autre avantage du LiPON est sa stabilité thermique ; il peut supporter un recuit à 300°C, ce qui est un avantage dans la finalité d'un passage en Solder-reflow.

Les meilleures conductivités ioniques, aux alentours de 10^{-3} S/cm (ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$), ont été obtenues avec des verres de type : B_2S_3-Li_2S-LiI, P_2S_5-Li_2S-LiI et Li_3N [***9***,***10***] ; malheureusement ils se décomposent à bas potentiel à cause de domaines d'électroactivité restreints. De plus, leurs caractères très hygroscopiques rendent leur manipulation encore plus délicate que le lithium métal. Dans l'éventualité d'une industrialisation, un tel comportement serait évidemment un critère rédhibitoire pour le choix du matériau d'électrolyte.

Les matériaux de type LISICON (Lithium Super Ionic CONductor) présentent des conductivités ioniques généralement élevées. Fragnaud et Schleich [***11***] se sont penchés sur l'élaboration par spray en température de ce type de matériaux : $Li_{3,6}V_{0,4}Ge_{0,6}O_4$,

$Li_3Zn_{0,5}GeO_4$ et $Li_{0,3}La_{0,57}TiO_3$. Ils ont pu obtenir une bonne stabilité sur une large fenêtre de potentiels électrochimiques 0-4,8 V vs. Li pour $Li_3Zn_{0,5}GeO_4$ et une conductivité ionique exceptionnelle de 10^{-3} S/cm à 25°C avec $Li_{0,3}La_{0,57}TiO_3$. Ce dernier présente, en revanche, une fenêtre électrochimique plus réduite. Aucun de ces électrolytes ne possède toutes les qualités requises et tous posent le problème de la réactivité avec le lithium métallique. Brousse et al. se sont intéressés à la pérovskite lithiée : $Li_{0,33}La_{0,56}TiO_3$ [***12***]. Cependant, sa conductivité ne dépassait pas 10^{-7} S/cm. Bien qu'il soit relativement stable électrochimiquement (3,8 V vs. Li), son utilisation avec du lithium métallique entraîne une réduction et ainsi, la présence d'une conductivité électronique.

Un brevet [***13***] a été déposé sur un électrolyte de type Li_2-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2 qui possède des phases cristallines de type NASICON. Certes, il possède une conductivité ionique de 10^{-3} S/cm et reste stable sous air humide, mais son manque de stabilité chimique vis-à-vis du lithium est très problématique. West et al. ont eu l'idée d'utiliser l'importante stabilité du LiPON et d'en déposer une fine pellicule en surface de l'électrolyte [***14***]. Ainsi cet électrolyte passivé supporte très bien le dépôt de lithium métallique. Bien qu'un ordre de grandeur ait été perdu en conductivité (σ = 1.10^{-4} S/cm), sa fenêtre de stabilité électrochimique est comprise entre 0 et 5 V vs. Li.

Les chercheurs ont essayé de nombreux dérivés afin d'augmenter la conductivité ionique et la stabilité à l'air des futurs électrolytes solides. Birke et al. ont réussi à synthétiser un électrolyte du type $Li_{1\pm x}BO_{2\pm y}N_z$ par pulvérisation réactive d'une cible de $LiBO_2$ sous azote [***15***]. Bien que cet électrolyte ait une bonne stabilité vis-à-vis de l'air et de l'humidité, sa conductivité ionique était relativement faible (6.10^{-8} S/cm).

Bates et al. [***7***] se sont basés sur une cible de Li_3PO_4 et ont ajouté du Li_4SiO_4. Ainsi, la pulvérisation de cette cible sous argon a permis d'élaborer un film de composition $Li_{3,6}(Si_{0,19}P_{0,82})O_{4,2}$. Cependant la conductivité ionique de ce film ne dépassait pas 2.10^{-7} S/cm. Dix ans plus tôt, les Japonais d'Hitashi [***16***] avaient élaboré selon la même technique un électrolyte solide de composition très proche $Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$ qui présentait une conductivité de seulement 5.10^{-8} S/cm. Aucune indication sur la stabilité de ce type d'électrolyte n'est donnée dans les publications.

Lee et al. ont choisi de se baser sur le LiPON et d'ajouter du silicium afin d'améliorer ses caractéristiques. Ils ont ainsi synthétisé un composé appelé LiSiPON [***17***]. Cet électrolyte est élaboré, comme son prédécesseur, par pulvérisation cathodique d'une cible avec 80% de Li_3PO_4 et 20% de Li_2SiO_3. Sa composition $Li_{1,9}PSi_{0,28}O_{1,1}N$ lui permet d'avoir une excellente stabilité en cyclage (jusqu'à 4,5 V vs. Li) et une conductivité de $8{,}8.10^{-6}$ S/cm (à 27°C) légèrement supérieure à celle du LiPON.

Un autre type d'électrolyte a été développé et montre des conductivités prometteuses. Il s'agit du thio-LiSICON [***18***] de formule globale $Li_{4-x}Si_{1-x}M_xS_4$ avec M= P, Al, etc. Le phosphore semble améliorer grandement les propriétés électrochimiques du film. La meilleure nuance avec de l'aluminium a atteint des valeurs de seulement $2{,}3.10^{-7}$ S/cm pour x = 0,8. Le matériau $Li_{3,4}Si_{0,4}P_{0,6}S_4$ présente une stabilité électrochimique supérieure à 5 V vs. Li et une conductivité de $6{,}4.10^{-4}$ S/cm à température ambiante. Plus récemment, certains auteurs ont substitué le silicium et l'ont remplacé par du germanium [***19***]. A partir d'une cible de conductivité $\sigma = 0{,}9.10^{-3}$ S/cm, le film $Li_{3,25}Ge_{0,25}P_{0,75}S_4$ élaboré par ablation laser pulsée (PLD) a montré une valeur de $1{,}7.10^{-4}$ S/cm à 25°C. Selon les auteurs, cet écart de conductivité entre la cible et le dépôt peut s'expliquer par une différence de composition. En effet, le film possède un taux de lithium de 13,8 % at. alors que la cible en contient un peu moins (13 % at.) et 0,3% at. de phosphore en plus.

Un autre électrolyte solide amorphe synthétisé par pulvérisation cathodique nous paraît encourageant. Une équipe française a élaboré un composé de formule $(1\text{-}x)LiBO_2\text{-}xLi_2SO_4$ (LiBSO) avec $0{,}4< x< 0{,}8$ [***20***]. Le film de 1 à 2 µm d'épaisseur présente une valeur maximum de $2{,}51.10^{-6}$ S/cm à 25°C pour x = 0,7 et une conductivité électronique négligeable (1.10^{-13} S/cm). Il est stable jusqu'à 5,8 V vs. Li et a été testé dans un empilement TiS_2/ LiBSO/ Li pendant 10 cycles sans montrer de signe d'irréversibilité ou de chute de capacité.

En partant d'une cible de Li_2SO_4 et en changeant l'atmosphère de pulvérisation radiofréquence, la même équipe a exploré toute une gamme de compositions chimiques. Les films élaborés sous Ar ou Ar/O_2 présentent des conductivités de l'ordre de 4.10^{-6} S/cm mais dès que l'on ajoute de l'azote, cette valeur atteint les 2.10^{-5} S/cm pour la composition $Li_{0,29}S_{0,28}O_{0,35}N_{0,09}$. La stabilité du LiSON est supérieure à 5,5 V vs. Li/Li^+.

Bien que certains des électrolytes listés précédemment aient une meilleure conductivité ionique, la majorité des systèmes tout solide testés à l'heure actuelle se font avec du LiPON. La raison principale de ce quasi-monopole, outre le fait qu'il soit parfaitement caractérisé, est qu'il possède une stabilité chimique exceptionnelle vis-à-vis des autres éléments constitutifs du système. Plusieurs études ont montré que le LiPON était parfaitement stable chimiquement, y compris en présence de $LiPF_6$ dans des solvants liquides. En effet, le dépôt d'une fine couche de LiPON sur des électrodes en lithium [***21***] ou en carbone [***22***] permet de supprimer la décomposition des solvants organiques et donc de limiter la perte de capacité irréversible lors du premier cycle. Le LiPON est également utilisé comme une couche protectrice (vis-à-vis du lithium) et permet de stabiliser certains électrolytes solides sur une plus grande plage de potentiel sans trop dégrader leur conductivité ionique [***14***].

Il est à noter que les électrolytes liquides possèdent des conductivités ioniques très élevées ($\approx 10^{-2}$ S/cm à T_{amb}). Mais le fait de ne déposer qu'une faible épaisseur de LiPON ($\approx$ 1 à 2 µm) permet de conserver une résistance totale très faible qui n'induit qu'une faible chute de potentiel lorsque l'interface électrode/électrolyte est de bonne qualité.

II- B. Les électrodes positives dans les microaccumulateurs

Tous les matériaux utilisables en tant qu'électrode positive dans les accumulateurs au lithium ou Li-ion et reconnus pour leurs bonnes performances électrochimiques, sont potentiellement transférables aux systèmes tout solide, sous réserve qu'une méthode de synthèse en couche mince de ces matériaux existe et réponde aux contraintes de la microélectronique. Dans le Tableau I-1, les principaux matériaux d'électrode positive en couche mince ont été regroupés avec leurs méthodes d'élaboration et l'empilement tout solide dans lequel ils ont été testés.

Electrode positive	Empilement	Méthode de dépôt de l'électrode positive	Référence
TiS_2	Li/ $Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$/ TiS_2	CVD	[***16***]
WO_3 ou **0,63 WO_3-0,37 V_2O_5**	Li/ $Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$/ a-$WO_3$ ou 0,63 WO_3-0,37 V_2O_5	Pulvérisation réactive	[***23***]
InSe	Li/ 0,06Li_2SO_4-0,31LiO_2-0,63B_2O_3/ InSe	Evaporation	[***24***]
TiO_yS_z	Li/ 0,31Li_2SO_4-0,31LiO_2-0,38B_2O_3/ TiO_yS_z	PVD (cible TiS_2)	[***25***]
V_2O_5	Li/ LiPON/ V_2O_5	PVD (cible V)	[***2,31,33***]
$LiCoO_2$	$Li_4Ti_5O_{12}$/ $Li_{0,33}La_{0,56}TiO_3$ (1mm)/ $LiCoO_2$	Spray + pyrolyse	[***12***]
$LiCoO_2$	Li/ LiPON/ $LiCoO_2$	PVD + recuit 700°C	[***6,26***]
$LiCoO_2$	$Li_4Fe_{0,5}Ti_{4,5}O_{11,75}$/ $LiBO_2$/ $LiCoO_2$	PVD + recuit 600°C	[***15***]
$LiCoO_2$	$Si_{0,7}V_{0,3}$/ $Li_{31,9}Si_{0,28}PO_{1,1}N$/ $LiCoO_2$	PVD + recuit 900°C	[***17***]
$LiMn_2O_4$	Li/ LiPON/ $LiMn_2O_4$	PVD + recuit de 400 à 900°C	[***2,6***]
$LiMn_2O_4$	Li/ LiPON/ $LiMn_2O_4$	Evaporation par faisceau d'électron + recuit 300 à 800°C	[***27***,***6***]
$Li_x(Mn_yNi_{1-y})_{2-x}O_2$	Li/ LiPON/ $Li_x(Mn_yNi_{1-y})_{2-x}O_2$	PVD + recuit à 700°C	[***28***,***29***]
$LiNi_{1-x}Co_xO_2$	Li/ LiPON/ $LiNi_{1-x}Co_xO_2$	PVD + recuit à 700°C	[***30***]

Tableau I-1 : Exemples de matériaux d'électrode positive et leurs méthodes de synthèse dans des empilements tout solide

Les premiers microaccumulateurs en couches minces ont été développés en 1983 par Kanehouri et al. [***16***] qui ont employé des films de TiS_2 comme électrode positive. A partir d'un empilement de type Li/ $Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$/ TiS_2, ils ont obtenu des capacités de 190 mAh/g pour une densité de courant j = 3 µA.cm^{-2} et de 130 mAh/g pour j = 16 µA.cm^{-2}. La perte de capacité était de l'ordre de 20 % après 2000 cycles.

Des chercheurs, comme Bates et Dudney, ont beaucoup travaillé sur des systèmes avec du lithium métal et du LiPON comme électrolyte solide [**2**]. Des capacités maximales de 40, 75 et 123 µAh/cm^2.µm ont été obtenues respectivement pour des électrodes positives de 1 µm d'épaisseur en $Li_xMn_2O_4$, TiS_2 et V_2O_5. Bien que prometteuse, la capacité de 123 µAh/cm^2.µm atteinte avec V_2O_5 amorphe est à nuancer car il s'agit de la capacité initiale obtenue sur une plage de cyclage très grande (3,6-1,5 V/Li). Les performances sont maximisées au détriment de la réversibilité et de la cyclabilité du système. De plus, aucune donnée en cyclage longue durée n'est fournie. Sur une fenêtre plus restreinte (3,7-2,8 V/Li), la capacité est constante à 33 µAh/cm^2.µm [***31***]. Les travaux de Navone et al. [***32***,***33***] sur du pentoxyde de vanadium cristallisé ont montré qu'il était possible d'atteindre 50 µAh/cm^2.µm de façon stable entre 3,8 et 2,15 V vs. Li/Li$^+$ sous une densité de courant de 10 µA/cm^2.

Afin de limiter la présence de lithium métallique, il a été proposé d'utiliser des électrodes positives faisant office de sources de lithium. On peut citer parmi les matériaux les plus fréquemment rencontrés dans les microaccumulateurs tout solide $LiMn_2O_4$ [***2,27***], $Li_x(Mn_yNi_{1-y})_{2-x}O_2$ [***28,29***] et $LiCoO_2$ [***6***]. Les capacités maximales obtenues avec ces matériaux d'électrode positive et du Li sont respectivement de 118 mAh/g, 146 mAh/g et 155 mAh/g. D'autres travaux plus récents ont été menés sur des empilements Li_xCoO_2/ LiPON/ Li [***26***]. Il en ressort des capacités de 68 µAh/cm^2.µm, proche de la valeur théorique estimée à 69 µAh/cm^2.µm, soit un échange de 0,5 Li par CoO_2 d'un film complètement dense. Des tentatives pour améliorer la capacité ont été réalisées par Yoon et al. [***30***] en ajoutant du nickel à des oxydes de cobalt lithié et les performances sont d'environ 60 µAh/cm^2.µm pendant 100 cycles. Cependant pour l'ensemble de ces matériaux lithiés un recuit de cristallisation à 700°C est nécessaire pour atteindre de telles performances (voir Tableau I-1). Sans ce recuit, la capacité de décharge demeure inférieure à la dizaine de µAh/cm^2.µm

Avec les électrodes positives lithiées, il n'y a plus besoin de lithium excédentaire dans le système final et il devient alors possible d'utiliser toutes les électrodes négatives. Ce raisonnement peut également s'appliquer dans le sens inverse. En effet, les électrodes positives ne contenant pas de lithium sont utilisables mais ce sera l'électrode négative qui devra fournir le lithium nécessaire au fonctionnement du système.

II- C. Les électrodes négatives

Pour être considéré comme un bon matériau d'électrode négative, le composé d'insertion doit permettre d'atteindre une capacité la plus importante et autoriser une insertion /désinsertion du lithium la plus réversible possible. Un bon candidat pour cette application peut être défini par les critères suivants :

- un potentiel standard et d'insertion/ désinsertion du lithium dans le matériau le plus faible possible par rapport au couple Li /Li^+
- une conductivité ionique élevée
- une conductivité électronique très importante
- une insertion de lithium aussi grande que possible pour maximiser la capacité spécifique
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis des électrolytes
- une réversibilité totale de la réaction d'insertion /désinsertion

Dans la finalité d'une élaboration de type « Above IC », un critère supplémentaire peut être ajouté pour le choix du matériau d'électrode. Il s'agit d'une température limite de synthèse ne devant pas dépasser 300 à 350°C.

La plupart des données électrochimiques en électrolyte liquide ont été réalisées dans des électrolytes à base de sel de lithium de type $LiPF_6$ ou $LiClO_4$ mélangés à des solvants organiques. Afin de faciliter les comparaisons entre les différents matériaux présentés, les valeurs de capacités seront exprimées en mAh/g (de matériau actif) pour les électrodes composites. Les performances électrochimiques des couches minces dans des empilements dits tout solide seront exprimées en $\mu Ah/cm^2.\mu m$ afin de mieux prendre en compte les contraintes de volume ou d'épaisseur de ces systèmes.

II- C -1) L'utilisation du lithium métallique et ses limitations:

Le lithium métallique est le matériau le plus fréquemment rencontré comme électrode négative dans les microaccumulateurs [***5***]. En effet, les générateurs électrochimiques utilisant un métal alcalin tel que le lithium possèdent des densités d'énergie massique très importantes dues à sa faible masse atomique (M_{Li} = 6,941 $g.mol^{-1}$). Ce matériau possède une forte capacité théorique par unité de masse de 3860 Ah/kg et sa faible densité (0,534 $g.cm^{-3}$) lui donne également une très bonne capacité volumique de 2062 Ah/l [***34***].

De plus, sa configuration électronique de type ($1s^2$ $2s^1$) est telle qu'elle permet au lithium de « perdre » facilement l'électron de sa couche externe et ainsi de se changer en ion positif. Cette aptitude à s'ioniser aisément lui confère un potentiel standard très bas (-3,05 V vs ENH à 25°C). En combinant le lithium métallique à certains matériaux d'électrode positive, il est possible d'obtenir des différences de potentiel comprises entre 3,5 V [***35***] et 4,2 V [***26***] pour $LiCoO_2$, voire 5,3 V pour $LiMn_2O_4$ [***27***].

Cependant, la réactivité du lithium avec l'humidité (formation d'hydroxyde de lithium et d'hydrogène), l'oxygène et l'azote [***34***,***36***] ne facilite pas sa mise en oeuvre et complique

grandement son utilisation industrielle. De plus, son point de fusion bas (181°C) n'est pas sans poser de problèmes avec certains procédés de la microélectronique. Comme il a déjà été dit, le procédé de connectique « Solder-reflow », engendre une montée en température supérieure au point de fusion du lithium. Ainsi, en vue d'une implantation sur des composants électroniques, l'utilisation de lithium métallique n'est pas concevable car le Solder-reflow conduirait ainsi la détérioration du microaccumulateur au lithium [***37***].

Le remplacement du lithium métallique par un matériau d'électrode négative alternatif ayant une meilleure stabilité chimique et thermique permettrait d'outrepasser les limitations actuelles des accumulateurs en couches minces.

II- C -2) Electrode négative-collectrice de courant

Certains auteurs tels que B.J. Neudecker et al. [***36***] ont proposé une alternative très intéressante. Plutôt que de déposer du lithium métallique pour faire l'électrode négative, ils ont choisi d'utiliser une électrode positive lithiée et de remplacer l'électrode négative par une couche barrière, évitant ainsi les problèmes engendrés par la manipulation du lithium. Ils souhaitaient donc élaborer des accumulateurs tout solide dans leur état déchargé en utilisant seulement le collecteur de courant comme électrode négative et une électrode positive en $LiCoO_2$ pour fournir le lithium nécessaire à l'accumulateur [***38***]. Ils évitent ainsi de déposer du lithium métallique lors de la fabrication. Le lithium est électrodéposé sur l'anode collectrice de courant pendant la charge initiale, puis l'accumulateur fonctionne classiquement avec la quantité de Li fournie par l'électrode positive. Une des limitations de ce système peut venir du dépôt du lithium au niveau de l'électrode négative au cours des cycles de charge et de décharge. Avec un électrolyte solide, ce phénomène peut entraîner la formation de protubérances de lithium à la surface de l'électrode négative. Après un nombre important de cycle, la formation de ces protubérances pourrait conduire à la rupture du film d'électrolyte et ainsi à la destruction de l'accumulateur.

Plusieurs matériaux d'anode-collectrice de courant ont été testés (Ti, TiN_x, V, VN_x, Co, Ni, NiN_x et Cu) mais aucun ne fournissait une durée de vie en cyclage acceptable. En effet, le lithium diffuse à travers les joints de grains de l'électrode négative-collectrice de courant. Il se forme alors en surface du collecteur des phases Li_2O et/ou LiOH électrochimiquement inactives qui bloquent une partie du lithium fourni par $LiCoO_2$, entraînant une perte de capacité. Par exemple, le système $LiCoO_2$/LiPON/ Cu sans couche de protection cyclé à 100 $\mu A/cm^2$ présente une capacité initiale de 110 $\mu Ah/cm^2.\mu m$, mais de seulement 40 $\mu Ah/cm^2.\mu m$ après 3 cycles et de 20 $\mu Ah/cm^2.\mu m$ au bout de 100 cycles. Ce type d'empilement avec une couche de protection composée de 6 µm de parylène et une fine couche de Ti (100 nm d'épaisseur), présente exactement les mêmes performances qu'un empilement avec du lithium comme électrode négative à différentes densités de courant. Un

passage en Solder-reflow a également été simulé par un recuit sous air de 10 minutes à 250°C du microaccumulateur avec parylène sans signe de dégradation. Sous une densité de 1 mA/cm^2, l'accumulateur Cu (100nm)/ LiPON (2µm)/ $LiCoO_2$ (0,8µm) encapsulé peut fournir une capacité initiale de 60 $\mu Ah/cm^2.\mu m$ et montre une chute de capacité de seulement 20 % sur 1000 cycles. Ainsi l'accumulateur sans lithium avec un dépôt anodique *in situ* de Li combine les avantages des accumulateurs lithium ou Li-ion sans leurs inconvénients. En évitant la présence d'une électrode négative avec un faible point de fusion (181°C pour Li), ce type de microaccumulateur peut supporter un passage en Solder-reflow sans signe de dégradation.

II- C -3) Les électrodes négatives pour accumulateur Li-ion

Les deux principaux types de matériaux pouvant répondre aux critères énoncés précédemment sont les composés d'intercalations des ions Li^+ et les éléments donnant un alliage avec le lithium par réaction électrochimique. Un grand nombre de matériaux peuvent s'inscrire dans la première catégorie ; les plus développés de nos jours sont les matériaux à base de carbone, mais certains oxydes sont capables d'intercaler des ions de faible taille comme Li^+.

En tant qu'électrode négative commerciale, le graphite est le matériau le plus populaire du fait de son faible coût. Les électrodes en carbone sont déposées généralement à partir d'encre mais elles ne peuvent intercaler qu'un atome de Li pour 6 atomes de C à température ambiante. Elles ont donc une faible capacité massique théorique (372 mAh/g) [***39***,***40***]. Certains groupes ont développé des carbones à « haute capacité » élaborés par pyrolyse à basse température [***41***,***42***]. Ils ont pu obtenir des valeurs de capacité comprises entre 400 et 900 mAh/g mais une forte perte de capacité irréversible au cours des cycles persistait [***43***], causée par une incorporation irréversible de lithium dans la structure. Cependant, aucune technique de dépôts en couche mince n'a été reportée à l'heure actuelle dans la littérature pour l'élaboration d'électrode négative en graphite pour des dispositifs tout solide.

Le mécanisme principal « d'insertion » du lithium est quelquefois difficile à identifier dans certains matériaux car ils peuvent se combiner ou faire intervenir d'autres phénomènes. Dans les paragraphes suivants, les matériaux seront classés selon leur nature plutôt que par les phénomènes régissant l'insertion et la désinsertion du lithium.

Afin d'évaluer ces différents matériaux d'électrode négative, nous nous sommes intéressés aux solutions proposées en couches minces mais également aux électrodes dites « composites », déposées par enduction sous forme d'encre ou simplement comprimées avec des liants. Cet état de l'art nous permettra de faire une première sélection des matériaux potentiellement prometteurs comme électrode négative.

II- C- 3. a) Les oxydes

II- C- 3. a. 1) Les oxydes lithiés

Des oxydes à base de titane du type $Li_4Ti_5O_{12}$ ont été utilisés comme matériaux d'électrode composite négative car ils insèrent le lithium de manière réversible (capacité théorique de 170 mAh/g) à un potentiel relativement important (1,55 V vs Li/Li^+) [***44***]. Bien que ce matériau permette d'atteindre 150 mAh/g pendant plus de 100 cycles, sa capacité restait trop basse par rapport aux autres matériaux. Des travaux sur des couches minces de $Li_4Ti_5O_{12}$ ont permis d'obtenir des valeurs de capacité de 50 µAh/cm².µm avec une électrode positive en $LiCoO_2$ [***45***]. Leur synthèse a été réalisée par voie sol-gel et les électrodes d'environ 1 µm d'épaisseur ont été déposées par spin-coating. Cependant leur élaboration nécessite un recuit à haute température et aucun résultat en cyclage n'a été présenté sur ce type d'empilement.

Guyomard et al. ont travaillé sur des vanadates de type Li_xMVO_4 avec M = Ni, Co, Cd et Zn ($1 < x < 8$) [***46***]. Les meilleures performances ont été atteintes avec des électrodes composites en vanadates de nickel et de zinc, avec des capacités lors de la première décharge de 800 à 900 mAh/g (calculées à partir de la masse totale : matériau actif + carbone). Les performances de ces vanadates, couplées à une bonne cyclabilité sur 100 cycles, sont assez intéressantes, mais la synthèse des précurseurs cristallisés nécessite une étape de cristallisation sous air à 500°C.

Des couches minces de vanadate de nickel ont été élaborées par pulvérisation cathodique magnétron [***47***,***48***]. Ces films de 200 à 300 nm d'épaisseur n'ont pas été recuits après dépôt et leurs performances électrochimiques sont relativement intéressantes. Les capacités les plus élevées ont été atteintes à partir de films amorphes de composition $Li_{1,1}NiVO_4$. Malgré une chute de capacité irréversible initiale de l'ordre de 15 %, une capacité réversible de 870 µAh/cm².µm a pu être maintenue sur presque 100 cycles.

Des empilements tout solide avec des électrodes négatives en $Li_4Ti_5O_{12}$ et $LiTi_2O_4$ ont été réalisés par Brousse et Schleich. Ces électrodes négatives ont été testées avec des électrodes positives en $LiCoO_2$ et $LiMn_2O_4$ et des électrolytes du type $Li_{0,33}La_{0,56}TiO_3$ [***12***] ou $Li_{3,6}V_{0,4}Ge_{0,6}O_4$ et $Li_3Zn_{0,5}GeO_4$ [***11***]. Un des inconvénients de ces électrodes négatives est leur potentiel d'intercalation du lithium élevé (1,6 V pour $Li_4Ti_5O_{12}$ et 1,3 V vs. Li pour $LiTi_2O_4$). Ces valeurs importantes diminuent d'autant le potentiel de la cellule. Par exemple, avec $LiCoO_2$, la différence de potentiel de la cellule complète est d'environ 2,2 V ($LiCoO_2$: 3,8 V vs. Li). De plus, l'élaboration de ces électrodes négatives par spray nécessite un recuit sous air à des températures de 600 à 750°C.

Birke et al. ont choisi de se baser sur un composé du type $Li_4Ti_5O_{12}$ et de rajouter du fer afin d'améliorer la conductivité électrique de l'électrode [***15***]. Ils ont élaboré un empilement du type $Li_4Fe_{0,5}Ti_{4,5}O_{11,75}$ (650 nm)/ $LiBO_2$ (1 µm)/ $LiCoO_2$ (1 µm) et ils l'ont testé entre 0 et 2,6 V/Li. Une fois entièrement lithiée, l'électrode négative a une composition proche de $Li_7Fe_{0,5}Ti_{4,5}O_{11,75}$. Les capacités atteintes sont de l'ordre de 40 µAh/cm^2 lors du premier cycle, soit environ 60 µAh/cm^2.µm de $Li_4Fe_{0,5}Ti_{4,5}O_{11,75}$. La perte de capacité entre le premier et le vingtième cycle est inférieure à 15% mais il n'y a pas de données sur un nombre de cycles plus élevé.

II- C- 3. a. 2) Les oxydes à base d'étain

Au milieu des années 1990, Fuji Photo Film Co. déposa une série de brevets [***49***,***50***,***51***] où les électrodes négatives à base de carbone étaient remplacées par des oxydes amorphes des éléments métalliques des groupes III, IV et V. Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus avec des électrodes composites en oxydes d'étain SnO et SnO_2. Depuis, un fort regain d'intérêt s'est fait ressentir sur les matériaux à base d'oxyde en tant que matériaux d'électrode négaive alternatifs. Li et al. ont étudié une grande diversité d'oxydes commerciaux tels que CuO, Fe_2O_3, In_2O_3, PbO, Sb_2O_3, SnO, SnO_2 et ZnO [***52***] et ont retenu les oxydes SnO pour leur bonne réversibilité en cyclage et SnO_2 pour ses capacités importantes.

Cependant ces oxydes d'étain ont une forte capacité irréversible, se traduisant par une perte de capacité importante lors du premier cycle. Plusieurs auteurs ont démontré que, durant le premier cycle, pour les oxydes d'étain classiques, une réaction irréversible a lieu, entraînant la formation d'oxyde de lithium et d'étain métallique [***53***,***54***]. Le mécanisme électrochimique proposé par Courtney et Dahn [***53***] est un mécanisme réactionnel en 2 étapes. Dans le cas de SnO_2, il consiste en une réduction de l'oxyde en son métal, suivie de la réaction de l'étain pour former des alliages du type Li_xSn.

$$Sn^{IV}O_2 + 4\,Li^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,Li_2O + Sn^0 \qquad (10)$$

$$Sn + x\,Li^+ + x\,e^- \leftrightarrow Li_xSn \qquad (11)$$

La réaction étant supposée avoir lieu à la première décharge est décrite par l'équation (éq. 10). Ensuite, l'étain métallique peut réagir réversiblement avec le Li (éq. 11) pour former une diversité d'alliages, étudiés par R.A. Huggins, tels que LiSn, Li_7Sn_3, Li_5Sn_2, $Li_{13}Sn_5$, Li_7Sn_2 [***55***,***56***,***57***] pour, finalement, arriver à la formation de $Li_{22}Sn_5$ ou $Li_{21}Sn_5$ [***58***,***100***].

Les équations (10) et (11) engendrent des capacités massiques respectives de 710 et 781 mAh/g [***53,59***], d'où une capacité théorique initiale de 1491 mAh/g. Or, la première réaction, généralement considérée comme irréversible ou très peu réversible, consomme du lithium

métal, ce qui engendre une perte de capacité de 710 mAh/g entre le 1er et le 2^{ième} cycle. Cependant, la formation d'alliages à base de Li et Sn (éq. 11) engendre des capacités réversibles de plus de 750 mAh/g mais la moitié de la masse de lithium est « bloquée » dans le système lors de sa première décharge.

A la fin de la 1ère décharge, l'électrode est donc composée de particules de Li_xSn dans une matrice de Li_2O. Son volume est 4 fois plus important qu'à l'état initial (V [$Li_{4.4}Sn$ + Li_2O] = 4,07 × V [SnO_2] [***60***]). Il en est de même à l'état chargé ; son volume est supérieur à celui de l'électrode non cyclée (V [Sn + Li_2O] = 2,12 × V [SnO_2] [***60***]). Ces variations de volume peuvent poser des problèmes de cohésion de l'électrode, mais la « phase » Li_2O amorphe permet de « compenser » ces déformations mécaniques sur quelques centaines de cycles avant qu'une perte de capacité ne se fasse ressentir.

Suite aux travaux de Courtney et Dahn sur des électrodes composites à base d'oxyde d'étain Sn_2BPO_6 [***59***] approchant des capacités spécifiques de 500 mAh/g, l'adition de différents éléments afin améliorer leur comportement électrochimique entraîna un regain d'intérêt pour ces oxydes d'étain. Plusieurs auteurs se sont penchés sur des matériaux tels que $Sn_2P_2O_7$ [***61***] ou $SnO_x:(B_2O_3)_y:(P_2O_5)_z$ [***62***,***63***]. Mais la diminution de la capacité irréversible apportée par ces matériaux n'est pas suffisamment intéressante par rapport aux problèmes engendrés par le traitement thermique nécessaire à leur élaboration.

Les oxydes d'étain ont également été étudiés dans le but de les incorporer dans des empilements en couches minces. Des films cristallisés de SnO_2 ont été élaborés par Brousse et al. par CVD à basse pression (LP-CVD) [***64***]. Ces films de 700 nm ont montré une capacité réversible de 500 mAh/g pendant plus de 100 cycles sous une densité de courant de 0,1 mA/cm². Leur comportement à des régimes de cyclage plus élevés était relativement correct avec des capacités réversibles de 400 et 300 mAh/g pour des densités respectives de 0,3 et 1 mA/cm². Cependant la perte de capacité irréversible lors du 1er cycle est toujours aussi importante (800 mAh/g), d'où un rendement faradique de seulement 35% au cours de ce cycle.

Dans le but de remédier à ces problèmes de capacité irréversible, Nam et Yoon ont proposé des structures différentes d'électrode en couche mince. Plutôt que de partir d'une électrode en SnO_2, ils ont élaboré directement une matrice de Li_2O avec de l'étain par pulvérisation cathodique [***65***]. Une structure multicouche Sn/Li_2O et une autre composée de microcristallites de Sn dans une matrice amorphe de Li_2O (synthétisé par co-PVD) ont montré des résultats intéressants. En comparaison avec une électrode en SnO_2, elles possèdent une perte de capacité irréversible inférieure de 50% et montrent un meilleur comportement en cyclage après 500 cycles. Les auteurs supposent que les « microfissures » formées après une centaine de charges et décharges pour SnO_2, sont plus facilement compensées par la

formation *in situ* de la matrice Li_2O que par Li_2O formé par cyclage. Bien que ces films aient une meilleure tenue en cyclage, leurs performances en électrolyte liquide restent assez faibles avec 400 mAh/g après 300 cycles.

Des performances acceptables, de l'ordre de 650 mAh/g après 50 cycles, ont été reportées dans la littérature à partir de films minces d'oxydes d'étain nanocristallisés déposés par évaporation [***66***] ou par spray [***67***]. Cependant, un recuit sous air entre 500 et 600°C est nécessaire à l'élaboration d'électrodes lisses et denses.

Dans cette même publication [***66***], des résultats portant sur un film mince d'oxyde de nickel de 130 nm d'épaisseur sont mis en parallèle. La capacité obtenue après 100 cycles est supérieure à 500 mAh/g et semble relativement intéressante mais l'étape de recuit est également nécessaire.

Santos-Pena et al. ont proposé de doper SnO_2 en ajoutant de l'antimoine afin d'améliorer la conductivité électrique de l'oxyde et de diminuer l'effet de grossissement des grains durant le cyclage [***68***]. Les films de quelques micromètres d'épaisseur ont été élaborés par une technique sol-gel puis recuits à 400°C. Bien qu'une amélioration de la tenue en cyclage se soit faite ressentir avec l'ajout de Sb dans les films de SnO_2, les performances restent relativement basses (250 mAh/g après 75 cycles pour SnO_2 dopé à 5% Sb).

Bates et al. ont breveté des oxynitrures de silicium et d'étain (SiTON) [***69***]. Ils les ont testés en empilement tout solide : SiTON/ LiPON/ $LiCoO_2$ [***37***]. Les films de Li_ySiTON ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron réactive en mode radiofréquence à partir d'une cible de $SnSiO_3$ sous azote. Avec une vitesse de dépôt de 3,5 nm/min, ils ont obtenu des films de composition $SiSn_{0,87}O_{1,2}N_{1,72}$. Le composé Li_ySiTON possède une bonne tenue en cyclage car il a déjà été cyclé plus de 1000 fois entre 0 et 1,2 V vs Li sans dégradation.

Entre 4,2 et 2,7 V à 5 mA/cm^2, l'empilement 50 nm SiTON/ 1 µm LiPON/ 600 nm $LiCoO_2$ présente des capacités initiales de 660 mAh/g (≈ 270 µAh/cm^2.µm de SiTON) et même 780 mAh/g (≈ 310 µAh/cm^2.µm) après un recuit de 10 min à 250°C sous air. Il semblerait qu'un passage en Solder-reflow ne soit pas préjudiciable à ces empilements et améliorerait même leurs performances d'environ 15%. Des tests de tenue en cyclage ont été réalisés sur un système 10 nm SiTON/ 1,5 µm LiPON/ 200 nm $LiCoO_2$ entre 3,97 et 2,7 V/Li pendant 3000 cycles. Cet empilement a montré une capacité initiale de 700 mAh/g et de 650 mAh/g après les 3000 cycles, soit une chute de capacité de 0,001% par cycle. Ensuite la borne de cyclage supérieure a été fixée à 4,1 V/Li afin d'augmenter la capacité. Cette dernière est passée de 650 à 920 mAh/g mais la perte de capacité était plus marquée au cours des cycles suivants. Le cyclage a continué pour arriver à une valeur de 520 mAh/g au bout 13000 cycles. Le point le plus intéressant est que ce système garde une très bonne cyclabilité sur plusieurs milliers de cycles pour des électrodes extrêmement fines (10 nm d'épaisseur).

Une alternative intéressante, qui a été proposée par Yoon et Choi [***70***,***71***], consiste à améliorer les propriétés électrochimiques des électrodes minces en combinant des matériaux principalement utilisés dans des supercapacités avec celles des oxydes d'étain. Ces types d'accumulateur sont appelés « batteries hybrides ». Ils peuvent utiliser les phénomènes d'insertion des accumulateurs secondaires et la pseudocapacitance (consistant en un changement du degré d'oxydation d'un élément) pour fournir des électrons au système. Ces électrodes SnO_2-RuO_2 déposées par PVD permettent d'atteindre des capacités de décharge initiales de 400 µAh/cm².µm en électrolyte liquide (1M $LiPF_6$ + EC/DMC) [***70***]. Leur perte de capacité irréversible est néanmoins identique à celle des électrodes en SnO_2. Cependant, la cyclabilité de ces électrodes composites est deux fois plus importante que celle de l'oxyde d'étain [***72***] (190 mAh/g après 20 cycles avec 1,5 % mass. de RuO_2). Pour $Sn_{0,55}Ru_{0,45}O_2$ en films minces, des valeurs réversibles de 200 µAh/cm^2.µm [***70***] après 40 cycles ont été obtenues.

II- C- 3. a. 3) Les oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition présentent un certain intérêt en tant que matériau d'électrode pour accumulateurs Li-ion. Les plus prometteurs sont les oxydes de cobalt, de ruthénium et d'iridium. En effet, le couplage de phénomènes de pseudocapacitance et de double couche intervenant dans les capacités aux propriétés d'insertion du lithium dans ces oxydes semble être assez attrayant. Leur principal inconvénient est leur tendance à former du Li_2O lors du 1er cycle, engendrant une capacité irréversible initiale importante.

Récemment, Poizot et Tarascon [***73***], ont rapporté l'utilisation de certains oxydes de métaux de transition, tels que Cu_2O, NiO, CoO, Co_3O_4, comme nouveaux matériaux d'anode. Le mécanisme électrochimique de ces oxydes consiste en une réduction de l'oxyde et une oxydation du métal accompagnée par la formation de Li_2O lors des réactions d'oxydoréduction.

Plusieurs auteurs [***74***,***75***] se sont particulièrement intéressés au cas de Co_3O_4 comme matériau d'électrode négative car il possède une grande capacité théorique (1100 mAh/g, soit 700 µAh.cm^{-2}µm^{-1}). Cet oxyde peut réagir avec 8 ions lithium selon les réactions (12) et (13) :

$$\textit{Première décharge :}\ Co_3O_4 + 8\ Li \rightarrow 3\ Co + 4\ Li_2O \qquad (12)$$

$$\textit{Cycles suivants :}\ Co + Li_2O \leftrightarrow\ CoO + 2\ Li \qquad (13)$$

La première étape (éq. 12) est une réaction irréversible qui entraîne une forte chute de capacité lors du premier cycle. Ainsi, des valeurs de capacité irréversible et réversible respectives de 913 et 640 mAh/g ont pu être obtenues en électrolyte liquide [***76***].

Cependant une polémique subsiste sur le mécanisme réactionnel. Certains auteurs, comme Tarascon [***73***,***77***] et Dou [***78***], pensent que la formation de Li_2O ne serait pas si problématique car ce composé s'avérerait électrochimiquement actif. En effet, la présence de nanoparticules de Co permettrait de « faciliter » la décomposition de Li_2O et ainsi le mécanisme réactionnel pourrait être écrit de la façon suivante :

$$Co_3O_4 + 8\ Li \leftrightarrow 3\ Co + 4\ Li_2O \qquad (14)$$
$$+ \text{ Réduction de l'électrolyte}$$

Le cobalt métal réagirait réversiblement avec Li_2O pour donner l'oxyde de cobalt Co_3O_4. D'autres études tendraient à montrer que cette formation/ décomposition réversible de Li_2O ne se produit pas exclusivement pour Co_3O_4 mais il pourrait régir également le mécanisme d'autres oxydes de type MO (avec M= Cu, Ni, Fe) [***79***].

Des films d'oxydes de cobalt nanocristallisés déposés par pulvérisation cathodique r.f. [***80***] ont permis d'obtenir des capacités initiales de 720 $\mu Ah.cm^{-2}\mu m^{-1}$ mais seulement de 240 $\mu Ah.cm^{-2}\mu m^{-1}$ (soit 375 mAh/g) après 25 cycles. Un recuit à 700°C sous oxygène permet d'améliorer grandement les performances (1060 et 695 $\mu Ah.cm^{-2}\mu m^{-1}$ après 1 et 25 cycles respectivement), mais cette étape reste problématique pour une intégration du microaccumulateur sur circuit intégré. A partir des données recueillies par voltampérométries cycliques avec différentes vitesses de balayage, le coefficient de diffusion du lithium en électrolyte liquide dans l'oxyde Co_3O_4 a été estimé entre $1{,}4.10^{-12}$ et $5{,}2.10^{-12}$ $cm^2.s^{-1}$ [***80***].

Il y a une vingtaine d'années, Davidson et Greedan ont prouvé que les oxydes de ruthénium et d'iridium pouvaient recevoir du lithium au sein d'une structure de type rutile et conduire à des systèmes de type Li_xRuO_2 et Li_xIrO_2 avec $0<x<0{,}9$ [***81***]. A cette même période, Dallard et al. ont étudié la cinétique de diffusion du Li dans RuO_2 [***82***,***83***]. Ils ont pu estimer le coefficient de diffusion du lithium entre $1{,}6.10^{-11}$ cm^2/s à 80°C et $0{,}9.10^{-12}$ cm^2/s à 25°C dans l'oxyde avec un électrolyte liquide. La faible teneur (x) en Li incorporable dans RuO_2 ont conduit les chercheurs à se tourner vers d'autres matériaux d'électrode négative.

Dernièrement un regain d'intérêt pour cet oxyde s'est fait ressentir suite aux travaux de Tarascon et al. sur la possibilité d'une formation et d'une décomposition réversible de Li_2O. Balaya et Maier [***84***] ont étudié le comportement électrochimique d'électrodes composites de RuO_2 sur différentes plages de cyclage. Entre 0,05 et 4,3 V/Li, une capacité de plus de 1100 mAh/g a pu être atteinte sur les deux premiers cycles, ce qui correspond à une incorporation d'environ 5,5 mol Li/ mol. RuO_2. La formation d'un composite Ru-Li_2O uniformément dispersé avec des tailles de particules de 2 à 5 nm permettrait de catalyser certaines réactions de décomposition comme dans le cas de l'oxyde de cobalt. Cet important taux de lithium pourrait être attribué, selon les auteurs, à plusieurs phénomènes tels qu'une formation et

décomposition de Li_2O et de la SEI (Solid Electrolyte Interface) et éventuellement à des phénomènes de pseudocapacitance [***85***]. Certes la capacité atteinte présente une valeur intéressante, mais la plage de cyclage explorée est beaucoup trop importante pour une électrode négative dont les performances chutent brutalement lors du 3ème cycle. En effet, l'électrode se détache complètement du collecteur de courant à cause de variations volumiques durant le cyclage. Entre 0,05 et 1,2 V, une capacité réversible de 120 mAh/g a été maintenue sur une dizaine de cycles.

Un travail exploratoire sur les propriétés électrochimiques des oxydes de cobalt, de ruthénium et d'iridium a été entrepris à partir de dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive [***86***,***87***]. Chacune des nuances de ces oxydes a été testée en électrolyte liquide afin de sélectionner le dépôt ayant le meilleur comportement. Les performances les plus intéressantes ont été obtenues avec des films minces d'oxyde de ruthénium. Une fois le matériau sélectionné, les conditions de dépôt des électrodes de RuO_2 ont été optimisées afin d'améliorer les résultats électrochimiques. En dépit des différentes voies explorées (teneur en oxygène, épaisseur, etc.), une très forte irréversibilité (supérieure à 60 %) n'a pu être réduite de manière significative. Les meilleurs résultats, obtenus entre 0,5 et 2 V/Li sous 10 µA/cm², ont permis d'atteindre une capacité de décharge initiale de 1000 µAh/cm².µm. Cependant, cette dernière chutait brutalement à 350 µAh/cm².µm dès le 2ème cycle et se stabilisait à seulement 250 µAh/cm².µm au bout de 20 cycles. La perte de capacité initiale est à attribuer à la formation irréversible de Li_2O et de la couche de passivation en surface des électrodes. De plus, le passage à une densité de courant légèrement supérieure (100 µA/cm²) entraîne une réduction de 20 % de la capacité de décharge. L'importante irréversibilité de l'insertion du lithium au cours du premier cycle exclu totalement l'emploi de ce type d'oxyde dans un dispositif où le lithium est disponible en quantité limitée (électrode servant de source de Li).

II- C- 3. b) Les alliages avec le lithium

Une attention toute particulière a été donnée à l'utilisation d'alliage binaire avec le lithium comme matériau alternatif d'électrode négative. Au milieu des années 80, un grand nombre de ses systèmes binaires, tels que Li-Sn, Li-Sb, Li-Pb, Li-Cd, Li-Bi et Li-Zn ont été étudiés par Wang et Huggins en électrode composite avec des électrolytes organiques à température ambiante [***88***,***89***]. Ces alliages à base de lithium présentent une large gamme de capacités théoriques massiques allant de 660 mAh/g pour Li_3Sb à 4200 mAh/g pour $Li_{4,4}Si$ en passant par 990 mAh/g pour LiAl et $Li_{4,4}Sn$ et 1600 mAh/g pour $Li_{4,4}Ge$ [***90***,***91***]. L'intérêt principal de ces alliages est leur capacité spécifique largement supérieure à celle du carbone (372 mAh/g pour LiC_6).

Cependant, une forte variation de volume lors du cyclage des accumulateurs entraîne une décohésion mécanique de l'électrode qui se traduit par une chute de capacité irréversible après un certain nombre de cycles. Cette expansion volumique peut varier entre 97% [***92***] et 238% [***93***] selon les auteurs pour LiAl, de 323% pour $Li_{4,4}Si$ [***92***] et même entre 260% [***94***] et 358% [***95***] pour $Li_{4,4}Sn$.

Dans le cas d'électrodes en couches minces, ce phénomène est moins préjudiciable que dans des accumulateurs classiques. Il reste cependant à vérifier son influence dans des dispositifs tout solide. Ce phénomène a été mis en évidence par Hamon et Brousse [***96***], dans le cas d'électrodes en aluminium d'épaisseur comprise entre 0,1 et 1 µm. Bien que l'on reste dans le domaine des couches minces, les observations MEB ont révélé des microfissures après cyclage complet mais la surface de l'échantillon le plus mince était moins endommagée que celle des films de 0,3 et 1 µm d'épaisseur. Les contraintes mécaniques engendrées par le changement de volume sont plus aisément accommodées dans la couche la plus fine. Avec ces films d'aluminium, les auteurs sont tout de même parvenus à approcher des capacités initiales de 1000 mAh/g mais une chute de capacité systématique fut observée durant le cyclage.

Des travaux récents sur des films minces d'étain déposés par pulvérisation cathodique ont permis d'estimer le comportement en cyclage de ce type d'électrode [***97***]. Deux types d'électrodes ont été élaborés en jouant sur les paramètres de dépôts : des couches d'étain cristallisées et des films quasiment amorphes avec des nanoparticules (5 à 10 nm) uniformément dispersées. Les deux électrodes ont des capacités initiales équivalentes aux alentours de 760 mAh/g, mais leur tenue en cyclage diffère dès le cinquième cycle. L'électrode cristallisée perd très rapidement de sa capacité avec 205 mAh/g lors du $20^{ème}$ cycle, alors que l'électrode quasi-amorphe conserve des capacités de décharge respectives de 522 et 432 mAh/g au cours des cycles 20 et 50. Au bout du $80^{éme}$ cycle. Cette dernière électrode a tout de même perdu 50% de sa capacité initiale. La faible tenue en cyclage des électrodes à base d'étain n'est pas le seul inconvénient de ce matériau. Bien que le nombre d'atomes de lithium insérables dans l'étain soit très important (supérieur à 4), son point de fusion de 505 K (232°C) rend son utilisation incompatible avec le procédé de Solder-reflow. Par conséquent, notre choix s'est orienté vers d'autres matériaux. Nous nous sommes principalement penchés sur les alliages Li-Si et Li-Ge. En effet, le germanium et le silicium sont supposés pouvoir se combiner avec un maximum théorique de 4,4 atomes de Li par atome « hôte ». Certes, la capacité massique du Ge n'est égale qu'à 40% de celle du Si, mais l'avantage du germanium sur le silicium est la plus grande mobilité des ions Li^+ en son sein.

II- C- 3. b. 1) Le silicium

Les réactions électrochimiques d'alliage du silicium avec le lithium sont connues depuis de nombreuses années. Les premières études ont montré que Li peut former avec Si une

grande variété de composés. Le diagramme de phases calculé du système Li-Si [***98***] met en évidence l'existence des phases $Li_{12}Si_7$, Li_7Si_3, $Li_{13}Si_4$ et $Li_{22}Si_5$. A titre indicatif, il est également fait mention de phases dont l'existence est discutable et qui ne sont pas placées sur le diagramme. Il s'agit des composés Li_4Si, Li_7Si_2, $Li_{10}Si_3$, Li_2Si et $Li_{13}Si_7$.

La phase la plus riche en lithium $Li_{22}Si_5$ [***99***] a été sujette à contreverse car, selon Nesper et al. [***100***], sa stœchiométrie serait plus proche de $Li_{21}Si_5$. Toutefois, la formation électrochimique de la phase $Li_{22}Si_5$ reste discutable car la capacité théorique correspondante de 4200 mAh/g ($Li_{4,4}Si$) n'a jamais été atteinte expérimentalement pour l'instant. Il y a deux ans, Obrovac et al. [***101***] ont apporté la preuve que la phase la plus riche en lithium, cristallisant en dessous de 50 mV, serait en réalité $Li_{15}Si_4$ et non $Li_{21}Si_5$ ou $Li_{22}Si_5$. Ce résultat pourrait avoir quelques répercussions sur les électrodes négatives en silicium car cela signifierait que la capacité maximum passerait alors de 4200 mAh/g à environ 3580 mAh/g.

Plusieurs auteurs ont travaillé sur la cristallisation/ amorphisation du silicium durant la lithiation mais son comportement dépendrait de son état initial.

En effet, la première lithiation détruirait la structure cristalline, formant ainsi un alliage métastable Li-Si [***102***,***103***]. Dudney et al. [***104***] ont également montré ce phénomène d'amorphisation au cours d'une lithiation partielle du silicium (≈ 68 % mol. Li). Il se produit alors une diminution de la fraction de Si cristallisé et la formation d'un composé métastable amorphe selon un mécanisme appelé « amorphisation électrochimique en phase solide » [***105***]. Obrovac et al. [***101***] ont confirmé cette amorphisation mais ont aussi mis en évidence une recristallisation du silicium devenu amorphe sous sa forme la plus lithiée selon une structure de type $Li_{15}Si_4$. Un ordre local peut être restauré après l'extraction partielle des ions lithium. La désinsertion totale du lithium est difficile et favoriserait la recristallisation du lithium amorphe inséré à température ambiante [***102***]. Quelques atomes de Li peuvent être piégés par les atomes de Si insaturés, ce qui engendre une perte de capacité irréversible

En partant de couches minces de silicium amorphe (a-Si) déposées par PVD, Hatchard et Dahn [***106***] ont montré que la première décharge engendre une cristallisation du silicium lithié principalement sous la forme $Li_{15}Si_4$. Lors de la délithiation, le silicium redevient amorphe et ne recristallise plus lors des cycles suivants. Cependant, les auteurs ont déterminé une épaisseur critique d'environ 2,5 µm au dessous de laquelle le film de a-Si ne cristallisait plus lors de la première lithiation. Il semblerait que l'épaisseur, si elle n'est pas le seul facteur qui puisse jouer un rôle, y tient une part importante dans le processus de recristallisation.

Comme la plupart des éléments formant un alliage avec le lithium, l'inconvénient majeur des électrodes négatives en silicium est l'expansion volumique qui accompagne l'insertion du lithium. Pour la suite de cet état de l'art sur le silicium, nous nous sommes intéressés aux conséquences de cette dilatation sur le comportement d'électrodes en couches minces.

Plusieurs auteurs tels que Schleich et Brousse [***107***] se sont heurtés à ce problème. Pour une électrode de 1,2 µm d'épaisseur, ils ont obtenu une capacité de 1000 mAh/g sur trois cycles. Après seulement 20 cycles, cette capacité se trouvait divisée par 5. D'autres chercheurs ont suivi le même raisonnement que pour les électrodes en aluminium et ont travaillé sur l'épaisseur de films en silicium. Il est désormais reconnu que les films les plus minces accommodent plus facilement l'expansion volumique causée par l'insertion de lithium [***108***,***109***,***110***]. Avec une couche de Si de 250 nm d'épaisseur, Kumya et al. [***111***] ont pu maintenir une capacité réversible de 3500 mAh/g pendant 30 cycles. Avec un film de 120 nm composé de particules de silicium nanométriques [***109***], des capacités de 4000 et 3500 mAh/g ont été maintenues respectivement pendant 10 et 25 cycles. Il est à noter que ces valeurs sont les plus élevées atteintes à l'heure actuelle avec du silicium non dopé, mais ces publications ne présentent pas de valeurs au-delà d'une trentaine de cycles.

D'autres solutions ont été présentées afin d'améliorer la tenue en cyclage des couches minces de Si. Nous avons donc essayé de regrouper dans la fin de ce paragraphe les diverses propositions de la littérature.

Jung et al. ont pu augmenter la tenue en cyclage des électrodes en silicium amorphe élaborées par CVD en jouant sur la plage de cyclage. Entre 0 et 3 V, la capacité de l'électrode en silicium passe de 4000 mAh/g initialement à une valeur quasi nulle en une trentaine de cycles seulement alors que si la borne inférieure est relevée de 0 à 0,1 V, la capacité ne s'annule qu'après 50 cycles [***112***]. De même, en fixant la capacité de charge, ils ont pu obtenir une capacité de 500 mAh/g après 1500 cycles [***113***]. Le fait de limiter la quantité de lithium inséré permet de diminuer l'amplitude des variations volumiques au détriment de la capacité.

Ces mêmes auteurs ont testé le comportement de ces électrodes en Si avec une électrode positive en $LiMn_2O_4$ (sans lithium métal) en électrolyte liquide. Ainsi sur une plage de potentiel réduite (0,2-3 V/Li), la cyclabilité de l'empilement Li-ion devient acceptable avec une capacité constante d'environ 400 mAh/g pendant 400 cycles [***112***].

Une autre solution souvent exploitée pour améliorer la cyclabilité de films minces en Si consiste à augmenter la rugosité du substrat. Il semblerait qu'une surface de contact importante retarde le décollement du film de matériau actif avec le collecteur. Plusieurs études se sont penchées sur l'influence de la rugosité et une amélioration de cyclabilité notable a pu être démontrée sur les substrats suivants (en comparaison avec leurs homologues « lisses ») : des wafers en silicium gravés [***114***], des substrats en nickel de rugosité importante [***115***,***116***] et des feuilles de cuivre dépolies par sablage [***117***] ou mécaniquement [***118***].

Avec du silicium dopé N [***119***] et pour des épaisseurs de 50 et 150 nm, les performances obtenues après 200 cycles sont les plus élevées de la littérature sur un nombre de cycles aussi

important, avec respectivement 3500 mAh/g et 2200 mAh/g. Pour l'électrode la plus fine (50 nm), une capacité de 3000 mAh/g a été maintenue pendant plus de 1000 cycles. Au cours de cette étude, les auteurs ont comparé trois nuances de silicium élaborées par évaporation : un silicium « intrinsèque » (non dopé), un dopé type P et un dopé type N. Ils concluent que la conductivité électrique du matériau joue un rôle très important en améliorant les réactions d'insertion et de désinsertion de Li. Ils stipulent également qu'un dopage de type N présente de meilleurs résultats qu'un même taux de dopage P sans émettre la moindre explication.

D'autres auteurs se sont plus intéressés à l'influence de l'état cristallin initial du silicium. Fultz et Graetz [***120***] ont montré qu'un silicium microcristallisé montrait des capacités réversibles d'environ 1100 mAh/g. Un film mince amorphe de même épaisseur (100 nm) conservait une capacité stable supérieure à 2000 mAh/g après le même nombre de cycles (en l'occurrence 50 cycles). Ces deux électrodes ayant des capacités initiales équivalentes de 3500 mAh/g, cela montre que le silicium amorphe a un bien meilleur comportement en cyclage. La même équipe a réalisé des mesures par spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS) afin de doser le lithium et le silicium des électrodes entièrement lithiées [***115***]. Les analyses élémentaires ont confirmé l'insertion de 4,3 atomes de Li / at. Si après la première décharge, ce qui correspondrait presque à la phase $Li_{22}Si_5$. Cependant, une très importante perte de capacité se produit entre le 1^{er} et le $2^{ème}$ cycle, que les auteurs attribuent à la décomposition de l'électrolyte (formation d'une couche de passivation). Lors de l'analyse chimique, il est fort probable qu'une partie des 4,3 at. Li / at. Si soit en fait simplement présente à l'interface et non insérée dans le silicium.

Moon et al. se sont penchés sur l'effet de la température de dépôt de films amorphes de silicium (200 nm d'épaisseur) [***108***] élaborés par pulvérisation cathodique RF sur des feuilles de cuivre puis recuits à des températures de 100, 200, 300, 400°C. Ils ont obtenu un optimum pour le traitement à 200°C qui permet de stabiliser la capacité à 3000 mAh/g sur environ 80 cycles. Ensuite, les performances chutent pour arriver à une capacité de décharge de 1200 mAh/g au bout de 200 cycles. Les auteurs justifient la stabilisation de capacité grâce au recuit qui améliore l'adhérence du film sur le collecteur de courant en cuivre par interdiffusion Si/Cu et minimise les contraintes du film.

Une technique permettant de compenser l'expansion volumique consiste à réaliser un empilement multicouches de matériau actif et d'un matériau inactif électrochimiquement plus ductile que Si. Ce dernier est capable de compenser les variations volumiques du silicium et ainsi de limiter la décohésion de l'électrode. Plusieurs éléments ont été proposés pour remplir ce rôle. Kim et al. [***116***] sont parvenus à des capacités parfaitement stables sur plus de 100 cycles avec des multicouches Ti/(Si/Fe)(3)/Si/Fe ayant des épaisseurs de fer de 40 nm et de silicium de 100 nm. Ils ont pu obtenir une capacité constante de l'ordre de 150 $\mu Ah/cm^2.\mu m$ avec un substrat en nickel. Ils ont montré que la force d'adhérence dépendait des interactions

chimiques dues à l'interdiffusion à l'interface substrat/ électrode durant le dépôt des films minces et le traitement thermique. Pour améliorer les affinités chimiques des éléments de l'interface, l'utilisation de substrat en Ni plutôt qu'en Cu et l'ajout d'une couche d'accroche en titane de 15 nm, combiné à un recuit à faible température (entre 150 et 300°C), se sont avérés bénéfiques. L'empilement recuit Ti/Si/Fe/Si/Fe/Si/Fe, avec des couches de silicium de 200 nm d'épaisseur et de fer de 10 nm d'épaisseur, a permis de stabiliser la capacité de décharge à environ 700 µAh/cm^2.µm sur 50 cycles avec une perte de capacité irréversible de seulement 12%. Les meilleurs performances en cyclabilité ont été obtenues avec un multicouches Ti/(Si/Fe)(7)/Si/Fe d'une épaisseur totale de 170 nm (avec des épaisseurs respectives de Fe et de Si de 10 nm et 13 nm). Après 200 cycles, cet empilement conservait une capacité de décharge de 450 µAh/cm^2.µm, malgré une irréversibilité entre les deux premiers cycles de 30 %.

Park et al. [***121***] ont étudié des multicouches silicium/molybdène et l'influence de l'épaisseur de la couche de matériau inactif. Les multicouches Cu/Si/Mo/…./Si/Mo avec quinze périodes de Si/Mo montraient une capacité stable sur 100 cycles entre 0,01 et 1V vs. Li. Ces dépôts réalisés avec des couches de 3 nm et 10 nm de molybdène (soit des ratios atomiques Si/Mo respectifs de 6,2/1 et 2,0/1) conduisent à des capacités constantes de 2700 et 2300 mAh/g respectivement. Pour la même quantité de silicium, la capacité d'un film amorphe chutait dès le 30ème cycle pour atteindre les 800 mAh/g après 100 cycles. L'ajout de Mo n'augmente pas la première perte de capacité irréversible qui est proche de 14% pour les trois échantillons, mais accroît considérablement la tenue en cyclage.

D'autres auteurs [***122***] ont travaillé sur le même type d'empilement avec de l'argent à la place du fer. L'argent n'est pas inactif électrochimiquement. En effet, le lithium peut s'insérer et former un alliage $Li_{3,3}Ag$ ayant une capacité théorique de 820 mAh/g [***123***]. Un optimum a été trouvé pour un empilement Si/Ag/ Si/Ag/ Si/Ag/Si avec des épaisseurs de couches de 35 nm pour Si et 5 nm pour Ag. Cette électrode a permis d'obtenir des capacités de décharge respectives de 300 et 230 µAh/cm^2.µm au cours des cycles 1 et 25. Il n'est pas fourni de données pour un nombre supérieur de cycles afin d'apprécier le véritable gain en cyclabilité qu'apporterait une électrode multicouches de ce type.

II- C- 3. b. 2) Les composés à base de silicium

Afin de remédier aux problèmes engendrés par le silicium élémentaire, les chercheurs se sont penchés sur l'ajout d'éléments d'alliages au silicium. Plusieurs composés du type Si_xM_y (avec M = Ni, Fe, Co, Mg, etc.) ont été étudiés et leurs performances sont regroupées dans le Tableau II-2. Ces matériaux ont été testés à partir d'électrodes composites à base de poudres et de divers liants. Nous avons donc indiqué leur mode d'élaboration. Mais il faut garder à l'esprit que la plupart de ces composés peuvent être synthétisés en couche mince avec des

méthodes compatibles avec les contraintes de la microélectronique (ex : PVD, copulvérisation, etc.). Ce tableau permet de discerner du lot les matériaux les plus prometteurs.

Matériau d'électrode	Capacité de décharge initiale (mAh/g)	Capacité de décharge après x cycles (mAh/g)	Méthode de synthèse	Références
Mg_2Si	1370	100 ($10^{ème}$ cycle)	Poudre commerciale (80 % mass.) + carbone (20% mass.)	[***124***]
NiSi	1180	750 ($25^{ème}$ cycle)	Mécano synthèse	[***125***]
$NiSi_2$	198	Pas de données	Mécano synthèse	[***126***]
FeSi	1100 (3 cycles)	320 ($25^{ème}$ cycle)	Mécano synthèse	[***125***]
$FeSi_2$	60	Pas de données	Mécano synthèse	[***126***]
$CoSi_2$	58	Pas de données	Mécano synthèse	[***126***]
$CaSi_2$	320	Pas de données	Mécano synthèse	[***126***]
SiB_3	443	Pas de données	Poudre commerciale	[***126***]
SiO	669	Pas de données	Poudre commerciale	[***126***]
$MoSi_2$	664	Pas de données	Poudre commerciale	[***127***]
ZnSi	200	180 ($2^{ème}$ cycle)	Poudres recuites à 820°C sous Ar	[***128***]
$CrSi_2$	837	Pas de données	Poudres recuites à 360°C sous Ar	[***129***]
$Si_{3-x}Fe_xN_4$	470	210 ($50^{ème}$ cycle)	Mécano synthèse + recuit 800°C sous N_2	[***130***]
$Si_{1-x}Sn_x$ (x ≈0,02)	2800 (x =0.05)	2300 ($10^{ème}$ cycle)	Pulvérisation	[***131***,***132***]

Tableau II-2 : Capacité spécifique de quelques matériaux à base de silicium comme électrode négative

Au vu du Tableau II-2, les matériaux Mg_2Si, NiSi, FeSi sont intéressants car ils possèdent une capacité initiale supérieure à 1000 mAh/g. Cependant, leurs capacités irréversibles semblent importantes et les données en cyclage portent sur un nombre de cycles insuffisants pour juger de leur comportement réel. Les autres matériaux possèdent des capacités initiales relativement basses et aucune donnée sur leur tenue en cyclage n'est fournie pour juger de leur comportement et pour être qualifiés de matériau « prometteur ».

Certains chercheurs ont choisi de s'intéresser à des composites Si/carbone, Si/TiB_2 ou Si/TiN. L'élaboration des électrodes composites Si/C [***133***,***134***] se fait par broyage mais les capacités passent de 3000 mAh/g à 1300 mAh/g en seulement 22 cycles pour la meilleure nuance à cause du piégeage irréversible de Li par le carbone. Des nanocomposites de Si/TiN ont été élaborés par des méthodes de broyage mécanique [***135***] et par dépôt laser pulsé (PLD) [***136***]. La première méthode conduit à des capacités réversibles faibles de 300 mAh/g au bout

de 20 cycles alors que le film par PLD permet d'atteindre une capacité initiale de 1800 mAh/g et de 1100 mAh/g après 40 cycles. Une comparaison avec du silicium déposé selon la même méthode (PLD) a été effectuée. Il s'avère qu'un gain en cyclabilité non négligeable s'est ressenti avec l'addition de TiN ; le silicium seul ne produit que 600 mAh/g après 40 cycles. Les auteurs expliquent cette amélioration de cyclabilité par l'aptitude de la matrice inactive de TiN à compenser les variations de volume du silicium, mais aucune donnée sur un plus grand nombre de cycles n'a été fournie.

En ce qui concerne les composés à base de silicium en couche mince, l'alliage étain-silicium $Si_{1-x}Sn_x$ avec un fort taux de silicium ($x \approx 0,02$) est le plus attrayant avec 2800 mAh/g au premier cycle [***132***]. Cependant, plus la teneur en étain augmente ($0,05 < x < 0,45$), plus la capacité initiale diminue et plus le pourcentage de perte de capacité irréversible se fait important. Cette chute peut atteindre des valeurs supérieures à 60% sur seulement 10 cycles pour certaines nuances ($x = 0,27$ ou $0,41$). Aucune donnée en cyclage longue durée n'est fournie, mais en se basant sur la forte expansion volumique causée par l'incorporation de Li dans Si ou dans Sn [***94***], il y a fort à craindre que la cyclabilité de ce type d'alliage soit également mauvaise.

Récemment, des chercheurs se sont penchés sur l'étude de systèmes ternaires à base de silicium. En particulier, $Si_{3-x}Fe_xN_4$ [***137***] peut fournir jusqu'à 470 mAh/g lors de la première décharge, mais la capacité décroît rapidement pour atteindre seulement 210 mAh/g après 50 cycles.

Des travaux sur l'alliage $Si_{0,7}V_{0,3}$ [***17***] ont abouti à des valeurs initiales impressionnantes d'environ 1700 $\mu Ah/cm^2.\mu m$ en électrolyte liquide. Ce composé possède une très forte irréversibilité de 55% dès le 2ème cycle, conduisant à une capacité de décharge réversible de 800 $\mu Ah/cm^2.\mu m$. L'utilisation de cette électrode est difficilement envisageable dans un fonctionnement avec une électrode positive servant de source de lithium. Un tel système demanderait de pouvoir incorporer deux fois plus de lithium que la quantité réellement nécessaire à son fonctionnement.

Ces films minces de Si/V, élaborés par co-pulvérisation RF, ont également été testés sous un courant de 10 µA dans des empilements tout solide : 15 nm $Si_{0,7}V_{0,3}$/ 1,2 µm $Li_{31,9}Si_{0,28}PO_{1,1}N$/ 170 nm $LiCoO_2$ [***17***]. Le système cyclé entre 2 et 3,9 V/Li présente une capacité de décharge d'environ 50 $\mu Ah/cm^2.\mu m$ sur 1500 cycles. Sa capacité initiale est de 60 $\mu Ah/cm^2.\mu m$ et une perte de capacité sensible a lieu lors des 100 premiers cycles. Ensuite elle tend à se stabiliser à 0,006% de diminution par cycle. Afin d'étudier l'influence de la profondeur de charge, l'accumulateur a été chargé jusqu'à 4,2 V/Li pendant 5 cycles avant de revenir à 3,9 V/Li. Il en résulte tout d'abord un accroissement de capacité (de 52 à 90 $\mu Ah/cm^2.\mu m$) et un effondrement de la tenue en cyclage : au cours de ces 5 cycles, la capacité

a chuté de 5 %/cycle pour atteindre les 68 µAh/cm^2.µm. Une fois revenue à 3,9 V/Li, la capacité n'était plus que de 42 µAh/cm^2.µm (au lieu de 52 µAh/cm^2.µm). Les auteurs supposent que cette perte de capacité durant l'augmentation de la plage de potentiel est à attribuer à une sur-extraction du lithium de l'électrode en $LiCoO_2$ engendrant une instabilité structurale.

II- C- 3. b. 3) Le germanium

Comme nous l'avons brièvement exposé au début de paragraphe, l'intérêt principal du germanium est de présenter un coefficient de diffusion des ions lithium supérieur à celui du silicium. Fuller et Severiens ont pu estimer les valeurs de ces coefficients en fonction de la température dans ces deux semi-conducteurs [***138***]. Les coefficients de diffusion du lithium ont été mesurés entre 887 et 360°C pour le silicium et entre 600 et 150°C pour le germanium. En se basant sur leurs résultats empiriques (et la relation d'Einstein entre les constantes de diffusion et la mobilité), ils ont obtenu les équations suivantes :

$$D_{Li+(Ge)} = 25.10^{-4} \exp\left(-\frac{11800}{R.T}\right) \quad pour\ Ge \qquad (15)$$

$$D_{Li+(Si)} = 23.10^{-4} \exp\left(-\frac{15400}{R.T}\right) \quad pour\ Si \qquad (16)$$

où D_{Li+} : coefficient de diffusion du lithium (cm^2.s^{-1})

T : température (K)

R : constante des gaz parfaits (= 8,3144 J.mol^{-1}.K^{-1} = 1,9872 cal.mol^{-1}.K^{-1})

11800 et 15400 sont les énergies d'activation respectives de Ge et Si (cal.mol^{-1})

A 360 °C (653 K), les coefficients mesurés étaient de 2,14.10^{-7} cm^2/s pour Ge et 1,47.10^{-8} cm^2/s pour Si. A cette température, la diffusion de Li^+ est donc supérieure d'un facteur 15 dans le germanium que dans le silicium.

A partir des équations (15) et (16) à 293 K, le germanium aurait un coefficient de diffusion estimé proche de 3,95.10^{-12} cm^2.s^{-1}, soit 500 fois supérieur à celui du silicium (7,50.10^{-15} cm^2.s^{-1}). Bien que ces valeurs ne doivent pas être considérées comme purement exactes, elles nous donnent une idée de l'écart entre les conductivités ioniques du silicium et du germanium à T_{amb}. Le gain de deux ordres de grandeur sur les coefficients de diffusion permettrait d'atteindre des régimes de charge/ décharge plus élevés avec du germanium qu'avec du silicium. Certes, cela ne compensera pas la différence de capacité théorique massique entre les deux matériaux qui, rappelons le, est à l'avantage du système Li-Si (avec 50 à 60 % de capacité en plus), mais le poids de matériau actif n'étant pas un critère discriminant dans le cas d'électrode en couche mince, un meilleur comportement pour des densités de courant supérieures serait un atout indéniable pour le système Ge-Li.

A titre comparatif, le coefficient de diffusion du lithium mesuré dans les films de LiAl (6.10^{-12} cm^{-2}/s à 293 K) est proche de celui estimé dans le germanium, mais il est inférieur d'au moins deux ordres de grandeur à ceux reportés par Huggins pour certains alliages de lithium [***90***]. On peut citer comme exemple des coefficients compris entre 2.10^{-9} et 5.10^{-10} $cm^2.s^{-1}$ pour LiZn et LiCd et entre 1.10^{-7} et 1.10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ pour Li_xSn [***58***].

A l'heure actuelle, peu d'études portent sur le germanium en tant que matériau d'insertion du lithium. Mais le système Ge-Li est connu depuis les années 1970 et un grand nombre de phases ont pu être identifiées. Chacune de ces phases peut être caractérisée par un nombre d'atomes de lithium par atome de germanium dont les valeurs sont regroupées dans le Tableau I-3.

Les phases les plus souvent citées dans la littérature sont LiGe, $Li_{11}Ge_6$, Li_9Ge_4, Li_7Ge_2, $Li_{15}Ge_4$ et $Li_{22}Ge_5$. Ces phases sont également indiquées sur le diagramme binaire Ge-Li du Landolt-Börnstein [***140***]. Comme dans le système lithium-silicium, la phase $Li_{22}M_5$ (M= Pb, Si, Sn, Ge) est un cas à part. En effet, Grüttner [***145***] et Nesper [***100***] ont montré que la structure observée différait légèrement, mais de manière significative, de $Li_{22}Ge_5$ reportée en 1964 [***99***]. Selon ces auteurs, la véritable structure serait $Li_{21}Ge_5$. Plus récemment, de nouveaux éléments ont été apportés par Goward et al. [***146***], qui tendraient à reformuler cette phase selon $Li_{(21+3/16)}Ge_5$ qu'ils approximent par la formule $Li_{17}Ge_4$. Ces trois phases $Li_{22}Ge_5$, $Li_{21}Ge_5$ et $Li_{17}Ge_4$ ont des taux de lithium très proches comme le montre le Tableau I-3. Par ailleurs, aucune de ces trois phases n'a pu être formée électrochimiquement à l'heure actuelle.

Formule de l'alliage	**Nombre d'atomes de Li par atome de Ge**	**Références**
Li_7Ge_{12}	0,583	[***100***]
LiGe	1	[***100***,***139***, ***140***]
$Li_{12}Ge_7$	1,714	[***100***]
$Li_{11}Ge_6$	1,833	[***141***,***140***]
Li_9Ge_4	2,25	[***100***,***142***,***140***]
$Li_{14}Ge_6$	2,333	[***100***]
$Li_{13}Ge_4$	3,25	[***100***]
Li_7Ge_2	3,5	[***143***,***140***]
$Li_{15}Ge_4$	3,75	[***100***,***144***, ***140***]
$Li_{21}Ge_5$	4,2	[***145***,***100***]
$Li_{17}Ge_4$	4,25	[***146***]
$Li_{22}Ge_5$	4,4	[***99***, ***140***]

Tableau I-3 : Les différentes phases théoriques du système Li-Ge

Certaines des phases citées dans le tableau I-3, telles que Li_7Ge_{12}, $Li_{12}Ge_7$, $Li_{14}Ge_6$ et $Li_{13}Ge_4$ dont l'existence n'a pas été démontrée empiriquement, n'apparaissent que dans les publications de Nesper. Si on se réfère aux récents travaux de Sangster et Pelton sur le système Ge-Li [***147***] et au diagramme de phases correspondant (cf. Figure I-4), seule Li_7Ge_{12} est représentée parmi les phases citées précédemment. Cependant, les auteurs émettent de forts doutes quant à son existence. Cette phase a été obtenue par refroidissement rapide d'une solution solide de Ge et Li et elle ne semblerait pas se former pour des températures inférieures à 360°C. La confirmation de son existence et sa caractérisation nécessiteraient de nouvelles vérifications.

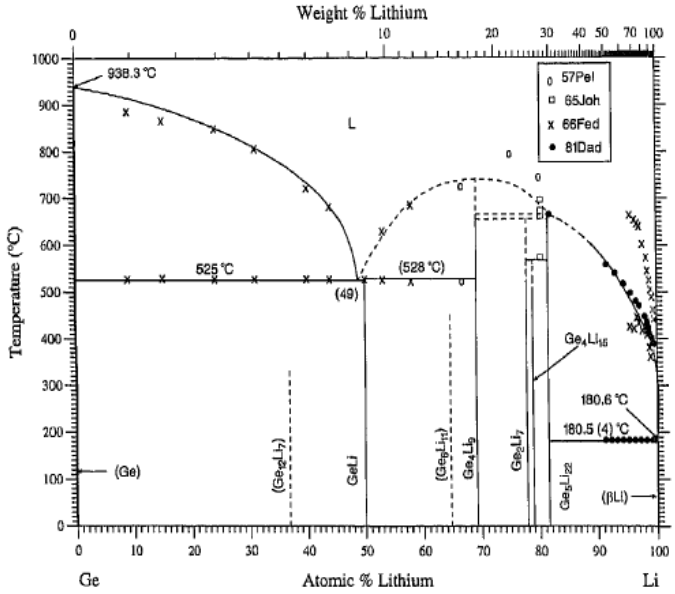


*Figure I-4 : Diagramme de phase du système Ge-Li d'après [**147**]*

Hormis pour la phase la plus riche en lithium ($Li_{22}Ge_5$), il est à noter que les phases LiGe, $Li_{11}Ge_6$, Li_9Ge_4, Li_7Ge_2, $Li_{15}Ge_4$ ont pu être expérimentalement identifiées dans le cas de lithiation électrochimique de films de germanium en électrolyte liquide par Graetz et al. [***148***].

Un brevet [***149***] a été déposé dès le début des années 1980 sur des électrodes Li-Ge, Li-Ge-Si et Li-Ge-Al pour une utilisation dans des accumulateurs lithium-sulfure de métaux, mais peu de travaux ont été menés sur le germanium en tant qu'électrode négative pour des accumulateurs au lithium ou Li-ion. Le silicium semblait plus attractif à cause de sa capacité massique théorique, mais aussi grâce à son coût qui a chuté ces dernières années suite à la forte demande de l'industrie microélectronique. Les premiers résultats électrochimiques sur le germanium datent du début du 21ème siècle [***150***] et ces films ont montré des performances en dessous de la théorie avec une capacité initiale d'environ 1350 mAh/g. Les mesures de tenue en cyclage n'ont pas été faites mais une forte irréversibilité lors de la première charge a été

mise en évidence. Les cellules ont perdu près de 40% de leur capacité initiale, soit 500 mAh/g, entre les deux premiers cycles.

Les performances les plus intéressantes ont été établies par Graetz et al. avec deux types d'électrodes en germanium de 60 et 250 nm d'épaisseur [***148***] : un nanofilm de germanium peu cristallisé et un film d'épaisseur équivalente avec des nanoparticules de Ge de 12 nm de diamètre. Ces deux électrodes présentent des capacités initiales équivalentes de 2400 mAh/g (soit 6,4 at. Li/ at. Ge). Ils présentent tous les deux une très forte capacité irréversible initiale, certainement due à la formation d'une couche de passivation (SEI) avec l'électrolyte ($LiPF_6$ dans EC/DMC 1 :1) et peut être à cause de l'oxydation superficielle du germanium, mais les tenues en cyclage de ces deux électrodes sont totalement différentes (voir Figure I-5). Le film de nanocristaux a une capacité de décharge au second cycle de 1400 mAh/g qui se dégrade de 10 mAh/g par cycle pour arriver à seulement 900 mAh/g (= 2,4 at. Li/ at. Ge) après 50 cycles. Le film peu cristallisé montre une capacité de décharge parfaitement stable à 1700 mAh/g (équivalent à 4,6 at. Li/ at. Ge) pendant 60 cycles, correspondant à un taux de lithium supérieur à celui de la phase la plus riche en lithium, $Li_{22}Ge_5$. A titre comparatif, sont indiquées les capacités pour une électrode avec du germanium massif dont la durée de vie très courte se traduit par une perte de capacité presque totale après sept cycles.

Ces expériences vont dans le même sens que pour le silicium, c'est-à-dire que le germanium peu cristallisé présente de meilleures performances que le germanium nanocristallisé.

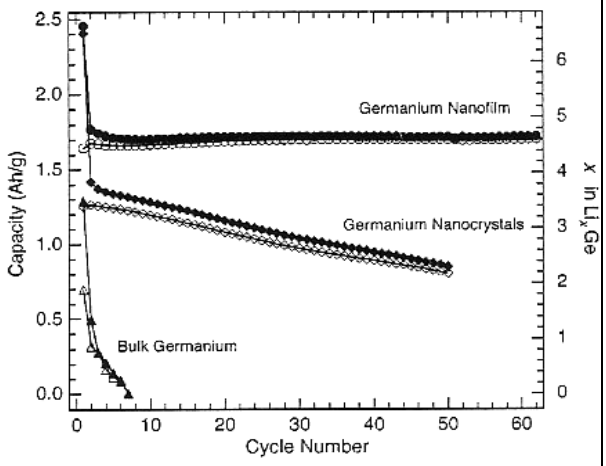


*Figure I-5 : Données en cyclage de films de germanium d'après [**148**] (les marqueurs pleins et vides représentent respectivement les capacités de décharge et de charge)*

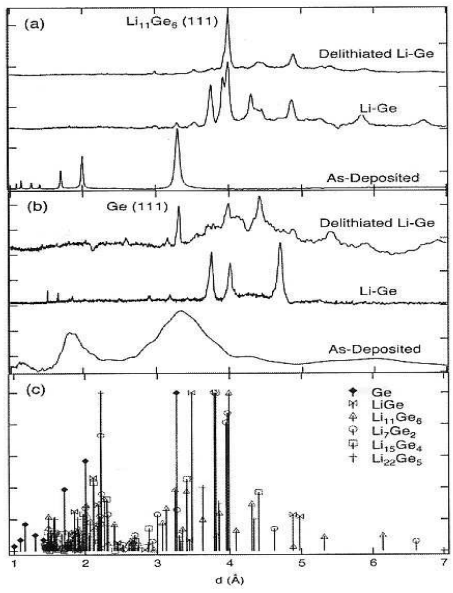


Figure I-6 : Diagrammes DRX-IR des films a) de nanoparticules et b) peu cristallisé : après dépôt, après lithiation et délithiation. c) Position des pics de diffraction du germanium et des phases Li-Ge

Graetz a également conduit des expériences de diffraction RX *ex situ* sur ces électrodes pour déterminer la nature des phases Ge-Li (voir Figure I-6). Il en ressort que les films nanocristallisés et peu cristallisés demeurent ou deviennent cristallisés lors de leur première lithiation. Les phases les plus évidentes dans le matériau lithié sont LiGe, Li_7Ge_2 et $Li_{15}Ge_4$. D'autres phases pourraient être présentes en quantité plus réduite mais n'ont pu pas être observées comme : $Li_{11}Ge_6$, Li_9Ge_4 et $Li_{22}Ge_5$. Des contributions très larges suggèrent que d'autres composés quasi-amorphes pourraient être présents dans le matériau. Les deux types de films délithiés électrochimiquement semblent être composés en partie par la phase cristallisée $Li_{11}Ge_6$, ce qui laisse penser que tout le lithium n'a pas été extrait. Le pic (111) du Ge (à d = 0,327 nm) apparaît sur le diffractogramme correspondant au germanium faiblement cristallisé et entièrement délithié. Cela laisse suggérer que la lithiation/délithiation d'un germanium mal cristallisé peut conduire à une recristallisation.

II- C- 3. b. 4) Les composés à base de germanium

Même si peu de recherches ont été effectuées sur du germanium pur en tant que matériau d'insertion du lithium, des composés à base de germanium ont été testés comme électrode négative en électrolyte liquide. Pour réaliser les tests électrochimiques, un conducteur électronique (carbone ou graphite) et des liants ont été ajoutés à ces composés pour réaliser les électrodes composites.

Le composé Ge_2Fe a permis d'atteindre des valeurs de 700 mAh/g lors de la première décharge [***150***]. Une partie de cette capacité est à attribuer à la présence de carbone (10% massique) dans les électrodes composites. Il est alors assez difficile d'estimer les performances propres au matériau. De plus, sur les cycles 2 et 3, la capacité perd respectivement 125 puis 50 mAh/g pour atteindre des valeurs de 575 et 525 mAh/g.

L'alliage Li_2ZnGe, synthétisé par recuit à haute température du mélange de poudres [***128***] a une capacité spécifique théorique de 370 mAh/g (pour la phase Li_3ZnGe). Le coefficient de diffusion de Li mesuré est compris entre 10^{-8} et 10^{-9} cm²/s. Cet alliage n'a montré une capacité de décharge maximale que de 220 mAh/g avant qu'elle ne commence à se dégrader.

Le nitrure de germanium Ge_3N_4 [***151***] a également été envisagé comme matériau d'anode. Ce matériau présente une capacité stable de 500 mAh/g sur 80 cycles, mais une très forte irréversibilité (1100 mAh/g de capacité initiale) le rend beaucoup moins intéressant du fait qu'une majorité du lithium reste piégé lors de la première décharge et oblige à prévoir une quantité de lithium excédentaire dans le système.

L'oxyde de germanium [***152***] présente une capacité massique impressionnante de l'ordre de 2300 mAh/g lors de la première décharge. Cependant la formation de Li_2O, suivie des réactions d'insertion et de désinsertion (entre 0,35V et 0,05V) entraînant d'énormes variations de volume de l'électrode, finit par diminuer de 90% la capacité au bout de la $10^{ème}$ décharge. La capacité de l'oxyde de germanium atteint respectivement 740, 460 et seulement 225 mAh/g après les cycles 2, 5 et 10.

Conclusion

Malgré le nombre important de matériaux d'électrode négative reporté dans la littérature, assez peu d'entre eux permettent de répondre aux critères exigés par une utilisation en tant qu'électrode pour microaccumulateur sur circuit intégré. En effet, ces matériaux doivent pouvoir supporter une augmentation locale de température suite au procédé de connectique Solder-Reflow. De plus, leur élaboration ne doit pas entraîner de détérioration des microcomposants associés (T < 350°C) et doit se faire par des procédés compatibles avec la microélectronique. Suite à cette première sélection, les oxydes des éléments de transitions et les éléments s'alliant avec le lithium nous ont semblé être les candidats les plus prometteurs.

Les performances électrochimiques les plus encourageantes proviennent des matériaux pouvant former des alliages avec le lithium. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des électrodes en silicium et en germanium.

Les capacités expérimentales les plus élevées ont été atteintes avec des films minces en silicium dopés N [***119***] qui présentent, en plus d'une capacité massique très élevée, une tenue en cyclage acceptable. Il ressort de cet état de l'art sur le silicium et le germanium que, les matériaux amorphes dénotent un meilleur comportement en cyclage que les films nanocristallisés [***120,148***]. Il semblerait donc que le choix d'un matériau amorphe soit plus judicieux que celui du même matériau d'électrode cristallisé.

Le germanium a retenu notre attention suite à une capacité théorique élevée mais principalement grâce à son coefficient de diffusion du lithium supérieur à celui du silicium. On peut alors supposer un meilleur comportement pour des densités de courant importantes. Au même titre que pour le silicium, sa forte expansion volumique lors de l'insertion du Li laisse présager d'une cyclabilité médiocre. Ces phénomènes de dilatations volumiques sont assez problématiques pour ce genre de matériaux. Outre une structure faiblement cristallisée et une fine épaisseur d'électrode, cette étude bibliographique a mis en évidence plusieurs points permettant qu'améliorer les performances des éléments formant des alliages avec le lithium comme :

- l'augmentation de la conductivité électronique des couches,
- l'amélioration de la surface de contact entre l'électrode et le substrat,
- la réalisation de multicouches avec un matériau inactif électrochimiquement pour compenser les variations volumiques,
- l'ajout d'un élément ductile dans les films minces afin de former un composé se comportant mieux face aux variations volumiques,

- l'augmentation de l'adhérence de l'électrode sur le substrat en améliorant les affinités chimiques ente les éléments de l'interface par :
  - une couche d'accroche,
  - la modification de la nature chimique du substrat,
  - des recuits pour faciliter l'interdiffusion entre les éléments constitutifs de l'interface électrode/substrat.

Il ressort de cet état de l'art que très peu études ont été effectuées sur le germanium en tant qu'électrode négative pour des accumulateurs Li - ion. De même, aucun empilement tout solide avec du germanium, dont les résultats ont été reportés dans la littérature, n'a encore été réalisé à l'heure actuelle. L'objectif de ce travail est donc de valider le remplacement du lithium métallique par une électrode négative en germanium utilisable dans des microaccumulateurs tout solide pour des applications liées à la microélectronique.

Bibliographie du chapitre I

[*1*] S.D. Jones, J.R. Akridge, **A thin film solid state microbattery,** Solid State Ionics, Vol. 53-56, Part 1, p.628 (1992)

[*2*] J.B. Bates, G.R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck and Xiaohua Yu, **Rechargeable thin-film lithium batteries,** Solid State Ionics, Vol. 70-71, Part 1, p.619 (1994)

[*3*] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, **Cinétique électrochimique**, p.9, Ed. Hermann, Paris (1996)

[*4*] M Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak, **Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries**, Adv. Materials 10, p. 725, 1998

[*5*] J.B. Bates, **Rechargeable lithium battery for use in applications requiring a low to high power output**, U.S. Patent : US5612152 (1997)

[*6*] J.B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C.D. Evans, **Thin-film lithium and lithium-ion batteries,** Solid State Ionics 135, p.33 (2000)

[*7*] J.B. Bates, N.J. Dudney,G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, **Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries,** J. Power Source 43-44, p. 103 (1993)

[*8*] J.B. Bates, N.J. Dudney, **Method of making an electrolyte for an electrochemical cell**, United State Patent US5512147 (1996)

[*9*] T. Minami, **Fast ion conducting glasses**, J. Non Crytal. Solids 73, p.273 (1985)

[*10*] M.Mentier, A. Levasseur, P. Hagenmuller, **Electrochemical Properties of B_2S_3-Li_2S-LiI Vitreous Electrolytes**, J. Electrochem. Soc. 131, p.1971 (1983)

[*11*] P. Fragnaud, D.M. Schleiich, **Thin film components for solid state lithium batteries**, Sensors and Actuators A 51, p.21 (1995)

[*12*] T. Brousse, P. Fragnaud, R. Marchand, D.M. Schleich, O. Bohnke, K. West, **All solid state lithium-ion cells**, J. Power Source 68, p. 412 (1997)

[*13*] J. Fu, **Lithium ion conductive glass-ceramics**, US Patent US5702995 (1997)

[*14*] W.C. West, J.F. Whitacre, J.R. Lim, **Chemical stability enhancement of lithium conducting solid electrolyte plates using sputtered LiPON thin films,** J. Power source 126, p.134 (2004)

[*15*] P. Birke, W. F. Chu, W. Weppner, **Materials for lithium thin-film batteries for application in silicon technology**, Solid State Ionics 93, p.1 (1997)

[*16*] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudo, **Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell,** Solid State Ionics 9-10 p.1445 (1983) COMM

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

[*18*] 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. 168, p.140 (2002)

[*19*] N. Ohta, K. Takada, M. Osada, L. Zhang, T. Sasaki, M. Watanabe, **Solid electrolyte, *thio*-LISICON, thin film prepared by pulsed laser deposition**, J. Power source 146, p.707 (2005)

[*20*] K.H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, H. -J. Sohn, **Thin film lithium ion conducting LiBSO solid electrolyte ,** Solid State Ionics 160, p.51 (2003)

[*21*] K.I. Chung, W.S. Kim, Y.K. Choi, **Lithium phosphorous oxynitride as a passive layer for anode in lithium secondary batteries**, J. Electroanal. Chem. 566, p.263 (2004)

[*22*] K. Chung, J.G. Park, W.S. Kim, Y.E. Sung, Y.K. Choi, **Suppressive effect of lithium phosphorous oxynitride at carbon anode on solvent decomposition in liquid electrolyte**, J. Power Sources 112, p.626 (2002)

[*23*] F. Kirino, Y. Ito, K. Miyauchi, T. Kudo, **V_2O_5-Wo_3**, Nippon Kagaku Kaishi 3, p.445 (1986)

[*24*] C. Julien, I. Samaras, M. Tsakiri, P. Dzwonkowski, M. Balkanski, **Lithium insertion in In-Se films and applications in microbatteries,** Mat. Sci. Eng. B3, p.25 (1989)

[*25*] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur**, New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries,** Mat. Sci. Eng. B3, p.19 (1989)

[*26*] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Jun, S.A. Hackney, **Preferred orientation of polycrystalline $LiCoO_2$ films,** J. Electrochem. Soc. 147 (1), p.59 (2000)

[*27*] J.B. Bates, D. Lubben, N.J. Dudney, F.X. Hart, **5 volts plateau in $LiMn_2O_4$ thin films**, J. Electrochem. Soc. 142, p. L149 (1995)

[*28*] B. J. Neudecker, R.A. Zuhr, B.S. Kwak, J.B. Bates, J.D. Robertson, **Lithium manganese nickel oxides $Li_x(Mn_yNi_{1-y})_{2-x}O_2$: I. Synthesis and characterization of thin films and bulk phases**, J. Electrochem. Soc. 145, p. 4148 (1998)

[*29*] B. J. Neudecker, R.A. Zuhr, J.D. Robertson, J.B. Bates, **Lithium manganese nickel oxides $Li_x(Mn_yNi_{1-y})_{2-x}O_2$: II. Electrochemical studies on thin-film batteries**, J. Electrochem. Soc. 145, p. 4160 (1998)

[*30*] H.K. Kim , T.Y. Seong, Y.S. Yoon, **Characteristics of rapid-thermal-annealed $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ cathode films for all-solid-state rechargeable thin film microbatteries**, Thin Solid Films 447-448, p.619 (2004)

[*31*] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C. Luck, J.D. Robertson, **Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries**, J. Power Source 43-44, p. 103 (1993)

[*32*] C. Navone, J.P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot, **Electrochemical and structural properties of V_2O_5 thin films prepared by DC sputtering,** J. Power Sources 146, p.327 (2005)

[*33*] C. Navone, **Elaboration et étude des propriétés électrochimiques des couches minces de pentoxyde de vanadium pour électrode positive de micro-accumlateur au lithium tout solide**, Thèse, Paris XII (2005)

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

[*35*] C.N. Polo da Fonseca, J. Davalos, M. Kleinke, M.C. A. Fantini, A. Gorenstein**, Studies of $LiCoO_x$ thin film cathodes produced by r.f. sputtering**, J. Power Sources 81-82, p.575 (1999)

[*36*] B.J. Neudecker, N.J. Dudney, J. B. Bates, **Lithium-free thin-film battery with *In-Situ* plated Li anode,** J. Electrochem. Soc. 147 (2), p.517 (2000)

[*37*] B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, J. B. Bates, **Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySiTON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics**, J. Power Sources 81-82, p.27 (1999)

[*38*] B.J. Neudecker, N.J. Dudney, J.B. Bates, **Battery with an in-situ activation plated lithium anode**, World Patent, WO0060689 (2000)

[*39*] T.D. Tran, J. H. Feikert, X. Song, K. Kinoshita**, Commercial carbonaceous materials as lithium Intercalation anodes,** J. Electrochem. Soc. 142, p. 3297 (1995)

[*40*] S. Flandrois and B. Simon, **Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries**, Carbon 37 (2), p. 165 (1999)

[*41*] T. Zheng, Q. Zhong, J. R. Dahn, **High-Capacity carbons prepared from phenolic resin for anodes of lithium-ion batteries**, J. Electrochem. Soc. 142, p. L211 (1995)

[*42*] G. Sandi, R.E. Winans, K.A. Carrado, **New carbon electrodes for secondary lithium batteries,** J. Electrochem. Soc. 143, p. L95-L98 (1996)

[*43*] J. S. Xue, J. R. Dahn, **Dramatic Effect of Oxidation on Lithium Insertion in Carbons Made from Epoxy Resins**, J. Electrochem. Soc. 142, p. 3668 (1995)

[*44*] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, **Zero-strain insertion material of $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ for rechargeable lithium cells**, J. Electrochem. Soc. 142, p. 1431 (1995)

[*45*] Y.H. Rho, K.Kanamura, M.Fujisaki, J. Hamagami, S.Suda, T. Umegaki, **Preparation of $Li_4Ti_5O_{12}$ and $LiCoO_2$ thin film electrodes from precursors obtained by sol–gel method,** Solid State Ionics 151, p.151 (2002)

[*46*] D. Guyomard, C. Sigala, A. Le Gal La Salle,Y. Piffard, **New amorphous oxides as high capacity negative electrodes for lithium batteries: the Li_xMVO_4 (M = Ni, Co, Cd, Zn; 1 <x≤8) series**, J. Power Sources 68, pp.692 (1997)

[*47*] S.C. Lee, H.Y. Lee,T.S. Ha, H.-K. Baik ,S.-M. Lee, **Amorphous lithium nickel vanadate thin-film anodes for rechargeable lithium,** Electrochem.Solid- State Lett.5, Issue 6, A138 (2002)

[*48*] V. Reddy, C. Wannek, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, **$LiNiVO_4$–promising thin films for use as anode material in microbatteries**, J. Power Sources 119-121, p. 101 (2003)

[*49*] T. Kubota, Y. Yodota, **Secondary Battery**, Japan patent : JP5114420 (1993)

[*50*] Y. Yodota, M. Mishima, Y. Miyiaki, T. Kubota, **Secondary battery**, European patent : EP651450 A1 (1994)

[*51*] Y. Yodota, M. Mishima, Y. Miyiaki, T. Kubota, T. Miyasaka, **Nonaqueous secondary battery,** U.S. patent : US5618640 (1997)

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

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

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

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

[*56*] C.J. Wen, R.A. Huggins, **Thermodynamic study of the lithium-tin system**, J. Electrochem. Soc. 128, p. 1181 (1981)

[*57*] B.A. Boukamp, G.C. Lesh, R.A. Huggins, **All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix**, J. Electrochem. Soc. 128, p. 725 (1981)

[*58*] A. Anani, S. Crouch-Backer, R.A. Huggins, **Kinetic and thermodynamic parameters of several binary lithium alloy negative electrode materials at ambient temperature**, J. Electrochem. Soc. 134, p. 3098 (1987)

[*59*] I.A. Courtney, J.R. Dahn, **Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO_2 and Sn_2BPO_6 Glass**, J. Electrochem. Soc. 144, , p. 2943 (1997)

[*60*] O. Crosnier, T. Brousse, X. Devaux, P. Fragnaud, D.M. Schleich, **New anode system for lithium ion cells**, J. Power Sources 94, p.169 (2001)

[*61*] K. Wan, S.F.Y. Li, Z. Gao, K.S. Siow, **Tin based oxide anode for lithium-ion batteries with low irreversible capacity**, J. Power Sources 75, p.9 (1998)

[*62*] I.A. Courtney, W.R. McKinnon, J.R. Dahn, **On the aggregation of tin in SnO composite glasses caused by the reversible reaction with lithium**, J. Electrochem. Soc. 146, p. 59 (1999)

[*63*] J.Y. Kim, D.E. King, P.N. Kumta, G.E. Blomgren, **Chemical synthesis of tin oxide-based materials for Li-ion battery anodes**, J. Electrochem. Soc. 147, p. 4411 (2000)

[*64*] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D.M. Schleich, **Thin-Film Crystalline SnO_2-Lithium Electrodes**, J. Electrochem. Soc. 145, p. 1 (1998)

[*65*] S.C. Nam, Y.S. Yoon, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Chum, K.S. Yun, **Enhancement of thin film tin oxide negative electrodes for lithium batteries**, Electrochem. Comm. 3, p.6 (2001)

[*66*] Y.N. Nuli, S.L. Zhao, Q.Z. Qin, **Nanocrystalline tin oxides and nickel oxide films anode for Li-ion battereies**, J. Power Sources 114, p.113 (2003)

[*67*] M. Mohamedi, S.J. Lee, D. Takahashi, M. Nishizawa, T. Itoh, **Amorphous tin oxide films: preparation and characterization as an anode active material for lithium ion batteries**, Electrochim. Acta 46, p.1161 (2001)

[*68*] J. Santos-Pena, T. Brousse, L. Sanchez, J.Morales, D.M. Schleich, **Antimony doping effect on the electrochemical behaviour of SnO_2 thin film electrodes**, J. Power Sources 97-98, p.232 (2001)

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

[*70*] S.H. Choi, J.S. Kim, Y.S. Yoon, **Fabrication and characterization of SnO_2-RuO_2 composite anode thin film for lithium ion batteries**, Electrochim. Acta 50, p.547 (2004)

[*71*] H.K. Kim, S.H. Choi, Y.S. Yoon, S.Y. Chang, Y.W. Ok, T.Y. Seong, **Characteristics of RuO_2-SnO_2 nanocrystalline-embedded amorphous electrode for thin film microsupercapacitors**, Thin Solid Films 475, p. 54 (2005)

[*72*] Y.A. Jeon, K.S. No, S.H. Choi, J.P. Ahn, Y.S. Yoon, **Preparation and electrochemical characterization of size-controlled SnO_2-RuO_2 composite powder for monolithic hybrid batteries**, Electrochim. Acta 50, p.907 (2004)

[*73*] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, **Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batterie**s, Nature 407, p.496 (2000)

[*74*] Y.Wang, Z.W. Fu, Q.Z. Qin, **A nanocrystalline Co_3O_4 thin film electrode for Li-ion batteries**, Thin Solid Films 441, p.19 (2003)

[*75*] S.A. Needham, G.X. Wang, H.K. Liu, **Synthesis and electrochemical performance of Co_3O_4 and Co_3O_4 –C one dimensional nanostructure,** Proc. of International Meeting on Lithium Batteries, Abst. 287, Bordeaux, France (2006)

[*76*] Z.W. Fu, Y.Wang, Y. Zhang, Q.Z. Qin, **Electrochemical reaction of nanocrystalline Co_3O_4 thin film with lithium**, Solid State Ionic 170, p. 105 (2004)

[*77*] V. Pralong, J.B. Leriche, B. Beaudoin, E. Naudin , M. Morcrette, J.M. Tarascon, **Electrochemical study of nanometer Co_3O_4, Co, $CoSb_3$ and Sb thin films toward lithium,** Solid State Ionics 166, p.295 (2004)

[*78*] Y.M. Kang, M.S. Song, J.H. Kim, H.S. Kim, M.S. Park, J.Y. Lee, H.K. Liu, S.X. Dou, **A study of the charge-discharge mechanism of Co_3O_4 as an anode for the Li-ion secondary battery,** Electrochem. Acta 50, p.3667 (2005)

[*79*] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, **Searching for new anode materials for the Li-ion technology: time to deviate from the usual path** , J. Power Sources 97-98, p.235 (2001)

[*80*] C.L. Liao, Y.H. Lee, S.T. Chang, K.Z. Fung, **Structural characterization and electrochemical properties of RF-sputtered nanocrystalline Co_3O_4 thin-film anode**, J. Power Sources, accepted in press, p. xx (2005)

[*81*] I.J. Davidson, J.E. Greedan, **Neutron and X-ray powder diffraction study of Li_xRuO_2 and Li_xIrO_2 : The crystal structure $Li_{0.9}RuO_2$** , J. Solid State Chem. 51, p.104 (1984)

[*82*] P. Dallard, D. Deroo, D. Foscallo, C. Mouliom, **A galvanostatic study of lithium intercalation in RuO_2** , Solid State Ionics 15, p. 91 (1984)

[*83*] M. Armand, P. Dallard, D. Deroo, C. Mouliom, **Modelling the voltammetric study of intercalation in a host structure : Application to lithium intercalation in RuO_2** , Solid State Ionics 15, p. 205 (1985)

[*84*] P. Balaya, H. Li, L. Kienle, J. Maier, **Fully reversible homogeneous and heterogeneous Li storage in RuO_2 with high capacity**, Adv. Funct. Mat. 13, p.621 (2003)

[*85*] J. Maier, **Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems**, Nature Mat. 4, p.805 (2005)

[*86*] B. Laforge, R. Salot, A. Billard : "**Structure-resistivity relationship of iridium and ruthenium dioxide films reactively sputter-deposited at various temperatures from metallic targets**", Proc. Inter. Conf. Metal. Coating Thin Films, p.94, San Diego (2005)

[*87*] V. Rachpech, **Elaboration et caractérisation de revêtements de RuO_2, IrO_2 et Co_3O_4 synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive**, Rapp. DEA, E.D. En. Méca. Mat., Nancy (2003)

[*88*] J. Wang, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, **Behaviour of some binary lithium alloy as negative electrode in organic solvent-based electrolytes**, J. Electrochem. Soc. 133, p. 457 (1986)

[*89*] J. Wang, P. King, R.A. Huggins, **Investigations of binary lithium-zinc, lithium-cadmium and lithium-lead alloys as negative electrodes in organic solvent-based electrolyt**e, Solid State Ionic 20, p. 185 (1986)

[*90*] R.A. Huggins, **Lithium alloy negative electrodes**, J. Power Sources 81-82, p.13 (1999)

[*91*] M. Winter, J.O. Besenhard, M. Spahr, P. Novak, **Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries**, P. Adv. Mat. 10, p.725 (1998)

[*92*] D. Fauteux, R. Koksbang, **Rechargeable lithium battery anodes: alternatives to metallic lithium**, J. Applied Electrochem. 23, p.1 (1993)

[*93*] L.F. Nazar, O. Crosnier, **Anodes and composite anode : an overview**, in Lithium batteries, ed. Kluwer, New York (2004)

[*94*] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, **Colossal reversible volume change in lithium alloys**, Electrochem. Solid State Letter 4, A137 (2001)

[*95*] J.T. Vaughey, J. O'hara, M.M. Thackeray, **Intermetallic insertion electrodes with a zinc blended type structure for Li batteries: a study of Li_xInSb ($0 \leq x \leq 3$)**, Electrochem. Solid State Letter 3, p.13 (2000)

[*96*] Y. Hanon, T. Brousse, F. Jousse, P. Topart, P. Buvat, D.M. Schleich, **Aluminium negative electrode in lithium ion batteries**, J. Power Sources 97-98, p.185 (2001)

[*97*] K.F. Chiu, H.C. Lin, T.Y. Lin, D.T. Shieh, **Anode-shielded, sputter deposited nanocrystallites Sn thin-film anodes for lithium-ion batteries**, J. Electrochem. Soc. 153, p.A920 (2006)

[*98*] B. Predel, **Li-Si (Lithium-Silicon)**, Landolt-Börnstein Goup IV Physical Chemistry, vol 5 H, p.20, Springer Heidelberg, Berlin (1996)

[*99*] E.I. Gladyeshevskii, G.I. Olevksiv, P.I. Kripyakevich, **New example of the structural type $Li_{21}Pb_5$**, Soviet Phys.- Crystall. 9, p. 269 (1964)

[***100***] R. Nesper, **Structure and chemical bonding in zintl-phases containing lithium**, Prog. Solid Chem. 20, p.1 (1990)

[***101***] M.N. Obrovac, L. Christensen, **Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction**, Electroch. Solid State Lett. 7, p.A93 (2004)

[***102***] H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y.J. Mo, N. Pei, **The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature**, Solid State Ionics 135, p.181 (2000)

[***103***] M. Obrovac, L.J. Krause, **Reversible cycling of crystalline silicon powder**, Proc. of International Meeting on Lithium Batteries, Abst. 319, Bordeaux, France (2006)

[***104***] P. Limthongkul, Y.I. Jang, N.J. Dudney, Y.M. Chiang, **Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-metal anode**, J. Power Source 119-121, p. 604 (2003)

[***105***] P. Limthongkul, Y.I. Jang, N.J. Dudney, Y.M. Chiang, **Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage**, Acta Mat. 51, p. 1103 (2003)

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

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

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

[***109***] H. Guo, H. Zhao, C. Yin, W. Qiu, **A nanosized silicon thin film as high capacity anode material for Li-ion rechargeable batteries**, Mat. Sc. Engin. B 131, p.173 (2006)

[***110***] M.S. Park, G.X. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou, **Electrochemical properties of Si thin film prepared by pulsed laser deposition for lithium ion micro-batteries**, Electrochem. Acta XXX, p. ? In Press (2006)

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

[***112***] H. Jung, M. Park, Y.G. Yoon, G.B. Kim, S.K. Joo, **Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries**, J. Power Sources 115, p.346 (2003)

[***113***] H. Jung, M. Park, S.-K. Joo, **Amorphous silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries deposited by low pressure chemical vapour deposition**, Proc. of 203rd Electrochemical Society Meeting, Abst. 165, Paris, France (2003)

[***114***] B. Bang, M.H. Kim, H.S. Moon, Y.K. Lee, J.W. Park, **Electrochemical properties of silicon deposited on patterned wafer**, J. Power Source 156, p. 604 (2006)

[***115***] J. Graetz, C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, **Thin film and nanophase Si electrodes**, Proc. of 203rd Electrochemical Society Meeting, Abst. 161, Paris, France (2003)

[***116***] J.B. Kim, B.S. Jun, S.M. Lee, **Improvement of capacity and cyclability of Fe/Si multiplayer thin film anodes for lithium rechargeable batteries**, Electrochem. Acta 50, p.3390 (2005)

[***117***] K.L. Lee, J.Y. Jung, S.W. Lee, H.S. Moon, J.W. Park, **Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries**, J. Power Source 129, p. 270 (2004)

[***118***] C.G. Bong, L.B. Ki, S.W. Chul, C.K. Koo, A.H. Jun, N.T. Hyun, K.K. Won, **Effect of Cu current collector as a substrate on electrochemical properties of Li/Si thin film cells**, J. Mat. Sc. 41, p.313 (2006)

[***119***] S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura, **A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life**, J. Power Sources 136, p.303 (2004)

[***120***] J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz**, Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon**, Electrochem. Solid State Lett. 6, p.A194 (2003)

[***121***] J.Y. Joung, M.H. Kim, H.S. Moon, J.W. Park, **Electrochemical characteristics of Si/Mo multilayer anode for microbattery in MEMS**, Mat. Sc. Forum 486-487, p. 558 (2005)

[***122***] S.J. Lee, H.Y. Lee, Y. Park, H.K. Baik, S.M. Lee, **Si (-Zr)/Ag multilayer thin-film anodes for microbatteries**, J. Power Sources 119-121, p.117 (2003)

[***123***] G.X. Wang, Y. Chen, L. Yang, J. Yao, S. Needham, H.K. Liu, J.H. Ahn, **Synthesis of nanocrystalline transition metal and oxides for lithium storage**, J. Power Sources 146, p.487 (2005)

[***124***] H.Kim, J. Choi, H.J. Sohn, T. Kang, **The insertion mechanism of lithium into Mg_2Si anode material for Li-ion batteries**, J. Electrochem. Soc. 146, p. 4401 (1999)

[***125***] G.X. Wang, L. Sun, D.H. Bradhurst, S. Zhong, S.X. Dou, H.K. Liu, **Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre**, J. Power Source 88, p.278 (2000)

[***126***] A. Netz, R.A. Huggins, **Amorphous silicon formed in situ as negative electrode reactant in lithium cells**, Solid States Ionics 175, p.215 (2004)

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

[***128***] R. Alcantara, M. Tillard-Charbonnet, L. Spina, C. Belin, J.L. Tirado, **Electrochemical reactions of lithium with Li_2ZnGe and Li_2ZnSi**, Electrochem. Acta 47, p. 1115 (2000)

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

[***130***] C.H Doh, N. Kalaiselvi, C.H. Park, B.S. Jin, S.I. Moon, M.S. Yun, **Synthesis and electrochemical characterization of novel high capacity Si3-xFexN4 anode for rechargeable lithium batteries**, Electrochem. Comm. 6, p.965 (2004).

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

[***132***] L.Y. Beaulieu, K.C. Hewitt, R.L. Turner, A. Bonakdarpour, A.A. Abdo, L. Christensen, K.W. Eberman, L.J. Krause, J.R. Dahn, **The electrochemical reaction of Li with amorphous Si-Sn alloys**, J. Electrochem. Soc. 150, p. A149 (2003)

[***133***] G. Roberts, D. Ingersoll, S. Spangler, J. Wang, K. Gross, **Silicon/carbon composite negative electrode material**, Proc. of 203rd Electrochemical Society Meeting, Abst. 162, Paris, France (2003)

[***134***] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, **A high capacity Nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries**, Electrochem. Solid State Lett. 2, p.547 (1999)

[***135***] I.S. Kim, P.N. Kumta, G.E. Blomgren, **Si/TiN nanocomposites novel anode materials for Li-ion batteries**, Electrochem. Solid State Lett. 3, p.493 (2000)

[***136***] Y. Zhang, Z.W. Fu, Q.Z. Qin, **Microstructure and Li alloy formation of nano-structured amorphous Si and Si/TiN composite thin film electrode**, Electrochem. Comm. 6, p.484 (2004)

[***137***] C.H. Doh, N. Kalaiselvi, C.W. Park, B.S. Jin, S.I. Moon, M.S. Yun, **Synthesis and electrochemical characterization of novel high capacity $Si_{3-x}Fe_xN_4$ anode for rechargeable lithium batteries**, Electrochem. Comm. 6, p.965 (2004)

[***138***] C.S. Fuller, J.C. Severiens, **Mobility of impurity ion in germanium and silicon**, Phys. Rev. 96, p.21 (1954)

[*139*] E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer, **Die Kristallstruktur von LiGe – ein neuartiger, dreidimensionaler Verband von Element (IV)- atomen**, Z. Naturforsch. 24 b, p.1351 (1969)

[*140*] B. Predel, **Ge-Li (Germanium-Lithium)**, Landolt-Börnstein Goup IV Physical Chemistry, vol 5 F, p. 154, Springer Heidelberg, Berlin (1996)

[*141*] U. Frank, W. Müller, . Hopf, H. Schäfer, A. Weiss, **$Li_{11}Ge_6$ – eine Phase mit isolieren, ebenen Ge-Fünfrigen**, Z. Naturforsch. 30 b, p.313 (1975)

[*142*] V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiss, **Die Kristallstruktur der Phase Li_9Ge_4**, Z. Naturforsch. 25 b, p.653 (1970)

[*143*] V. Hopf, W. Müller, H. Schäfer, **Die Struktur der phase Li_7Ge_2**, Z. Naturforsch. 27 b, p.1157 (1972)

[*144*] Q.C. Johnson, G.S. Smith, D. Wood, **The crystal structure of $Li_{15}Ge_4$**, Acta Cryst. 18, p.131 (1965)

[*145*] A. Grüttner, **Uber das System Lithium-Germanium und die Bildung metastabiler Germanium-Modificationen aus Li-Germaniden**, Thèse, Univ. of Stuttgart (1982)

[*146*] G.R. Goward, N.J. Taylor, D.C.S. Souza, L.F. Nazar, **The true crystal structure of $Li_{17}M_4$ (M=Ge, Sn, Pb)- revised from $Li_{22}M_5$**, J. Alloys & Comp. 329, p. 82 (2001)

[*147*] J. Sangster, A.D. Pelton, **The Ge-Li (Germanium-Lithium) System**, J. Phase Equilibria, 18 (3), p. 289 (1997)

[*148*] J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz**, Nanocrystalline and thin film germanium electrodes with high lithium capacity and high rate capabilities**, J. Electrochem. Soc. 151, p. A698 (2004)

[*149*] A.F. Sammells, M.R. St John, **Lithium-germanium electrodes for batteries**, US patent : US4346152 (1982)

[*150*] D. Larcher, L.Y. Beaulieu, O. Mao, A.E. George, J.R. Dahn, **Study of the reaction of lithium with isostructural A_2B and various Al_xB alloys**, J. Electrochem. Soc. 147, p. 1703 (2000)

[*151*] N. Pereira, M. Balasubramanian, L. Dupont, J. McBreen, L.C. Klein, C.G. Amatucci, **The electrochemistry of germanium nitride with lithium**, J. Electrochem. Soc. 150, p. A1118 (2003)

[*152*] J.S. Pena, I. Sandu, O. Joubert, F.S. Pascual, C.O. Arean, T. Brousse, **Electrochemical reaction between lithium and β-quartz GeO_2**, Electroch. Solid State Lett. 7, p.A278 (2004)

Chapitre II

Elaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de germanium

Elaboration et caractérisation physico-chimique des couches minces de germanium

Sommaire

I. Les techniques d'élaboration des couches minces en phase vapeur *48*
I- A. La pulvérisation cathodique **48**
I- B. L'évaporation **52**
II. Elaboration des couches minces de germanium *52*
II- A. Les enceintes de dépôt PVD **53**
II- B. Les substrats **54**
II- C. Les conditions de dépôt **55**
II- D. Choix de la puissance de dépôt **55**
II- E. Homogénéité en épaisseur des couches minces **56**
III. Caractérisation physico-chimique des films de germanium *58*
III- A. Les techniques de caractérisation structurale et morphologique **58**
III- B. Influence du substrat **62**
III- C. Influence de la pression **63**
III- D. Contraintes résiduelles des films **68**
III- E. Caractérisation chimique des dépôts **71**
III- F. Résistivité électronique **76**
Conclusion *78*
Bibliographie du chapitre II *80*

Dans ce chapitre, sont regroupées les différentes techniques d'élaboration que nous avons utilisées pour la réalisation des électrodes de germanium et des microaccumulateurs tout solide. Il s'agit de procédés spécialement destinés au dépôt de couches minces. Il est possible de différencier trois grandes catégories au sein des ces techniques d'élaboration :

- les méthodes par dépôt physique en phase vapeur (PVD) qui regroupent la pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, la pulvérisation sous faisceau d'ions, l'épitaxie par jet moléculaire, etc…
- les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD),
- les méthodes électrochimiques (anodisation, électrodéposition, etc.) ou par voie sol-gel (spray, spin coating,…).

Pour des raisons de compatibilité avec les procédés de la microélectronique, dont nous avons déjà parlé au cours du premier chapitre (dépôt basse température,…), nous ne développerons dans cette partie que les techniques de dépôt physique en phase vapeur.

Un descriptif de l'enceinte de pulvérisation utilisée sera effectué ainsi que du protocole de préparation des cibles et des substrats. Nous détaillerons également les conditions

opératoires employées pour synthétiser les dépôts par pulvérisation cathodique magnétron et les différentes méthodes de caractérisation physicochimique.

Le reste du chapitre concernera la mise en relation des propriétés de ces couches minces avec les différents paramètres de dépôts et les phénomènes physiques mis en jeux.

I. Les techniques d'élaboration des couches minces en phase vapeur

Les différentes techniques PVD peuvent être elles-mêmes classifiées en fonction de la voie d'obtention de la vapeur métallique du matériau à déposer. Lorsque cette vapeur est produite par effet mécanique (ex : collisions), il s'agit de pulvérisation. Si c'est un effet thermique, on parle alors d'évaporation. Pour la réalisation des microaccumulateurs, nous avons employé ces deux types de techniques. Les électrodes de germanium et l'électrolyte solide sont élaborés par pulvérisation cathodique et le lithium est déposé selon une technique d'évaporation. Le principe de ces méthodes est exposé dans les paragraphes suivants.

I- A. La pulvérisation cathodique

Le processus de dépôt peut être divisé en plusieurs étapes. La première consiste en la création de la vapeur métallique par pulvérisation du matériau source par effet mécanique. Cette pulvérisation de la cible, par polarisation cathodique, peut être effectuée sous courant continu, pulsé ou en mode radio fréquence. Cette première étape est suivie du transport de la vapeur dans l'enceinte sous atmosphère raréfiée. Selon la nature de l'atmosphère, ce transport peut s'accompagner de réaction(s) chimique(s) entre l'élément transporté et le gaz de décharge. On parle alors de pulvérisation réactive. La dernière étape consiste en une condensation de la phase vapeur à la surface du substrat à recouvrir.

Une enceinte de pulvérisation cathodique est constituée de différents éléments :

- une chambre de dépôt maintenue sous vide secondaire
- un groupe de pompage (primaire et secondaire) permettant d'atteindre un vide limite relativement faible ($< 10^5$ Pa)
- un système d'alimentation en gaz de décharge (débitmètre + ligne d'arrivée)
- un ensemble de générateurs pour permettre la création de la polarisation cathodique de la cible et éventuellement du porte-substrat

I- A -1) La pulvérisation en tension continue (diode DC)

Comme nous l'avons déjà évoqué, le principe de la pulvérisation cathodique consiste à éjecter des atomes du matériau cible grâce à l'énergie cinétique des particules ionisées du gaz de décharge. La pression de travail est généralement comprise entre 0,1 et 10 Pa. Le matériau source (cible) est placé face au substrat à revêtir. Après introduction du gaz de décharge (généralement de l'argon) une polarisation négative de l'ordre de 1 à 5 kV est imposée à l'électrode (cible) et conduit à l'établissement d'une décharge électrique diode luminescente entre la cible et les parois du réacteur. L'ionisation du gaz se produit par collisions entre les électrons et les atomes de gaz. Les parois de l'enceinte et le porte-substrat, reliés à la masse, jouent le rôle d'anode alors que la cible fait office de cathode. Les ions Ar^+ créés dans la décharge sont accélérés et attirés à la cathode. S'ils acquièrent une énergie suffisante, ils la libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Lors d'un impact, il se produit l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement qui ira se condenser à la surface du substrat contribuant à la croissance du dépôt (cf. Figure II-1). Cela peut également engendrer la réflexion de l'ion incident neutralisé par un transfert de charge ou l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge.

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

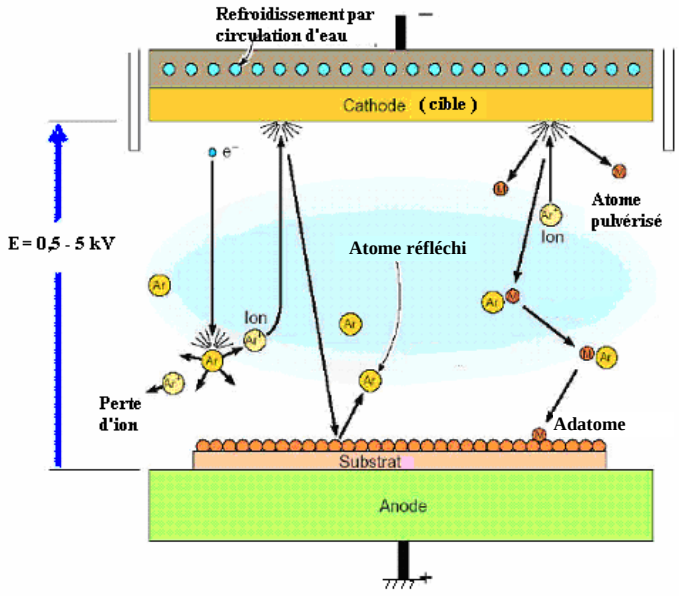


Figure II-1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Le procédé en diode DC permet de pulvériser des matériaux conducteurs et certains matériaux peu isolants en imposant une tension continue à la cible. Cette technique permet d'imposer de fortes puissances à la cible à pulvériser. De plus, la vitesse de pulvérisation à puissance équivalente est au moins deux fois plus élevée qu'en courant radiofréquence. Cependant, le mode en diode DC ne permet pas la pulvérisation de matériaux diélectriques. Il se produit une accumulation de charges électriques, apportées par les ions incidents en surface du diélectrique, qui ne peuvent être évacuées. Ces charges ne pourront pas être neutralisées par les électrons provenant du système d'alimentation entraînant l'extinction du plasma. Il peut également résulter la formation de micro-arcs sur la cible qui détériore la qualité du dépôt (projections, défauts de croissance ou émergence de colonnes) [***1***].

I- A -2) La pulvérisation en radiofréquence (diode RF)

En pulvérisation cathodique, le courant électrique continu est remplacé par une polarisation alternative radiofréquence. Pendant l'alternance négative, la cible est chargée positivement par les ions Ar^+ qui la bombardent (cf. Figure II-2). Lors de l'alternance positive, la cathode attire les électrons qui la déchargent. L'accélération subie par des électrons dans un champ électrique est environ 10^5 fois supérieure à celles des ions argon. Ainsi, si la fréquence du courant alternatif est suffisamment élevée (de l'ordre de quelques MHz), le sens de déplacement des ions Ar^+ n'est pas inversé pendant l'alternance positive en raison de leur masse. La cible est alors toujours bombardée par les ions.

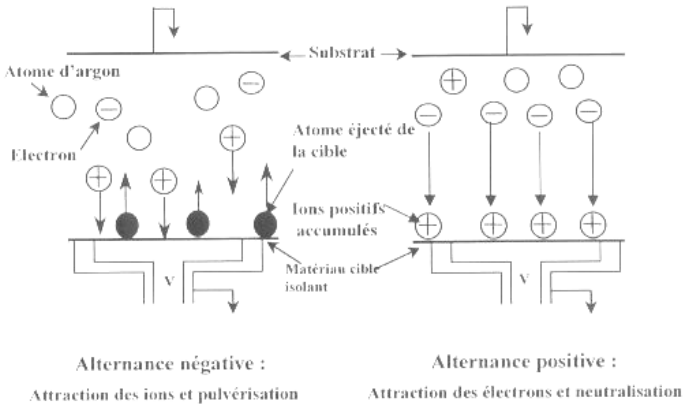


Figure II-2 : Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence

Le principal avantage de ce procédé est de permettre la pulvérisation de tous les types de matériaux qu'ils soient isolants ou conducteurs. La fréquence du courant radiofréquence que nous avons utilisée est de 13,56 MHz.

I- A -3) La pulvérisation en dispositif magnétron

En pulvérisation cathodique classique, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement à la cathode. En imposant un champ magnétique parallèle à la surface de la cible, donc perpendiculaire au champ électrique existant, les électrons vont se trouver confinés au voisinage de la cathode. Les électrons vont voir leur trajectoire s'enrouler autour des ces lignes de champs, ce qui a pour conséquence d'augmenter la probabilité de collisions ionisantes et de densifier le plasma dans la zone proche de la cible. Un dispositif magnétron est constitué de deux aimants permanents de polarités inverses (cf. Figure II-3). Une pièce polaire ferme le circuit sous la cathode alors que les lignes de champ se referment dans l'atmosphère en pression réduite. La cible doit être amagnétique pour ne pas piéger les lignes de champ et autoriser l'effet magnétron.

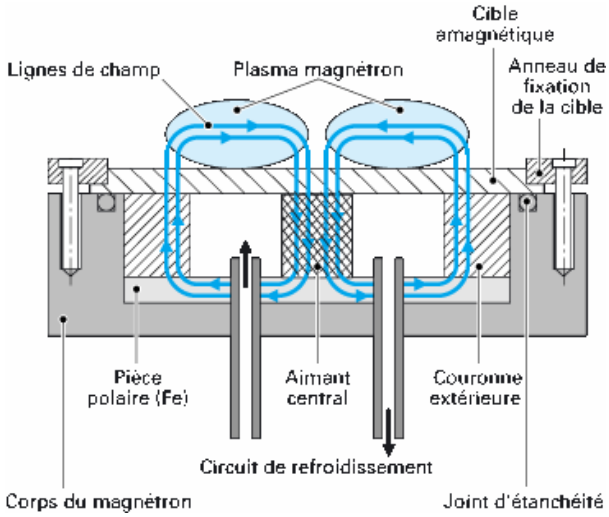


Figure II-3 : Vue en coupe du dispositif magnétron

Le procédé magnétron conduit à deux améliorations notables par rapport au mode de pulvérisation simple :

- une augmentation du courant de décharge engendrant un accroissement des vitesses de dépôt,
- un abaissement de la pression de travail (pression d'amorçage du plasma plus faible) causé par l'augmentation de la probabilité de rencontre entre un électron et un atome d'argon.

Cependant, cette méthode présente l'inconvénient d'entraîner une érosion hétérogène de la cible.

I- A -4) La pulvérisation réactive

Cette technique consiste à introduire un gaz réactif dans le plasma. Il devient alors possible de déposer un matériau, tel qu'un oxyde, à partir de l'élément métallique ou de pulvériser un composé dans le gaz chimiquement actif. Cela permet soit de maintenir une certaine stoechiométrie, soit d'incorporer au dépôt des éléments non présents dans le matériau cible. La pulvérisation réactive permet d'obtenir des revêtements de compositions diverses simplement en contrôlant précisément la pression partielle de gaz réactif dans l'enceinte. Néanmoins, il peut se produire des réactions chimiques locales modifiant la composition de la surface de la cathode.

Cette méthode de pulvérisation a été employée pour l'élaboration des oxydes de métaux de transition (voir chapitre I) et la synthèse de l'électrolyte solide (LiPON) des microaccumulateurs.

I- B. L'évaporation

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

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

II. Elaboration des couches minces de germanium

Les films de germanium, étudiés au cours de ce travail, ont été réalisés dans deux réacteurs de pulvérisation cathodique différents. Nous avons étudié plusieurs types de cibles dont deux étaient constituées de germanium dopé P et N et la 3ème en germanium non dopé. La pureté du germanium qui compose ces cibles était au minimum de 99,99 %. Deux procédés de pulvérisation DC et RF ont été utilisés pour la synthèse de ces films.

II- A. Les enceintes de dépôt PVD

II- A -1) Le bâti Alcatel

Le bâti de pulvérisation qui a été utilisé pour l'élaboration des films minces de germanium dopé et des microaccumulateurs est une enceinte Alcatel SCM 600. La configuration du réacteur de dépôt autorise quatre emplacements pour les sources. Trois sont réservés aux cibles de pulvérisation cathodique (150 mm de diamètre) et le dernier est occupé par le creuset pour l'évaporation. Chacune des cibles ainsi que le porte-substrat sont réfrigérés par un circuit de refroidissement fermé où la température de l'eau est thermostatée à 18°C mais leur température n'est pas contrôlée. Un cache tournant et des séparations entre chacune des sources permettent de réaliser une prépulvérisation des cibles sans contaminer le substrat ou les autres emplacements. La distance cible – substrat est de 95 mm et ne peut pas d'être modifiée. Ce bâti est équipé d'un sas de chargement horizontal qui permet de rentrer les substrats à revêtir sans mise à l'atmosphère de la chambre de dépôt. Une boîte à gants à été adaptée sur le réacteur Alcatel évitant la mise à l'air des dépôts et les éventuelles contaminations des films minces (oxydation superficielle, etc.).

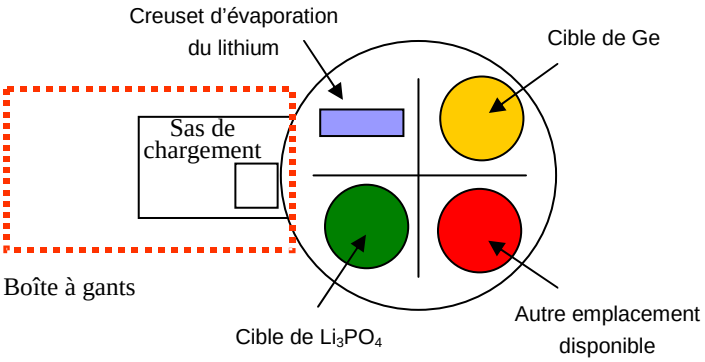


Figure II-4 : Schéma du réacteur PVD Alcatel SCM 600 équipé d'une boîte à gants

II- A -2) Le dispositif expérimental du LSGS

Les couches minces de germanium non dopé ont été réalisées dans une machine montée au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de Nancy. Sa configuration permet la pulvérisation d'une ou de deux cibles simultanément (copulvérisation) à partir de sources de taille limitée (cf. Figure II-5). Ce dispositif est équipé d'un porte-substrat tournant et la distance cible substrat a été fixée à 45 mm pour ces dépôts.

Pour les dépôts de germanium non dopé seule une des deux cibles a été utilisée. La configuration à deux cibles a servi à l'élaboration des alliages germanium- argent (par copulvérisation) et à celle des multicouches germanium/fer (pulvérisation en alternance de chacune des cibles).

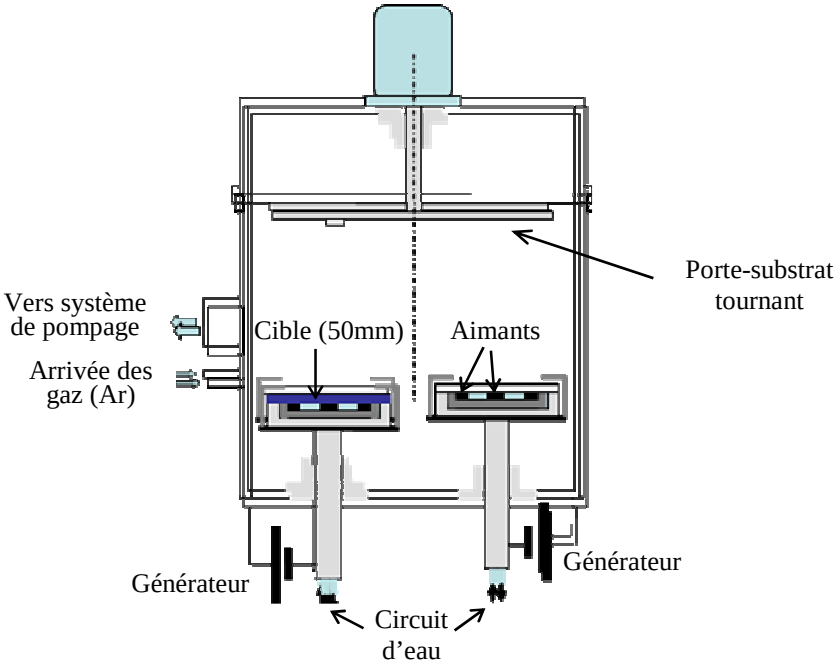


Figure II-5 : Schéma du réacteur de pulvérisation cathodique en configuration à deux cibles

II- B. Les substrats

Afin de faciliter la caractérisation structurale et morphologique des films minces, les dépôts ont été réalisés sur des substrats en verre et en silicium monocristallin. La plupart des tests électrochimiques ont été réalisés sur des substrats en cuivre car ce matériau présente une très bonne stabilité électrochimique à bas potentiel et jusqu'à plus de 3 V par rapport au lithium. Les feuilles de cuivre présentent une rugosité importante pour maximiser l'adhésion du dépôt en cyclage mais nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le chapitre suivant.

Avant de réaliser les dépôts, chaque substrat est plongé dans des bains successifs d'acétone et d'éthanol. Ces nettoyages sont effectués sous ultrasons pendant une durée minimale de 5 minutes. Les substrats sont ensuite séchés à l'étuve et rentrés en boite à gants avant de les introduire dans l'enceinte de dépôt sous vide.

II- C. Les conditions de dépôt

Afin de réaliser cette étude, nous avons utilisé plusieurs cibles de germanium. Les cibles de Ge dopées P (bore) et dopées N (phosphore) ont été réalisées par pressage à partir de poudres de germanium dopé dont les puretés respectives étaient de 99,99 % et 99,999 %. Les teneurs en bore et phosphore sont théoriquement identiques dans les deux cibles dopées, soient 10^{20} at./cm^3. Ces cibles sont collées sur un support en cuivre et présentent un diamètre de 150 mm afin d'être montées dans le bâti Alcatel SCM 600. Le diamètre des cibles étant supérieur à celui des substrats utilisés (100 mm au maximum) et la distance cible-substrat étant importante (95 mm), la zone d'inhomogénéité reste relativement réduite. Les dépôts ont donc été réalisés sur un porte-substrat fixe situé face à la cible, à l'aide d'un générateur fonctionnant en mode radiofréquence.

La cible non dopée a été découpée dans un barreau de monocristal de germanium puis polie. Son diamètre est de 50 mm. Afin d'obtenir une homogénéité en épaisseur sur une plus grande plage, les dépôts de germanium non dopé ont été effectués sur un porte-substrat tournant (vitesse de rotation = 0,5 tour/s). Le générateur utilisé est un générateur de courant continu. Le courant dissipé sur la cible est de 0,2 A, ce qui correspond à une tension d'environ 480 V. Les films ont été déposés sous une pression d'argon de 0,3 Pa environ. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt du germanium non dopé est de l'ordre de 40 nm/min.

Quel que soit le bâti de pulvérisation utilisé, chacune des cathodes est équipée de magnétron et est refroidie par une circulation d'eau. Les caractéristiques physico-chimiques des films de germanium dopé (N ou P) et non dopé étant relativement proches, nous ne présenterons, dans cette partie, que les résultats sur les films dopés. Si une différence significative a été remarquée (ex : mesure de conductivité électrique), il sera alors précisé sur quelque type de germanium les mesures ont été réalisées. L'étude des différents paramètres de dépôt a été conduite sur les couches minces dopées synthétisées dans l'enceinte Alcatel.

II- D. Choix de la puissance de dépôt

La quantité d'espèces pulvérisées à partir de la cible dépend de l'intensité du courant dissipée sur cette dernière. Hormis en pulvérisation réactive, cette variation est quasiment proportionnelle quand le système est piloté par un générateur de courant continu. Dans le cas d'un générateur radiofréquence, la tension de la cible peut varier au cours de la pulvérisation. Ce phénomène peut entraîner une modification de l'intensité dissipée sur la cible quand on régule en puissance. Dans la majorité des cas, la variation de tension reste infime.

Nous avons mesuré les vitesses de dépôt pour chaque type de cible de germanium et pour chaque pression de travail. La vitesse de dépôt ne varie pas avec le taux de dopage et évolue très peu sur la plage de pression de travail que nous avons étudiée (elle reste dans l'incertitude de mesure). En revanche, cette vitesse est d'autant plus importante que la puissance est élevée (cf. Figure II-6).

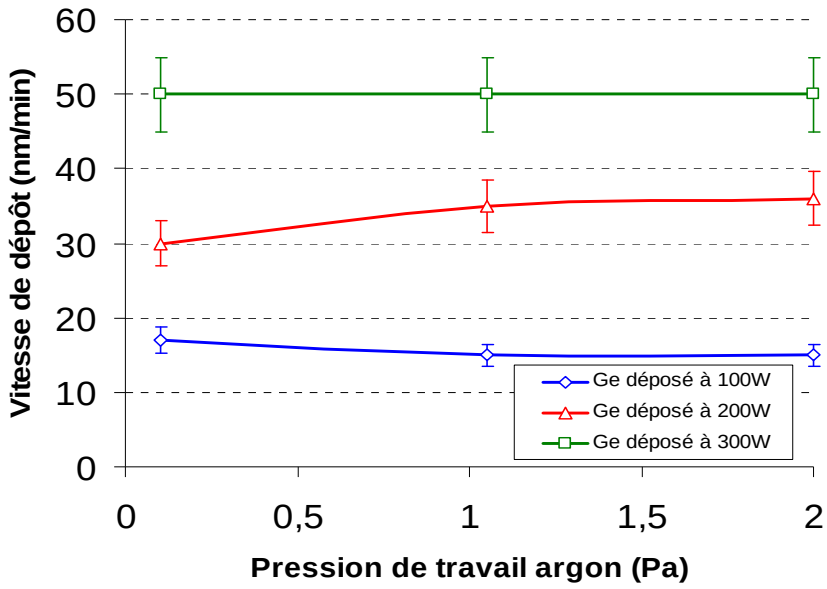


Figure II-6 : Vitesse de dépôt du germanium en fonction de la pression de travail et de la puissance imposée

Nous avons choisi de fixer la puissance de travail à 200 W pour le reste de l'étude. L'épaisseur des films n'étant pas contrôlée en temps réel, nous déterminons le temps de dépôt afin d'obtenir l'épaisseur désirée avant de la vérifier par profilométrie. Une vitesse de dépôt de l'ordre de 30 nm/min permet de réaliser des dépôts d'épaisseurs variées (entre 50 nm et 2 µm) dans des temps convenables. En effet avec une vitesse de dépôt supérieure, il aurait été difficile d'obtenir une épaisseur précise pour les dépôts les plus minces. D'après la géométrie des cibles, une puissance de 200 W correspond à puissance par unité de surface de 1,13 W/cm^2.

II- E. Homogénéité en épaisseur des couches minces

Les épaisseurs des dépôts ont été déterminées par mesure de marche avec un profilomètre de la marque Perthen (modèle Perthometer S3P). La précision estimée des mesures est de plus ou moins 10 %. Nous avons également pris cet ordre de grandeur d'incertitude pour l'estimation des vitesses de dépôt.

L'utilisation d'une cathode équipée d'un magnétron permet d'augmenter les vitesses de dépôt sans jouer sur la puissance imposée à la cible (200 W dans notre cas). Le dispositif magnétron induit une zone de pulvérisation préférentielle de la cible là où le champ magnétique concentre les électrons. Sur les cibles de 150 mm utilisées, cette zone de pulvérisation a la forme d'un cercle d'environ 8 cm de diamètre. Il existe donc une hétérogénéité en épaisseur des dépôts. Nous avons donc voulu estimer les variations d'épaisseur en fonction de l'écartement radial par rapport au centre du porte-substrat ; le centre de la cible correspond au centre du porte-substrat. La zone de prélèvement des électrodes sera déterminée afin que leur épaisseur puisse être considérée comme homogène et quasiment identique d'une découpe à l'autre.

Nous avons réalisé des dépôts de germanium sur un wafer de silicium sur lequel deux fines bandes de scotch (Kapton®) étaient positionnées en croix. Après dépôt, le Kapton est retiré afin de réaliser les mesures de marche sur les diagonales du wafer. Les épaisseurs relevées après un dépôt de germanium de 550 nm sont données sur la Figure II-7.

Les films de germanium ne présentent pas de variation d'épaisseur supérieure à 10 % tant que l'on ne s'éloigne pas plus de trois centimètres du centre. On note tout de même qu'une fois cette distance dépassée, l'épaisseur diminue plus rapidement quand on s'approche du bord du porte-substrat.

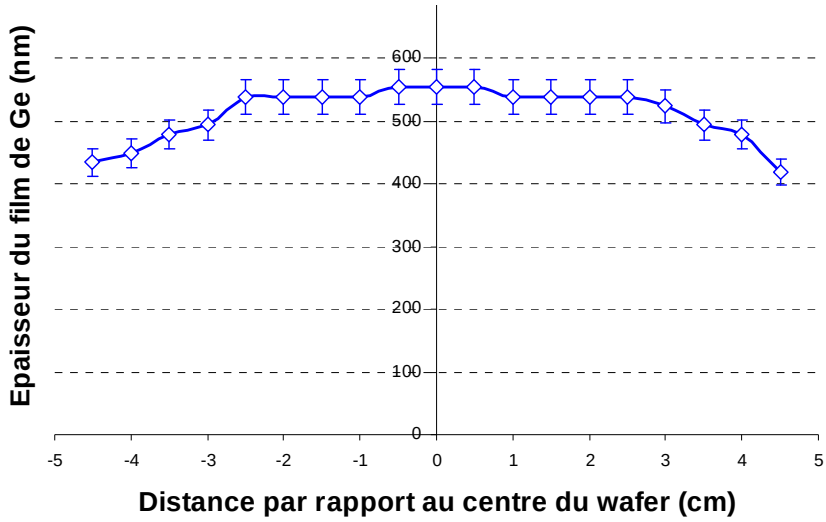


Figure II-7 : Profil en épaisseur d'un film de germanium de 550 nm élaboré à 0,1 Pa avec une puissance de 200 W dissipée sur la cible

Cette variation d'épaisseur est identique quelle que soit la diagonale choisie, elle présente donc bien une forme circulaire. Il est important de souligner que ces valeurs sont valables pour chaque pression et chaque puissance de dépôt étudiées. Afin de minimiser ces variations d'épaisseur, les électrodes sont découpées uniquement dans un cercle de 5 cm de diamètre situé au centre du porte-substrat.

III. Caractérisation physico-chimique des films de germanium

Le but de cette partie est de relier les propriétés physiques des films aux différents paramètres de dépôts. Dans un premier temps, seront présentées brièvement les techniques de caractérisation ainsi que les conditions expérimentales de ces analyses. Puis pour chacun des paramètres, nous essayerons d'associer les résultas obtenus aux phénomènes physiques.

III- A. Les techniques de caractérisation structurale et morphologique

Les structures et les « microstructures » des couches minces de germanium ont été étudiées respectivement par diffraction des rayons X en incidence rasante et par MET. Leur morphologie a été déterminée à partir d'observations MEB FEG.

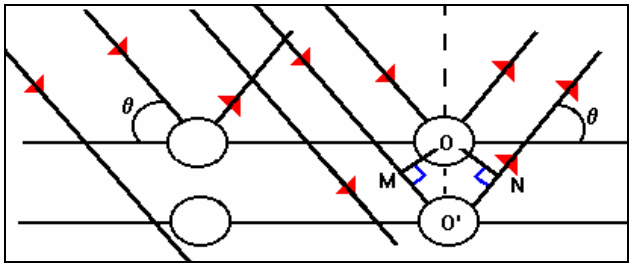
III- A -1) La diffraction des rayons X

Les dépôts de germanium ont été réalisés en couche mince et par conséquent, nous avons utilisé un diffractomètre fonctionnant en incidence rasante pour obtenir le maximum d'intensité diffractée. Le diffractomètre utilisé est un Siemens D5000 monté en incidence rasante utilisant une cathode en cuivre comme source de radiation (λ_1 = 0,15406 nm et λ_2 = 0,154439 nm). L'acquisition des spectres a été réalisée pour des angles 2θ compris entre 15 et 90° avec un angle d'incidence de 1°. Le pas a été fixé à 0,05° et le temps de comptage à 35 s par pas, soit un temps d'acquisition total de 14h30.

III- A- 1. a) Conditions de diffraction

Cette technique repose sur la loi de Bragg. Si l'on considère une partie irradiée de l'échantillon, chaque fois que la condition de Bragg est remplie, le rayonnement incident est diffracté vers le détecteur par une famille de plans (hkl). Celui-ci tourne d'un angle double de l'angle θ entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon et enregistre l'intensité I des rayons X diffractés en fonction de l'angle 2θ.

Un faisceau de rayons X, parallèle et monochromatique, est envoyé sur un matériau cristallisé, le faisceau fait un angle θ avec les plans réticulaires du matériau (cf. Figure II-8).



OO' = d_{hkl} (distance inter-réticulaire)
δ = MO' + O'N
MO' = O'N = d_{hkl}·sin θ
donc : δ = 2·d_{hkl}·sin θ

Figure II-8 : Schéma théorique de la diffraction

Il y a interférences constructives entre les deux rayons diffractés si la différence de marche δ entre ces deux rayons est un multiple de la longueur d'onde : δ = n.λ. Dans les conditions de diffraction, la loi de Bragg s'écrit :

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = n\,\lambda \qquad (1)$$

où θ : angle entre le rayon réfléchi et le plan réticulaire
n : ordre de la diffraction (nombre entier strictement positif)
d_{hkl} : distance inter-réticulaire des plans (hkl)
λ : longueur d'onde caractéristique du faisceau de rayons X

III- A- 1. b) Formule de Debye Scherrer

Il est possible d'estimer la taille des cristallites en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction grâce au logiciel d'acquisition et de traitement des données Diffrac Plus EVA et en appliquant la formule de Debye Scherrer [***2***] :

$$D_{hkl} = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\,\frac{\lambda}{(\Delta(2\vartheta)_{1/2} - \Delta(2\vartheta instr))\times\cos(\vartheta_{hkl})} \qquad (2)$$

où D_{hkl} : taille des cristallites (famille de plans (hkl))
$\Delta(2\theta)_{1/2}$: largeur à mi-hauteur du pic (hkl)
λ : longueur d'onde utilisée (Kα du cuivre = 1,542 Å)
$\Delta(2\theta_{instr})$: largeur à mi-hauteur instrumentale

Cette méthode est relativement fiable pour des tailles de cristallites inférieures à 200 nm. Mais cette formule n'est applicable que si on considère que seule la petite taille des cristallites est la source de l'élargissement des raies et à condition de soustraire l'élargissement expérimental. Les mesures de largeur à mi-hauteur doivent être réalisées sur

des pics sortant aux petits angles. En effet, les contraintes des films peuvent également jouer sur les largeurs de raies, phénomène qui est moins sensible aux petits angles.

III- A -2) Microscopie électronique à balayage (MEB)

III- A- 2. a) Préparation des échantillons et appareillage

Les analyses par MEB des couches minces ont été réalisées sur différents substrats selon les caractéristiques que nous voulions observer. Les fractographies étaient réalisées sur des couches déposées sur du silicium afin d'obtenir un faciès de rupture suffisamment net. Les évolutions morphologiques des films minces au cours du cyclage ont été suivies à partir de dépôts sur des feuilles métalliques (Cu ou inox) suffisamment fines pour être découpées à l'emporte-pièce et montées dans les cellules électrochimiques. Ces observations ont été faites à l'aide d'un MEB FEG LEO 1530 (Gemini). Étant donnée la faible conductivité électronique des échantillons, ces derniers ont été métallisés avec de l'or/palladium. Pour éviter le phénomène de charge des échantillons, nous avons travaillé avec une tension d'accélération assez faible, comprise entre 2 et 5 kV.

III- A- 2. b) Analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Cette technique, utilisant les rayons X, permet de déterminer rapidement la nature et la composition élémentaire du matériau étudié pour des éléments suffisamment lourds (Z > 15) à partir des interactions entre les électrons incidents et les atomes du matériau. La production de rayons X caractéristiques a lieu lorsque les électrons incidents ont une énergie suffisante (> 2.Es : énergie de seuil). Ils peuvent alors pénétrer au cœur de l'atome et arracher à celui-ci un électron de sa couche interne. L'atome ionisé est dans un état de haute énergie et il va regagner sa stabilité par la descente d'un électron d'une couche supérieure à un niveau d'énergie atomique inférieur (cf. Figure II-9). L'énergie de transition peut être libérée sous la forme de rayon X dont l'énergie est la différence des niveaux énergétiques et est donc quantifiée.

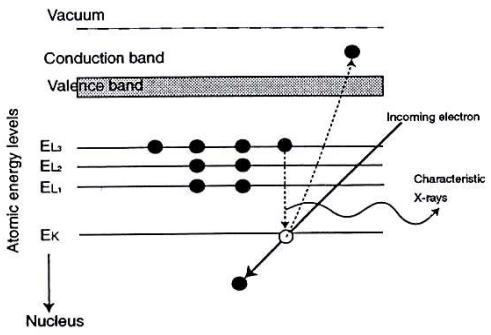


Figure II-9 : Schéma de principe de l'émission de RX

Le trou initialement créé par l'électron incident s'est donc déplacé sur une couche supérieure et va entraîner la descente d'un électron d'une couche supérieure et ainsi de suite, le dernier trou étant comblé par un électron de la bande de conduction. Cette descente en cascade des électrons produit des rayons X d'énergies quantifiées caractéristiques de la structure électronique de l'atome bombardé, constituant une sorte de signature.

La reproductibilité des mesures est d'environ 1%. La précision de la mesure varie de quelques % si on utilise des standards à plus de 10 % sans standard. La concentration minimum détectable est d'environ 0,1%. Nous avons utilisé un appareil PGT équipé d'un détecteur Si-Li placé dans le MEB FEG précédemment décrit.

III- A -3) Microscopie électronique en transmission (MET)

Afin d'obtenir des informations sur leur microstructure, les films minces de germanium élaborés à différentes pressions de travail (0,1 et 2 Pa Ar) ont été étudiés par microscopie électronique à transmission à l'aide d'un appareil JEOL 2000 FX. Les tensions d'accélération utilisées étaient de l'ordre de 200 kV.

III- A- 3. a) Principe

La microscopie en transmission permet d'obtenir des informations aussi bien structurales que morphologique sur l'échantillon étudié. Des électrons sont émis par un filament puis sont ensuite accélérés sous une forte tension. L'onde électronique résultante traverse l'échantillon et rentre en interaction avec la matière. Cette technique permet d'obtenir le cliché de diffraction qui correspond à une coupe, perpendiculaire à l'axe du microscope, du réseau réciproque de la structure cristallographique de l'échantillon. Ensuite les faisceaux transmis et diffractés se recomposent dans le plan image de la lentille objectif, pour former une image agrandie de l'échantillon.

III- A- 3. b) Préparation des échantillons

Ces analyses ont été effectuées à partir de couches minces de 400 nm d'épaisseur déposées sur silicium. La préparation des lames minces pour les observations MET nécessite un nombre important d'étapes décrites ci-dessous :

1. Clivage de deux morceaux de dimensions de l'ordre de 10 x 5 mm à partir du film déposé sur le substrat en silicium.

2. Collage dépôt contre dépôt avec de la colle Araldite (ne nécessitant pas de chauffage) et mise sous presse pendant plusieurs heures.

3. Découpage en lamelles de 1mm d'épaisseur à la scie à fil diamanté.

4. Amincissement par polissage mécanique d'une des lamelles. Des disques de polissage au carbure de tungstène de granulométrie décroissante sont utilisés. La finition se fait à la pâte diamantée sur un disque en feutre. L'épaisseur de la lamelle est réduite à 100 µm.

5. Découpage de la forme finale de l'échantillon à l'emporte-pièce diamanté : la lame se présente sous la forme d'un disque de 3 mm de diamètre. Pour renforcer mécaniquement cette lame, un anneau de cuivre de 3 mm est collé en périphérie.

6. Meulage de la lame : Son épaisseur est abaissée à 40 µm en son centre.

7. Amincissement ionique de la lame jusqu'à faire un trou en son centre : elle est bombardée pendant environ 10h avec un faisceau d'ions Ar^+. Le faisceau fait un angle avec l'échantillon en rotation, ce qui a pour effet de créer un biseau. L'observation en transmission se fait sur le biseau, là où l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

III- B. Influence du substrat

La structure des couches minces de germanium a été étudiée par diffraction des rayons X en incidence rasante. Les films ont été déposés sur des substrats différents afin de vérifier l'influence de la nature du substrat sur la cristallinité du film. Les diagrammes de rayons X de deux films de germanium (1 µm d'épaisseur) élaborés sous une pression de travail de 2 Pa et déposés sur du silicium et sur du verre ont été superposés sur la Figure II-10. Les plans (hkl) correspondant aux pics caractéristiques du germanium sont indiqués sur cette figure.

Quelque soit le type de substrat utilisé, les films de germanium sont peu cristallisés ou présentent un ordre à courte distance mais à une échelle très locale comme le suggère la largeur importante des « pics » de diffraction.

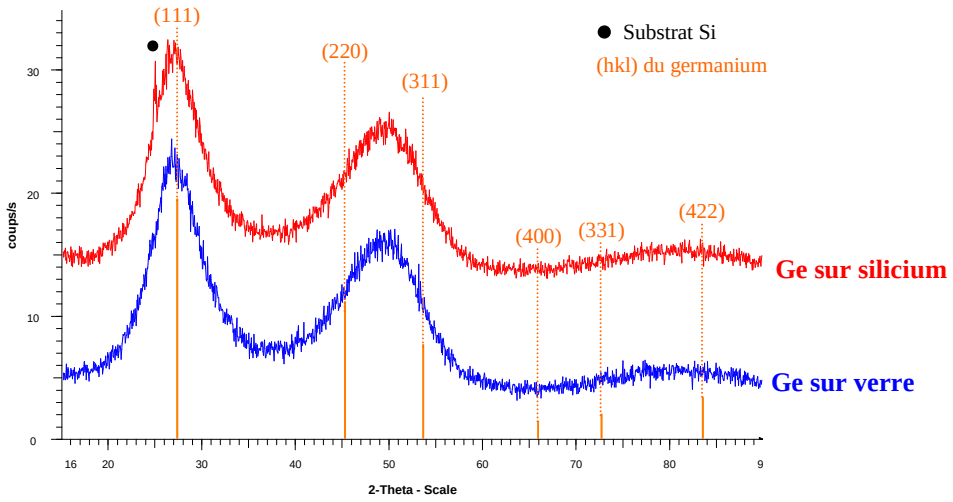


Figure II-10 : Diagramme RX de films de germanium dopé P élaborés à 2 Pa d'argon sur verre et silicium

La seule différence notable entre les deux spectres de la Figure II-10 est l'apparition d'un pic très fin à 2θ = 25° qui est à attribuer au substrat en silicium. A l'aide d'un logiciel AbsorsDX (v 1.1.4), nous avons pu estimer la profondeur de pénétration du faisceau dans le germanium. Ainsi avec un angle d'incidence de 1°, la quasi-totalité du signal diffracté (95%) peut traverser 1,4 µm de germanium. Ces clichés ayant été réalisés sur des films d'une épaisseur de 1µm, il est normal que la contribution du substrat soit visible bien que peu intense.

III- C. Influence de la pression

Des couches de germanium ont été réalisées à différentes pressions de travail comprises entre 0,1 et 2 Pa d'argon. Cette étude a permis de mesurer l'influence de la pression de dépôt sur diverses caractéristiques physiques de ces films.

III- C -1) Sur la morphologie des films :

L'influence de la pression de dépôt sur la morphologie des films minces de germanium a été étudiée à partir d'échantillons d'environ 1 µm d'épaisseur déposés sur des wafers polis de silicium monocristallin.

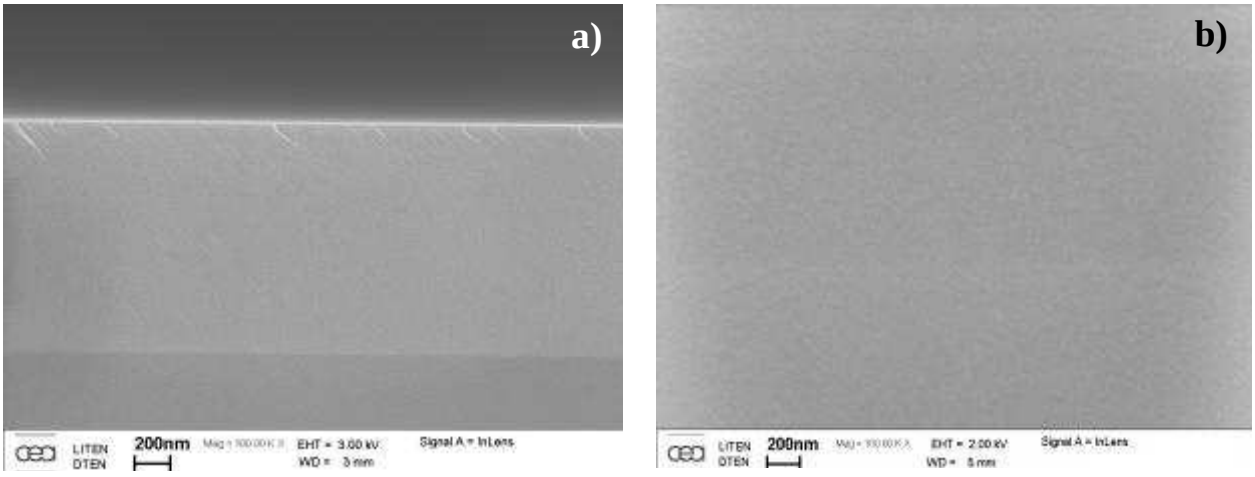


Figure II- 11 : Images MEB-FEG d'une fractographie (a) et de la surface (b) d'un film de Ge élaboré sur silicium sous 0,1 Pa d'argon

Les films de germanium déposés à faible pression présentent un faciès de rupture très net, caractéristique des films de densité importante, comme le montre la Figure II- 11. Ces films ont une surface très lisse sans défaut de croissance visible.

Les films de germanium élaborés à une pression de travail de 2 Pa (cf. Figure II-12) présentent une morphologie d'aspect colonnaire avec une surface granuleuse. Il y a apparition de sortes de coalescences en surface de la couche. La taille de tête de colonne peut être estimer entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres de diamètre.

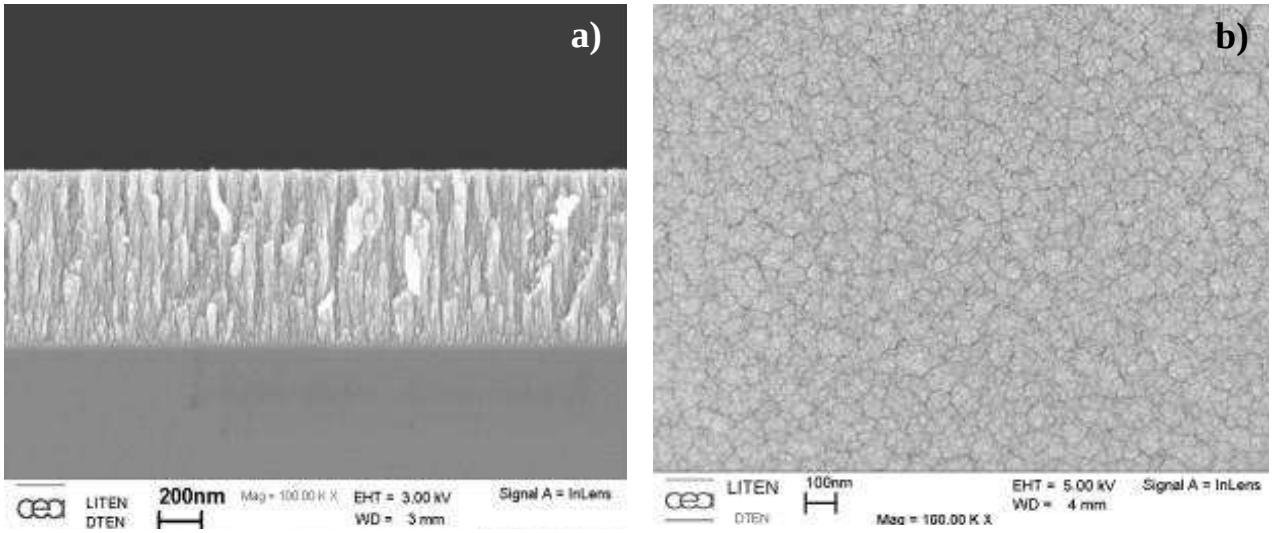


Figure II-12 : Images MEB-FEG d'une fractographie (a) et de la surface (b) d'un film de Ge élaboré sur silicium sous 2 Pa d'argon

Plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer les relations existantes entre la morphologie de films minces élaborés par pulvérisation cathodique et leurs paramètres d'élaboration. Les plus connus sont ceux de Thornton [***3***] qui relie la morphologie à la température du substrat et à la pression totale et celui de Messier [***4***] qui fait intervenir l'énergie cinétique des particules incidentes. La température du substrat n'excédant pas les 150°C lors de cette étude, seule l'énergie cinétique et le flux des particules arrivant sur le substrat peuvent alors modifier la morphologie des films.

L'augmentation de la pression de travail engendre un accroissement du phénomène de thermalisation des espèces présentes entre la cible et le substrat. Ce phénomène se traduit par une dissipation de l'énergie par collisions. A partir d'une certaine pression, ce phénomène n'est plus négligeable car une plus grande quantité d'espèces est présente dans l'enceinte. Les espèces atteignent donc le dépôt avec une énergie plus faible (≈ 0,1 eV) qu'à basse pression et avec un angle d'incidence oblique par rapport au substrat. La mobilité des adatomes s'en trouve alors diminuée et cela conduit à la formation de films de morphologie colonnaire [***5***].

Une pression de travail peu élevée se caractérise par un nombre d'atomes d'argon plus faible dans l'enceinte que pour une pression de travail de 2 Pa. Ainsi à faible pression, l'énergie des espèces incidentes (quelques eV) est supérieure et les adatomes possèdent une énergie plus importante leur permettant de se réarranger plus facilement sur le substrat.

A basse pression, les particules neutres (Ar^+ neutralisé ou Ge pulvérisé) ont un libre parcours moyen proche de la distance cible-substat, d'où une énergie importante et un angle d'incidence proche de la normale au substrat. Ainsi le bombardement in situ des films pendant leur croissance (mécanisme de grenaillage atomique [***6***]) se fait plus important. Ce grenaillage contribuerait à supprimer les vides laissés lors de la croissance du film de germanium et à densifier le dépôt par un réarrangement mécanique des atomes [***7***]. Ainsi à 0,1 Pa d'argon, ces deux phénomènes favoriseraient la croissance d'une couche dense et lisse en surface, comme le montre la Figure II- 11.

Bien que nous n'y ayons pas eu recours, la polarisation du substrat est un autre moyen de densification des films. Sous polarisation, le bombardement du film se faisant par les ions positifs du plasma (Ar+) se trouve augmenté. Cela se traduit par une hausse artificielle de la mobilité des adatomes en surface et donc par une densification du dépôt [***8***]. Cependant si la polarisation est trop importante, la repulvérisation du dépôt devient si forte qu'elle peut induire des défauts de surface. C'est à cause de ce dernier phénomène que nous n'avons pas utilisé cette technique. Une étude approfondie sur l'optimisation de la tension de polarisation du substrat aurait été nécessaire.

III- C -2) Sur la cristallinité des films :

III- C- 2. a) Etude par diffraction des rayons X

Si la pression de travail joue un rôle sur la morphologie des couches minces de germanium, elle n'influence pas leur cristallinité. Les diffractogrammes des deux échantillons (400 nm) élaborés à des pressions de travail de 0,1 et 2 Pa sont très similaires (cf. Figure II-13). Ils possèdent les mêmes caractéristiques que ceux présentés sur la Figure II-10.

Il est admis que les particules cristallisées de faibles tailles engendrent un élargissement des pics de diffraction pouvant entraîner la superposition de différents pics. On peut remarquer sur ces spectres la présence de deux « contributions », l'une pour $2\theta = 27°$ et l'autre, plus large, proche de 50°. Cette dernière pourrait être due la superposition de deux raies caractéristiques des plans (220) et (311) du germanium qui diffractent respectivement aux angles $2\theta = 45{,}3°$ et 53,7°. Il est à noter la présence d'une modulation du bruit de fond peu intense et très large aux angles 2θ supérieurs à 65°.

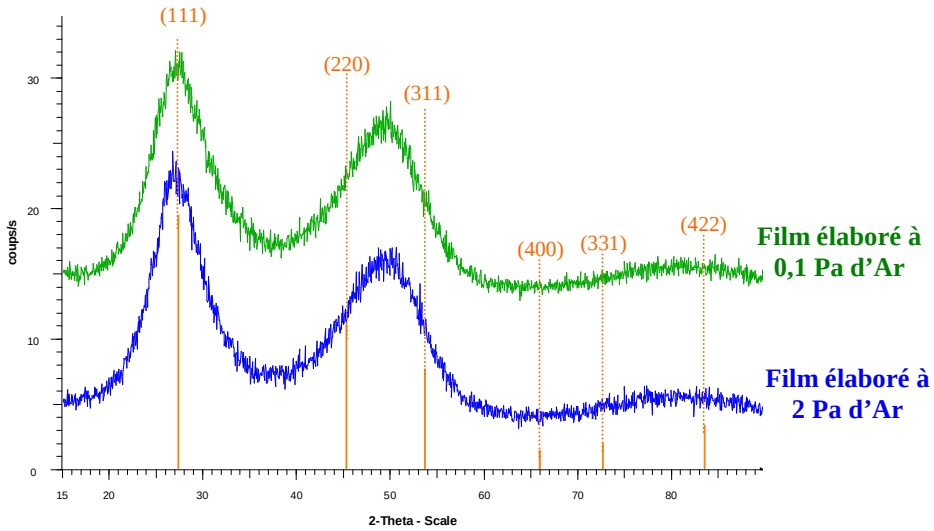


Figure II-13 : Influence de la pression de travail sur les films de germanium dopé P (400nm)

A partir de l'équation de Debye Scherrer [***2***], le phénomène d'élargissement des raies permet d'estimer la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Ainsi pour faire les calculs, nous avons pris en compte la raie sortant à $2\theta = 27°$ car elle n'est caractéristique que d'un seul plan du germanium (111). Nous avons réalisé cette estimation sur plusieurs films de germanium afin d'obtenir une valeur moyenne. La taille moyenne estimée des « cristallites » de germanium est de l'ordre de 1,5 à 2 nm, et cela quelle que soit la morphologie et l'épaisseur du film.

Pour être exact, la formule de Debye Scherrer estime la taille des cristallites qui diffractent perpendiculairement à la surface du film mince. Le calcul ayant été effectué en se basant sur la raie de diffraction du plan (111) de Ge, cette taille permet donc d'évaluer la périodicité des plans (111). D'après les calculs, cette périodicité est vérifiée sur 1,5 à 2 nm. Au plan (111) correspond une distance inter-réticulaire (d) de 0,326 nm, il est possible de dire que les particules de germanium semblent s'ordonner sur 5 à 6 plans atomiques.

Suite à cette étude par DRX, nous pouvons affirmer que les films sont peu cristallisés mais pas qu'ils soient purement amorphes. Vu la faible taille estimée des cristallites, un certain ordre à l'échelle locale peut éventuellement exister. Afin de confirmer ou infirmer cette hypothèse, une étude sur leur microstructure a été entreprise par microscopie électronique à transmission (MET).

III- C- 2. b) Etude de la microstructure par MET

Afin d'obtenir des informations sur la microstructure, des couches minces élaborées sous les mêmes pressions de travail (0,1 et 2 Pa) ont été étudiées à l'aide d'un MET. Les analyses ont été effectuées à partir de films minces déposés sur du silicium. Les échantillons

ont été préparés suivant la méthode décrite précédemment par collage de deux films de germanium sur Si qui ont été amincis mécaniquement puis par bombardement ionique.

Les photographies MET de la Figure II-14 ont été réalisées en champ clair. Elles permettent de visualiser la morphologie des films de manière plus fine. Le germanium élaboré à 0,1 Pa d'argon paraît dense et la présence de larges anneaux diffus sur le cliché de diffraction MET confirme la très faible cristallinité de cet échantillon.

Sur l'image en champ clair de l'échantillon élaboré à 2 Pa, la présence de colonnes, observées précédemment par MEB, sont mises en évidence. Le cliché de diffraction MET est identique à celui du germanium dense avec des anneaux diffus et larges.

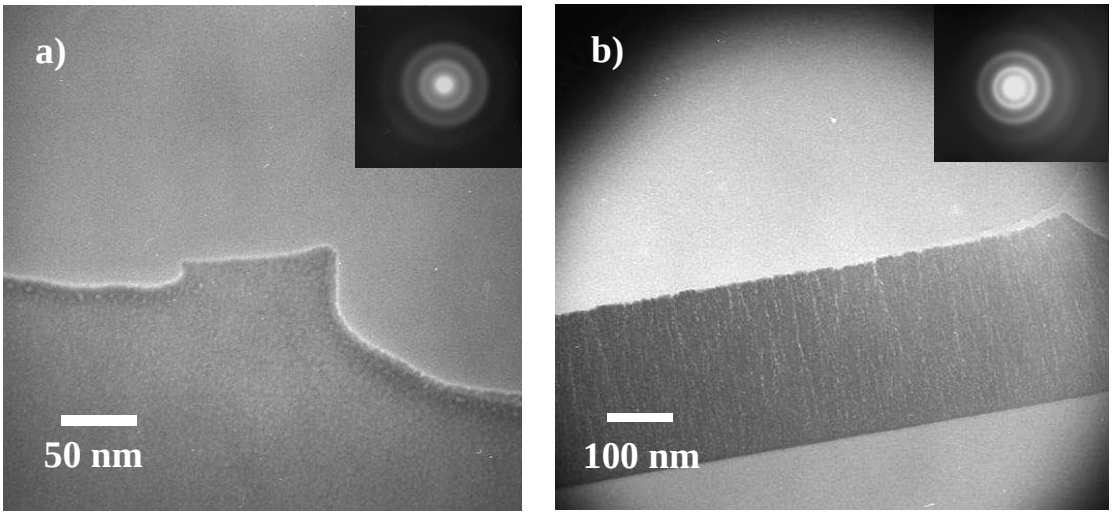


Figure II-14 : Photographies et clichés de diffraction MET pour des films de germanium déposés à des pressions de a) 0,1Pa et b) 2 Pa d'argon

Ces observations, combinées à l'absence de raies bien définies sur les diffractogrammes de rayons X, confirment le caractère majoritairement amorphe des couches. Par conséquent, nous pouvons affirmer que les films de germanium déposés par PVD sont très peu cristallisés quelle que soit la pression. Un ordre à l'échelle atomique peut tout de même exister. Etant donné que la taille estimée des cristallites est de l'ordre de 1,5 à 2 nm (soit une périodicité sur quelques plans inter-réticulaires), seule une étude par microscopie électronique en transmission haute résolution, que nous n'avons pu mener, aurait pu nous permettre de savoir si notre matériau était totalement amorphe ou alors nanocristallisé. Pour la suite de cette étude, nous utiliserons le terme « nanocristallisé » ou « peu cristallisé » pour définir le caractère cristallin des couches de germanium.

III- C -3) Influence de la puissance

La Figure II- 15 représente les diffractogrammes de films de 400 nm de germanium dopé P déposés sur lame de verre à des puissances de 200, 300 et 400 W. On ne note aucune différence d'aspect notable entre les diagrammes RX de ces trois films. Ils semblent conserver une structure très peu cristallisée.

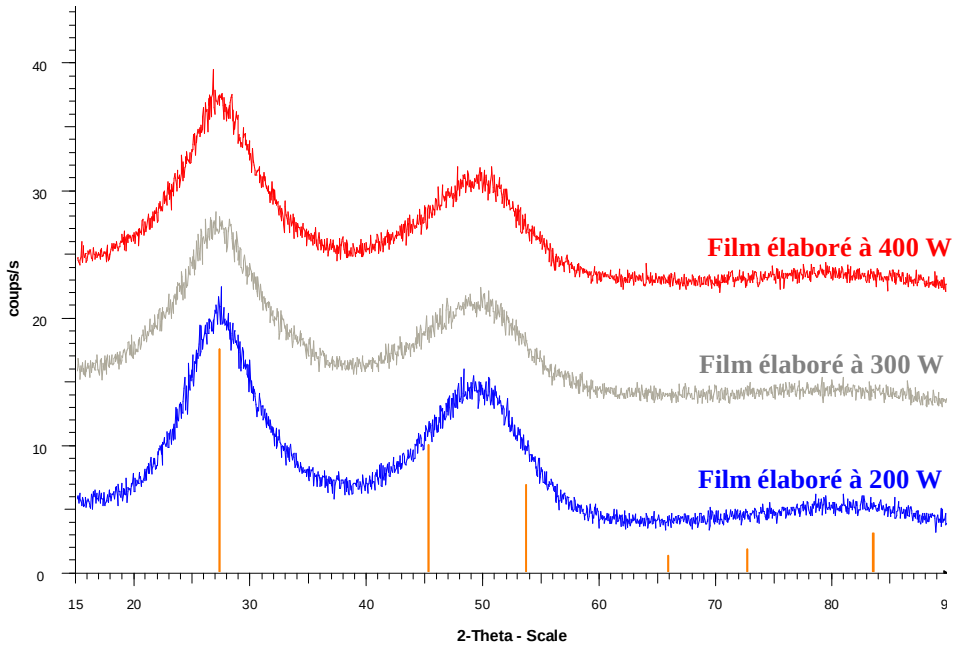


Figure II- 15 : Influence de la puissance sur les films de germanium dopé P (400nm)

Les diagrammes RX présentés sont ceux de films élaborés sous une pression de travail de 2 Pa d'Ar. Nous avons effectué le même type de comparaison (à différentes puissances) sur des couches déposées à faible pression et sur d'autre type de substrat (silicium, cuivre, etc.). Il semblerait que toutes les couches observées restent peu cristallisées en fonction des différents paramètres de dépôts que nous avons pu faire varier.

III- D. Contraintes résiduelles des films

Les dépôts utilisés pour les mesures de contraintes sont réalisés en pleine couche (sans masquage) sur des wafers de silicium de 100 mm de diamètre. En connaissant les propriétés et les dimensions du substrat et du matériau déposé, la déformation peut être convertie en terme de contrainte à partir des travaux de Stoney [***9***]. Ainsi en se basant sur la formule de Stoney et en réalisant un dépôt dont l'épaisseur est très inférieure à celle du substrat ($d_s >> d_f$), il

devient possible, après simplification [***10***], d'estimer la contrainte du film par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{E_s \, d_s^2}{6\left(1+\nu_s\right) d_f \left(R_f - R_i\right)} \qquad (3)$$

où σ : contrainte du film (GPa)
E_s : module d'Young du substrat (112,74 GPa pour Si)
ν : coefficient de Poisson ((0,42)[14] pour Si)
d_s : épaisseur du substrat
d_f : épaisseur de film déposé
R_i et R_f : rayons de courbure du substrat respectivement avant et après dépôt

La contrainte est alors estimée à partir de l'épaisseur du film et de la variation du rayon de courbure du wafer avant et après dépôt. La mesure du rayon de courbure du wafer se fait par déflectométrie laser. L'appareil utilisé pour mesurer les déformations des substrats est un Flexus F2320. L'imprécision sur les mesures de contrainte n'excède pas 5 % tant que le ratio des épaisseurs d_f/d_s ne dépasse pas 0,01 [***11***]. Les substrats de silicium, sur lesquels les dépôts ont été réalisés, ont une épaisseur de 500 µm. Pour conserver une faible incertitude de mesure, nous avons donc limité l'épaisseur des dépôts étudiés à 1 µm maximum (soit d_f/d_s = 0,002).

Le Tableau II-1 regroupe les valeurs de contraintes de films de germanium dopé de 600 nm d'épaisseur et leur évolution en fonction du temps.

	Contrainte après dépôt	Contrainte après un mois et demi	Contrainte après trois mois
Film de Ge élaboré à 0,1 Pa d'Ar	- 453 ± 20 MPa	- 454 ± 20 MPa	- 450 ± 20 MPa
Film de Ge élaboré à 2 Pa d'Ar	0 ± 10 MPa	0 ± 10 MPa	0 ± 10 MPa

Tableau II-1 : Evolution des contraintes sur des films minces de germanium sur wafer de silicium avec le temps

Il semble possible de relier les contraintes des films de germanium à leur morphologie. Les films denses de germanium (0,1 Pa), qui sont contraints en compression (-450 MPa), présentaient un faciès de rupture relativement dense (cf. Figure II- 11). Alors que les films de germanium de morphologie colonnaire (2 Pa) ne sont pas contraints.

Le modèle de « relaxation du joint de grains » [***5,12***] permettrait d'expliquer cette disparition des contraintes de compression lors d'une croissance du dépôt sous une forme colonnaire. Ce modèle est basé sur les forces interatomiques attractives entre deux colonnes pendant la croissance du film (cf. Figure II-16). Les interactions d'attraction entre les atomes de chaque colonne engendrent une modification du rayon de courbure du substrat dans le sens inverse de celui imposé par des contraintes de compression. Ainsi dans notre cas, le film de morphologie colonnaire présente donc une contrainte nulle après élaboration.

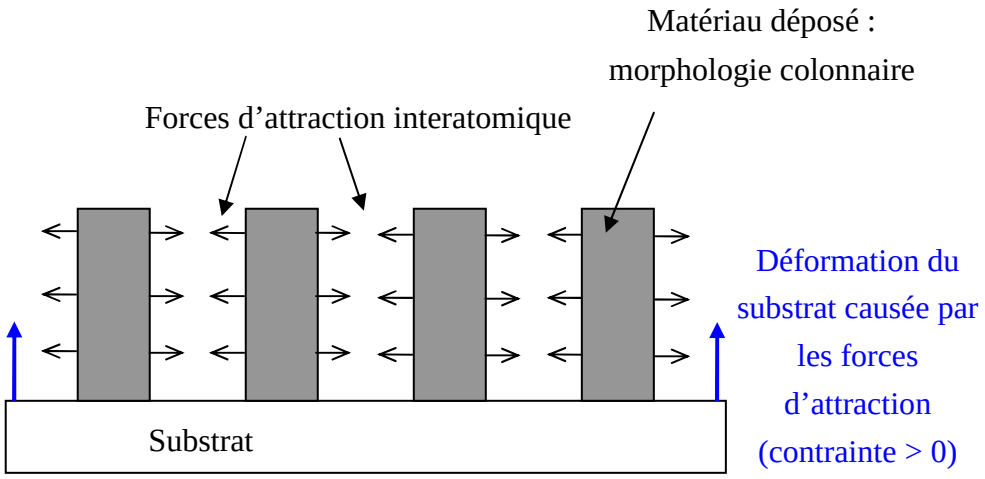


*Figure II-16 : Représentation schématique du modèle de relaxation du joint de grain [**13**]*

Il est à noter que ce modèle a été développé pour des films polycristallins. D'après ce modèle, les contraintes d'extensions seraient inversement proportionnelles à la taille des colonnes. Ainsi plus les colonnes sont petites, plus les attractions entre ces colonnes sont importantes. Etant donné que les contraintes en compression sont totalement compensées par des interactions attractives entre les colonnes, il est possible de supposer que ces interactions sont relativement fortes.

Les mesures de contraintes ont été répétées sur les mêmes films après une durée d'un mois et demi et de trois mois après dépôts. Les wafers avec les couches de germanium ont été conservés à l'air afin voir si une évolution significative se produisait. D'après les valeurs du Tableau II-1, il semblerait qu'une exposition à l'air des films de germanium (dense ou colonnaire) n'influe pas sur la valeur des contraintes.

III- E. Caractérisation chimique des dépôts

Les teneurs en éléments dopants et en impuretés des films ont dû être déterminées à partir de techniques de dosage adaptées aux couches minces étant donné le peu de matière déposée. Les analyses chimiques des éventuelles impuretés présentes dans les films ont été réalisées par RBS (Ruhterford Backscattering Spectroscopy) et par NRA (Nuclear Reaction Analysis). La première méthode nous a permis d'estimer la présence d'argon et de soufre alors que la deuxième a permis d'obtenir des informations sur les éléments plus légers tels que le lithium ou l'oxygène. Ces analyses RBS et NRA ont été réalisées au Centre d'Etude Nucléaire de Bordeaux Gradignan (Arcane). Les taux en dopants ont été mesurés par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) sur l'intégralité de l'épaisseur des films de germanium en réalisant des profils de concentration pour estimer leur homogénéité en concentration.

III- E -1) Les techniques d'analyses

III- E- 1. a) La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford est une méthode d'analyse de surface basée sur le principe de la diffusion d'un atome incident par les atomes du réseau [***14***]. Cette technique consiste à mesurer les énergies des particules rétrodiffusées lorsque qu'un matériau est bombardé par un faisceau de haute énergie (plusieurs MeV). Ce faisceau est généralement constitué de particules monocinétiques $^4He^+$ d'énergie E_0 qui sont générées par un accélérateur de Van de Graaf. Lorsqu'une de ces particules incidentes de masse m_0 entre en collision avec un atome de masse m_1 (avec $m_1 > m_0$), elle subit une répulsion coulombienne. Elle est alors déviée de sa trajectoire initiale et cela modifie son énergie. Ainsi l'énergie de la particule rétrodiffusée est fonction des masses m_0 et m_1 et de l'énergie incidente E_0. Les caractéristiques (masse, énergie, etc.) des particules incidentes étant connues, il est possible de déterminer la masse et donc la nature de chaque élément détecté. Le spectre obtenu donne pour chaque élément un pic dont l'aire est proportionnelle au nombre d'atomes par unité de surface. La largeur du pic qui représente la perte d'énergie de l'espèce incidente est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Cette méthode quantitative permet de doser les différents éléments sur plusieurs centaines d'angströms et elle donc est particulièrement adaptée à des études en couches minces.

III- E- 1. b) L'analyse par réaction nucléaire (NRA)

Alors que la spectroscopie RBS est bien adaptée à l'analyse des éléments lourds, l'analyse par réaction nucléaire induite par des protons ou des particules α est la technique la plus appropriée pour quantifier les éléments légers. Cette méthode a été choisie dans le but de vérifier si les films de germanium ne présentaient pas de trace de contamination par le lithium étant donné que l'enceinte PVD est utilisée à la fois pour le dépôt des électrodes (Ge, TiOS, etc.) que pour le LiPON et l'évaporation du lithium.

La réaction nucléaire employée pour la détermination de la composition en lithium est la suivante :

$$^{7}\mathrm{Li} + \mathrm{p} \rightarrow \alpha + {}^{4}\mathrm{He} \qquad (4)$$

En utilisant un faisceau de protons d'énergie constante (≈ 1 MeV), le lithium contenu dans la couche à analyser réagit avec les protons pour donner de nouvelles particules. Le nombre de particules α détectées est proportionnel à la valeur absolue de la teneur en lithium à condition de connaître tous les paramètres, en particulier la dépendance en énergie de la section efficace de réaction. L'utilisation d'étalon permet de s'affranchir de la connaissance des paramètres expérimentaux. Pour ces analyses, un échantillon étalon de LiF a été utilisé pour déterminer le rendement des particules α. Une fois le rendement déterminé, la quantité de lithium dans les films minces a été calculée en se basant su la relation suivante :

$$\text{Quantité de Li} = \frac{\text{Aire du pic}}{\left(\text{Charge accumulée} \times \text{Rendement des particules } \alpha\right)} \qquad (5)$$

III- E- 1. c) La spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires est une technique qui repose sur l'analyse en masse de particules ionisées émises lorsqu'une surface, généralement un solide, est bombardée par un faisceau d'ions primaires (Ar^+, Cs^+, Ga^+, …) de quelques keV. Ces ions primaires, par les collisions avec les atomes de l'échantillon, perdent une partie plus ou moins importante de leur énergie en pénétrant dans celui-ci (cascade de collisions). Si l'énergie transmise aux atomes de l'échantillon est suffisamment élevée, ces derniers peuvent changer de site ou être éjectés (cf. Figure II-17).

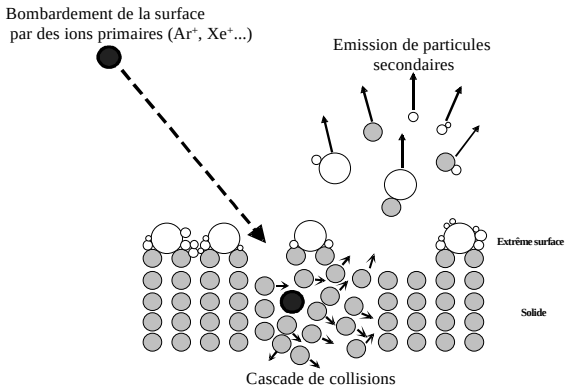


Figure II-17 : Principe d'émission des particules secondaires par bombardement (SIMS)

Parmi les particules émises, ce sont les ions qui vont être analysés au moyen d'un spectromètre de masse. Tous les ions sont issus des premières couches atomiques de la cible [***15***]. Ainsi la technique SIMS est par nature une technique d'analyse de surface destructrice. Une fois les atomes de surface pulvérisés, la mesure suivante permet de doser les couches atomiques inférieures et de déterminer un profil de concentration de l'élément dosé.

III- E -2) Dosage des impuretés des films

L'enceinte de dépôt que nous avons utilisée permet d'élaborer des empilements tout solide complets. Divers éléments sont donc pulvérisés à l'intérieur de ce bâti et peuvent entraîner d'éventuelles pollutions des couches minces. L'élément les plus fréquemment rencontré est le lithium car il entre dans la composition de l'électrolyte solide (LiPON) et qu'il est évaporé régulièrement dans l'enceinte afin de réaliser les électrodes négatives des microaccumulateurs au lithium.

Afin de vérifier la composition chimique des films minces après dépôts, nous avons effectué des dosages par RBS pour l'argon et le soufre et par NRA pour les éléments plus légers (lithium et oxygène). Le Tableau II-2 regroupe les teneurs de ces différents éléments moyennées sur plusieurs échantillons de germanium dense dopé P.

Elément dosé	Ar	Li	O	S
Teneur (%)	2,9 ± 0,5 %	< 0,05 %	2 %	< 0,5 %

Tableau II-2 : Teneur de différents éléments dans les films de germanium dopé élaborés sous 0,1 Pa d'Ar

Les concentrations en lithium et en soufre des films sont très faibles, signe qu'il n'y a pas de contamination des films par les éventuels dépôts précédents. Le dosage de l'oxygène est fourni à titre indicatif. Il nous permet d'estimer le taux d'oxydation des échantillons

lorsqu'ils sont conservés à l'air. En effet, le réacteur est maintenu sous vide secondaire minimisant la quantité d'oxygène résiduelle présente au cours des dépôts. De plus, à leur sortie de l'enceinte, les films sont gardés sous argon. Les deux pourcent d'oxygène dosé correspondent à la formation d'oxyde en surface des dépôts. Cette oxydation s'est produite entre la sortie de la boîte à gants et la mesure de dosage.

Ces résultats montrent que de l'argon a été introduit dans les films de germanium au cours de l'élaboration. Bien qu'il conserve une compacité élevée, ce film doit présenter une densité légèrement inférieure à la valeur théorique (5,323 g/cm^3). Ainsi les valeurs de capacité massique et le taux de lithium inséré dans les électrodes denses, que nous présenterons au cours des études électrochimiques, seront un peu sous estimées. Ces unités ne seront utilisées que dans le cas des films denses en prenant, pour les calculs, la densité théorique du germanium. Pour les dépôts présentant une morphologie de type colonnaire, nous n'avons pas pu déterminer leur densité avec une précision satisfaisante. Donc leur capacité sera fournie uniquement par unité volumique, soit en µAh/cm².µm.

III- E -3) Dosage des éléments dopants

Les profils de concentrations du bore et du phosphore ont été effectués par SIMS sur des films de 200 nm d'épaisseur pour le germanium dopé P et de 450 nm pour Ge dopé N.

Ces analyses ont dû être sous-traitées car nous ne disposions pas des échantillons étalons nécessaires afin d'estimer correctement la concentration des dopants. Des profils de concentrations sur le bore et le phosphore ont été effectués sur toute l'épaisseur des films afin de vérifier l'homogénéité du dopage. La mesure a été réalisée à l'aide d'un faisceau d'ions Cs^+ (15 keV) pour l'analyse des dopants P (bore) et un faisceau O_2^+ (5 keV) pour le dosage du dopant N (phosphore). La précision des valeurs fournies par l'analyse SIMS peut être estimée à environ 10 %. La précision dépend de la combinaison des impuretés présentes dans la matrice et du protocole d'analyse (étalon, etc.).

Les concentrations en dopant sont constantes quelle que soit la profondeur d'analyse comme le montrent les profils de la Figure II-18.

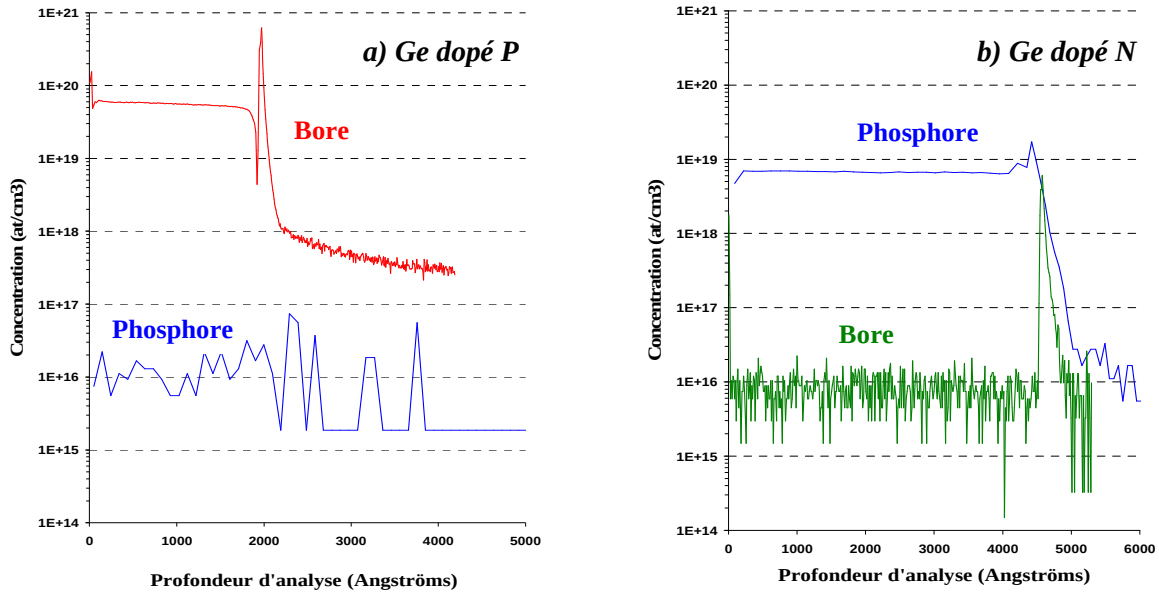


Figure II-18 : Comparaison des profils de dosage SIMS du bore et du phosphore pour des films de germanium : a) dopés P, b) dopés N

Lors du passage de l'interface germanium/silicium, il y a une légère perturbation des valeurs de concentration provenant d'un artefact de la mesure dont nous ne tiendrons pas compte. Les concentrations de dopants sont moyennées sans prendre en compte les valeurs mesurées près de la surface et de l'interface. Elles sont regroupées dans le Tableau II- 3. Le phosphore est un élément donneur d'électron qui induit donc un dopage de type N alors que le bore est un élément accepteur d'électron et son incorporation conduit à un dopage de type P.

	Concentration en dopants N (at. de P/cm^3)	Concentration en dopants P (at. de B/cm^3)
Films de Ge dopé P	**1,3 .10^{16}**	**5,5 .10^{19}**
Films de Ge dopé N	**6,7 .10^{18}**	**8,4 .10^{15}**

Tableau II- 3 : Concentrations en éléments dopants des films de germanium dopé

Nous avons choisi délibérément des concentrations en dopants élevées dans nos films de germanium. Les concentrations en éléments dopants sont d'environ 6.10^{18} at. de phosphore/cm^3 pour le film dopé N et de 5.10^{19} at. de bore/cm^3 pour le film dopé P.

Comme nous l'avons déjà précisé, les concentrations demandées en éléments dopants pour les cibles sont de 10^{20} at./cm^3. Différentes explications peuvent être fournies pour expliquer cet écart entre les teneurs en dopant mesurées dans les films et celles que nous avions demandées. Il n'est pas à exclure soient des imprécisions sur les mesures SIMS des films, soient des erreurs dans le processus de fabrication des cibles conduisant des concentrations en éléments dopants différentes entre les cibles dopées N et dopées P.

III- F. Résistivité électronique

Les mesures de résistivité des films ont été réalisées avec l'aide d'un appareil de mesure 4 pointes. Un courant continu est imposé entre les deux pointes extérieures et la mesure de potentiel est effectuée par les deux pointes centrales. Les films de germanium ont été déposés sur des plaques de verres de dimensions suffisantes afin de s'affranchir des facteurs de forme de l'échantillon. Dans ces conditions, la formule employée pour les calculs est donnée par l'équation suivante [***16***] :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2}\frac{U}{I}e \quad = 4.532\frac{U}{I}e$$

où I : intensité imposée (A)
U : potentiel mesuré (V)
e : épaisseur du film (cm)
ρ : résistivité du film (Ω.cm)

En comparant les valeurs entre les films déposés à faible et à plus haute pression, on s'aperçoit qu'ils présentent une différence de conductivité non négligeable. Les films denses ont une résistivité de 3 à 5 fois plus faible que les films de morphologie colonnaire (cf. Tableau II-4). Cette observation s'explique par la présence d'espaces vides que sont les intervalles qui séparent les colonnes dans les films déposés à 2 Pa. Les électrons ne pouvant pas traverser ces interstices, ils sont obligés de les contourner. Cela se traduit par une augmentation de la résistivité de la couche colonnaire. Cet accroissement est indépendant du type de dopage.

Etat cristallin du germanium	Peu cristallisé		Peu cristallisé		Peu cristallisé	Cristallisé (d'après [***17***])
Concentration en dopants dans les films (at./cm^3)	**5,5.10^{19} at. de B 1,3.10^{16} at. de P**		**8,4.10^{15} at. de B 6,7.10^{18} at. de P**		≈ 0	0
Type de dopage	**Dopé P**		**Dopé N**		**Non dopé**	**Non dopé**
Pression de travail (Pa)	0,1	2	0,1	2	0,3	Valeur théorique
Résistivité (en Ω.cm)	175	500	33	150	800	50

Tableau II-4 : Récapitulatif des caractéristiques physiques des films minces de germanium

Le film de germanium non dopé a été déposé à une pression d'argon faible et il possède une morphologie dense également (cf. Figure III-52-a). Il présente une résistivité d'environ 800 Ω.cm ; cette valeur est en toute logique supérieure à celle des films denses dopés N ou P.

Les valeurs de résistivité des films dopés sont élevées par rapport à la valeur théorique d'un film cristallisé non dopé. Cela est dû au fait que les dopants dans ces films n'ont pas été activés. Cette activation nécessite un recuit à très haute température qui permet aux éléments dopants de se placer dans les sites interstitiels du matériau augmentant ainsi la conductivité du film. Dans le cas du silicium, cette température peut atteindre 1000°C. Un recuit à de telles températures n'est pas envisageable pour les applications visées et cela entraînerait la cristallisation du germanium.

A titre indicatif, nous avons effectué le calcul de la résistivité correspondant aux teneurs en dopants à partir des travaux de Thurber [***18***]. En se basant sur les concentrations en bore et en phosphore, on devrait retrouver des résistivités respectives de 8.10^{-4} Ω.cm pour le film dopé P et de 2.10^{-3} Ω.cm pour le dopé N. Cet écart avec nos mesures s'explique par le fait que les dopants n'ont pas été activés et que les films élaborés sont peu cristallisés.

Le film dopé P présente une conductivité inférieure à celle du dopé N bien que la concentration en dopant soit supérieure dans le film dopé P (5.10^{19} at. de bore/cm^3) que dans la couche dopée N (6.10^{18} at. de phosphore/cm^3). Il est connu que, pour une concentration identique en dopant dans un même semi-conducteur, le film dopé P présentera une résistivité supérieure à celle du film dopé N [***18***]. De plus, il s'agit de films peu cristallisés et non activés mais l'écart de résistivité nous paraît trop important pour que cela justifie entièrement cette observation. Un autre facteur pourrait éventuellement s'ajouter au précédent. Le germanium dopé P, dont le dépôt est plus résistif, était d'une pureté inférieure (99,99 %) à celui dopé N (99,999 %). La différence de pureté entre les deux cibles dopées pourrait également influer sur la conductivité des films.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les différentes conditions opératoires pour l'élaboration des dépôts de germanium par pulvérisation cathodique magnétron. Ces couches minces ont ensuite été caractérisées physiquement et chimiquement à l'aide de diverses techniques en fonction des paramètres de dépôt.

Parmi les différents paramètres étudiés, seule la pression de travail montre une très forte influence sur la morphologie des films minces de germanium réalisés par pulvérisation cathodique magnétron.

L'importante énergie cinétique des particules de germanium pulvérisées sous faible pression couplée à l'effet de grenaillage atomique conduisent à une densification des dépôts. Ainsi les films minces de germanium présentent une forte compacité et un aspect de surface parfaitement lisse pour une pression d'argon de 0,1 Pa. Inversement, les couches déposées à 2 Pa présentent, quant à elles, une morphologie de type colonnaire engendrée par la dissipation de leur énergie par collision avec les atomes d'argon. L'état de surface des films joue un rôle très important dans l'optique d'une utilisation de ces dépôts comme électrode négative pour microaccumulateur tout solide.

Il est possible de relier la morphologie aux contraintes résiduelles mesurées dans ces films. En effet, le film dense présente de fortes contraintes en compression alors que le film colonnaire n'est quasiment pas contraint. Les forces d'attraction interatomique (entre les atomes des colonnes) permettent d'expliquer ce phénomène de diminution des contraintes compressives.

L'étude de la structure et de la microstructure des films a permis de mettre en évidence leur très faible cristallinité. Il n'est pas exclu qu'il puisse exister une périodicité sur quelques plans atomiques. Aucun des paramètres de dépôt étudié ne semble modifier perceptiblement leurs propriétés cristallines. En revanche, il est intéressant de noter que les films synthétisés à pression élevée ont également une faible cristallinité malgré une structure totalement colonnaire.

Les analyses chimiques ont montré que les films élaborés ne présentaient pas de traces importantes d'impuretés. Malgré des conductivités électroniques peu élevées pour des films dopés, les teneurs en éléments dopants (B ou P) sont homogènes en épaisseur. Seul le

germanium dopé N a une concentration inférieure d'un facteur 10 au taux initial de la cible (10^{20} at./cm^3).

Ce travail a permis de faire une sélection parmi les paramètres de dépôt pouvant avoir une influence sur les caractéristiques morphologiques des films minces. Il est possible de penser que cette influence se répercutera également sur leurs performances électrochimiques. Ce chapitre constitue donc une première étape dans la compréhension des relations existant entre les conditions de dépôts, les propriétés structurales, morphologiques et chimiques et le comportement électrochimique des films minces de germanium.

Bibliographie du chapitre II

[*1*] B. Stauder, **Synthèse et caractérisation de films Al-O, Al-N et Zr-O préparés par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives**, Thèse INPL, Nancy (1994)

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

[*3*] J.A. Thornton, **Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings**, J. Vac. Sc. Tech. 11, p.666 (1974)

[*4*] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, **Revised structure zone model for thin film physical structure**, J. Vac. Sc. Tech. A2, p.500 (1984)

[*5*] F.A. Doljack, R.W. Hoffman, **The origin of stress in thin nickel films**, Thin Solid Films 12, p. 71 (1972)

[*6*] F.M. DHeurle, **Aluminium films deposited by rf sputtering**, Metal. Trans. 1, p.725 (1970)

[*7*] J.A. Thornton, **The microstructure of sputtered-deposited coatings**, J. Vac. Sc. Tech. A4, p.3059 (1986)

[*8*] D.M. Mattox, G.J. Kominiak, **Structure modification by ion bombardment during deposition**, J. Vac. Sc. Tech. 9, p.528 (1971)

[*9*] G.G. Stoney, **The tension of thin metallic film deposited by electrolysis**, Proc. R. Soc. A 82, p.172 (1909)

[*10*] L.G. Jacobson, F.L. Freire, **Influence of the plasma pressure on the microstructure and mechanical properties of amorphous carbon films deposited by direct current magnetron sputtering**, J. Vac. Sci. Technol. A 17, p.2841 (1999)

[*11*] C.A. Klein, **How accurate are Stoney's equation and recent modifications**, J. Appl. Phys. 88, p. 5487 (2000)

[*12*] J.A. Finegan, R.W. Hoffman, **Stress an stress anisotropy in evaporated iron films**, J. Applied Physic 30, p.597 (1959)

[*13*] J.A. Thornton, D.W. Hoffman, **Stress-related effects in thin film**, Thin Solid Films 5, p.171 (1989)

[*14*] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, **Backscattering spectroscopy**, Academic Press, San Diego (1978)

[*15*] M.J. Pellin, J.W.Burnett, **Depth of origin of sputtered atoms**, Pure & Appl. Chem. 65, p.2361 (1993)

[*16*] L.B.Valdes, **Resistivity measurement on Ge for transistor**, Proc IRE, p.420 (1954)

[*17*] J.D. Cutnell, K. Johnson, W. Physics Fourth Edition, John Wiley & Sons, Canada (1998)

[*18*] Thurber, Mattis, Liu, Filliben, **The relationship between resistivity and dopant density for phosphorus-and boron-doped silicon,** Nat. Bur. Stand. Sp. Publ. 400-64, p. 34 et 40 (1981)

Chapitre III

Caractérisation électrochimique des couches minces de germanium

Caractérisation électrochimique des couches minces de germanium

Sommaire

I. Les techniques de caractérisation électrochimique *82*
I- A. Dispositifs expérimentaux en électrolyte liquide 83
I- B. Les méthodes de caractérisation électrochimique 83
II. Comportement électrochimique des films au cours des premiers cycles *86*
II- A. Etude en cyclage galvanostatique 87
II- B. Etude par voltampérométrie cyclique 91
III. Etude cinétique de l'insertion des ions lithium dans les films de germanium par GITT *94*
III- A. Linéarité des coefficients de diffusion en fonction de l'épaisseur 95
III- B. Comparaison des D_{Li+} lors de la charge et la décharge 96
III- C. Influence du dopage 97
IV. Etude des alliages Li_xGe formés lors du cyclage *98*
IV- A. Analyse *ex situ* des films minces lithiés 99
IV- B. Analyse *in situ* de la poudre cristallisée de Ge 102
V. Comportement à différentes densités de courant *110*
V- A. Influence de l'oxydation des électrodes en germanium 111
V- B. Influence du dopage 115
V- C. Influence de la morphologie des films 117
V- D. Influence de l'épaisseur sur la profondeur de lithiation 120
VI. Comportement en cyclage longue durée *123*
VI- A. Influence du dopage 124
VI- B. Influence de l'épaisseur 128
VII. Etude de différents paramètres sur la tenue en cyclage *131*
VII- A. Influence de la fenêtre de potentiel 132
VII- B. Influence du substrat 133
VII- C. Addition d'un élément d'alliage : l'argent 149
VII- D. Etude d'un empilement multicouche Ge/Fe 154
Conclusion *159*
Bibliographie du chapitre III *161*

Ce chapitre porte sur l'étude des propriétés électrochimiques des couches minces de germanium élaborées par pulvérisation cathodique en tant que matériau d'électrode négative. Ces films ont été caractérisés précédemment en fonction des conditions d'élaboration afin de déterminer leur état cristallin, leur morphologie et leur composition chimique. Le paramètre le plus influent est la pression de travail qui permet d'obtenir des morphologies compactes ou alors plus poreuses avec un faciès de rupture d'aspect colonnaire. Cependant, cette pression ne modifie aucunement le caractère peu cristallisé des différentes couches.

Le but de cette partie est de corréler les performances électrochimiques aux propriétés physico-chimiques des films de germanium ainsi qu'à leurs conditions de dépôt en se basant sur les résultats du chapitre précédent.

Dans un premier temps, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation électrochimique employées ainsi que les dispositifs utilisés pour déterminer les performances des électrodes en électrolyte liquide. Ensuite, les couches minces ont été testées afin de déterminer leur comportement électrochimique au cours des premiers cycles.

Des études sur l'insertion du lithium dans le germanium ont été menées. En premier lieu, il s'agissait de déterminer les coefficients de diffusion de Li^+ en fonction de l'état de charge de l'électrode. Dans un second temps, nous avons voulu identifier les différentes phases formées au cours du cyclage par des analyses par diffraction des rayons X *ex* et *in situ*.

Ensuite des tests à différentes densités de courant et sur la tenue en cyclage ont été conduits en fonction des caractéristiques des films (morphologie, dopage, épaisseur, etc.). Différentes propositions ont été avancées afin d'essayer d'expliquer les différences de comportement observées. Ces travaux ont également permis de mieux comprendre les étapes conduisant à une perte de cyclabilité des électrodes.

Finalement, diverses solutions ont été proposées puis testées dans le but de remédier au manque de cyclabilité des films en jouant sur les propriétés ou la nature du substrat et la structure des électrodes.

I. Les techniques de caractérisation électrochimique

Le comportement des films minces a été étudié dans un premier temps en électrolyte liquide à l'aide de cellules à deux électrodes. Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, il existe plusieurs unités afin de formuler les capacités des films. Il y a la capacité surfacique exprimée en $\mu Ah/cm^2$, la capacité volumique en $\mu Ah/cm^2.\mu m$ et la capacité massique mAh/g. Etant donné que nous n'avons pas pu estimer les densités respectives des couches minces de manière fiable, nous nous sommes basés sur les densités théoriques pour calculer les capacités massiques. Si nous avons à comparer les performances de dépôts denses et colonnaire (donc de densités différentes), nous utiliserons uniquement les $\mu Ah/cm^2.\mu m$. La capacité massique (mAh/g) des électrodes ne sera donc utilisée que pour les films présentant une forte compacité (i.e. pour les films de germanium élaborés à faible pression).

I- A. Dispositifs expérimentaux en électrolyte liquide

Le comportement électrochimique des films minces a été étudié en utilisant des cellules à deux électrodes. La contre-électrode est constituée d'une feuille de lithium de 135 µm d'épaisseur déposée sur un disque d'inox et fait également office d'électrode de référence. L'électrolyte liquide utilisé est une solution commerciale (Mitsui) d'un sel de lithium ($LiPF_6$) dans un mélange équimolaire 1:1 de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diéthylène (DEC). La contre-électrode est isolée de l'électrode de germanium par une pastille de Viledon® imbibée d'électrolyte et d'un séparateur en Celgard 2400® qui permet d'éviter la formation de dendrites de lithium lors de la recharge. Le montage de ces dispositifs électrochimiques est effectué en boite à gants sous atmosphère d'argon (teneurs en H_2O et O_2 < 3 ppm). La chaîne électrochimique étudiée est la suivante : Ge / $LiPF_6$, EC-DEC (1:1) / Li.

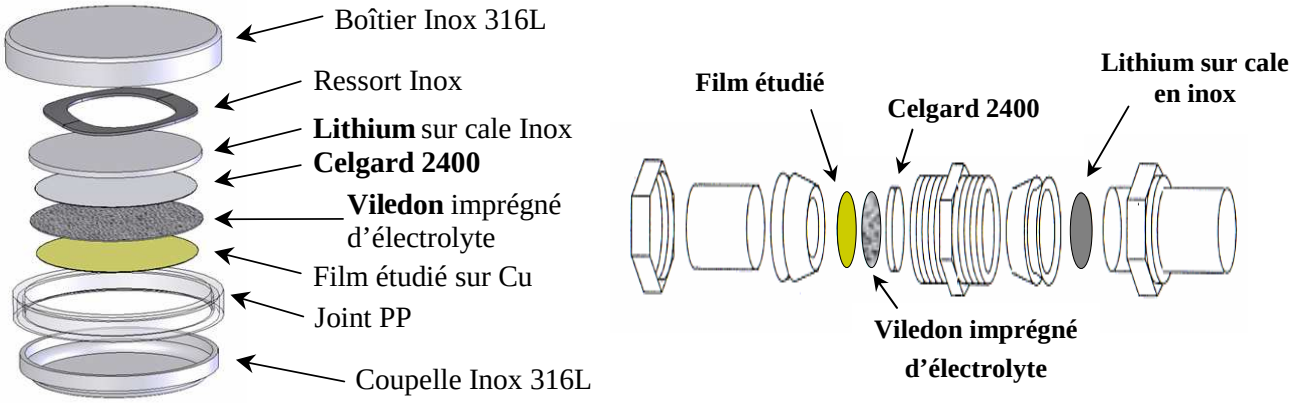


Figure III- 1 : Schémas des dispositifs utilisés pour tester les films minces en électrolyte liquide : a) Pile bouton b) Swagelock ®

Deux types de cellules ont été utilisés (cf. Figure III- 1). Les piles boutons ont servi pour les études de coefficient de diffusion, chronopotentiométriques et en voltampérométrie cyclique. Les Swagelock®, dont le démontage est plus facile, ont été pris pour l'étude par diffraction *ex situ* des phases formées lors du cyclage.

I- B. Les méthodes de caractérisation électrochimique

I- B -1) Le cyclage galvanostatique

Les tests électrochimiques sur les films minces, qu'ils s'agissent de ceux effectués à différentes densités de courant (en régime) ou sur la durée de cyclage, ont été réalisés par

cyclage galvanostatique ou chronopotentiométrique. C'est à dire qu'un courant constant est imposé lors de la décharge et la charge pendant que le potentiel est enregistré en fonction du temps. Ces tests ont été réalisés sur un banc de cyclage commercial Arbin Instrument BT 20001 32 voies. Cet appareil présente une précision de mesure médiocre (0,1% de la pleine échelle), soit une mesure du courant précise à ± 0,1 µA.

Afin de pouvoir comparer l'influence des différents paramètres d'élaboration des films sur leurs performances électrochimiques, nous avons réalisé la plupart des tests galvanostatiques sur la même fenêtre de cyclage : 0,05 à 1,5 V vs. Li/Li^+.

I- B -2) La voltampérométrie cyclique

Afin d'identifier avec plus de précision les potentiels auxquels ont lieu les réactions d'insertion du lithium dans le matériau d'électrode, nous avons effectué des voltampérométries cycliques sur une plage de potentiel identique. Cette technique consiste à imposer une variation de potentiel linéaire en fonction du temps et à enregistrer les variations de courant que cela entraîne. Ainsi lorsque le potentiel atteint une valeur à laquelle se produit une réaction électrochimique, l'intensité mesurée augmente proportionnellement à la quantité de lithium échangé. Ce pic de courant permet alors d'identifier le potentiel auquel se produit le phénomène. Cette technique nécessitant plus de précision dans les mesures, nous avons utilisé un appareil de type Biologic VMP 2 -12 voies. Ce dispositif permet de mesurer des variations de courant inférieures à 0,75 nA (0,005 % du calibre) et à 75 µV en potentiel (0,0015%). Il est à noter que ce même appareil a été employé pour les mesures de coefficient de diffusion par GITT. La programmation et les mesures se font via l'intermédiaire du logiciel EC-lab (V9.24).

I- B -3) La mesure GITT

I- B- 3. a) Principe de la mesure

La méthode GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) consiste à appliquer un courant constant i pendant un intervalle de temps τ fixé, suivi d'une période de relaxation en circuit ouvert (i = 0) et à mesurer l'évolution du potentiel aux bornes de l'accumulateur. Cette méthode a été développée par Weppner et Huggins [***1***].

En partant de la relation de Fick et en se basant sur certaines approximations (cf. Annexe), on obtient l'équation (1) qui nous donne accès au coefficient de diffusion des ions lithium à un potentiel donné.

$$D_{Li} = \frac{4L^2}{\pi\tau}\left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t}\right)^2 \qquad (1)$$

où D_{Li} : coefficient de diffusion de Li+ dans le matériau d'électrode (cm²/s)

L : parcours moyen des ions lithium dans le matériau (cm)

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

ΔE_s : variation de potentiel après relaxation lors d'un seul saut GITT (V)

ΔE_t : variation de potentiel totale (hors chute ohmique) après un saut GITT (V)

Les données obtenues sont ensuite traitées afin d'isoler, pour chaque saut de courant, les paramètres nécessaires à l'estimation du coefficient de diffusion du lithium au potentiel donné.

Nous avons présenté l'allure caractéristique de la réponse d'un film de germanium en pile bouton suite aux sauts de courant GITT successifs sur la Figure III-2.

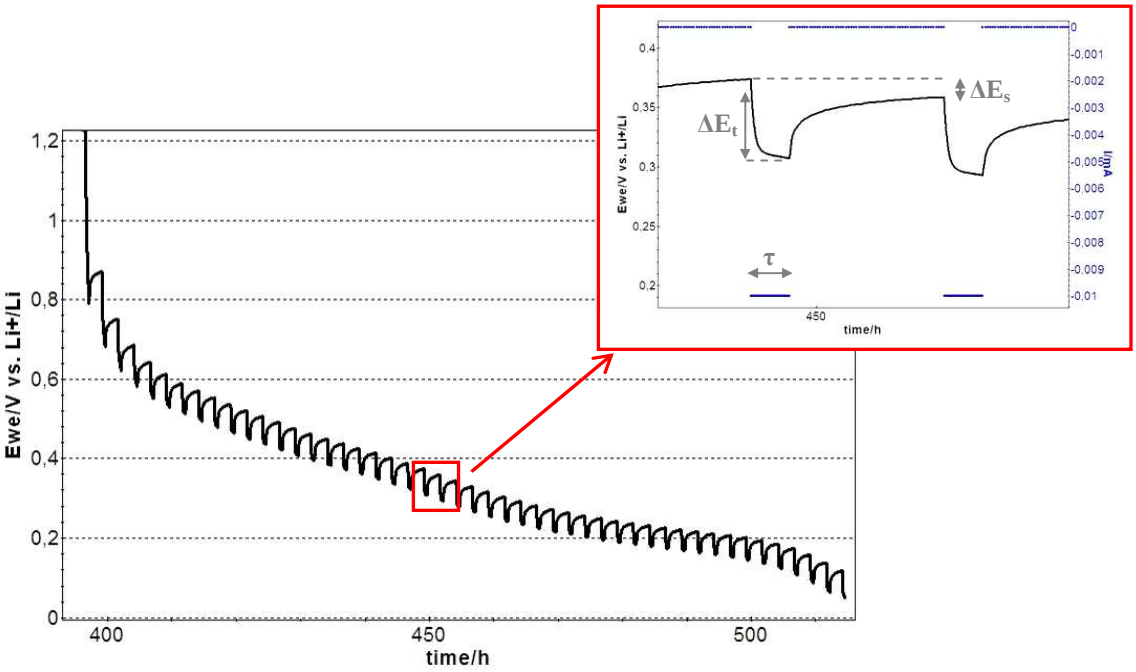


Figure III-2 : Allure typique d'une courbe GITT d'un film de germanium peu cristallisé (200nm) au cours d'une décharge

Il est à noter que durant la relaxation (i = 0), il se produit une variation du potentiel de l'accumulateur (cf. Figure III-2 : encadré rouge). Pendant cette relaxation, il se produit une diffusion des ions lithium au sein du matériau. Cela se traduit sur les courbes E = f(t) par l'existence d'une polarisation, c'est-à-dire une augmentation du potentiel en fin de décharge ou par une diminution en fin de charge. Ce phénomène s'explique par une homogénéisation progressive de la concentration en lithium dans l'ensemble du matériau. Au cours de la

décharge, les ions Li^+ insérés forment une couche de composition Li_{X1}<H> en surface du matériau hôte. Si l'on prend comme exemple une particule de matériau, ces ions vont diffuser lentement au cœur du matériau lors de la relaxation jusqu'à ce que l'ensemble du grain ait une composition homogène Li_{X2}<H> (cf. Figure III-3). La teneur en lithium X_1 étant supérieure à X_2, cela va se traduire par une différence de potentiel supérieure entre Li_{X2}<H> et Li qu'entre Li_{X1}<H> et Li, d'où une augmentation de potentiel ($U_2 > U_1$).

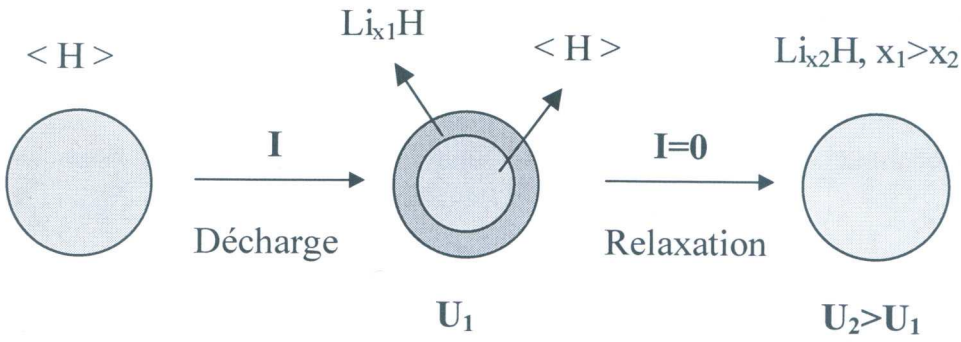


*Figure III-3 : Explication schématique du phénomène d'augmentation du potentiel après un saut de courant négatif (GITT) au cours d'une relaxation d'après [**2**]*

I- B- 3. b) Conditions opératoires

Pour ne pas trop s'éloigner des approximations utilisées pour résoudre l'équation de Fick (cf. Annexe), il est important que la charge et la décharge soient réalisées à des régimes de cyclage lents. Nous avons donc choisi d'imposer des sauts de courant de 10 µA pendant 30 minutes suivis d'un temps de relaxation de 2 h. Après un saut, le potentiel ne se stabilise pas complètement, même après 24h de relaxation, à cause d'un processus d'homogénéisation du lithium relativement lent dans les films. Nous avons donc choisi de fixer un temps de repos correspondant à une variation de potentiel inférieure à 0,5 mV/h, soit une relaxation de 2h. La plage d'étude des coefficients de diffusion a été fixée entre 0,05 et 1,5 V vs Li/Li^+ pour les films de germanium

II. Comportement électrochimique des films au cours des premiers cycles

Dans le cas d'un matériau cristallisé, il est généralement possible d'intercaler un ou plusieurs ions lithium par atome du matériau d'électrode dans des sites bien définis de la

structure. Il se forme alors une nouvelle phase qui se traduit soit par l'apparition d'un plateau en potentiel sur les courbes de cyclage lors des analyses chronopotentiométriques, soit par la formation d'un pic bien défini sur les courbes de voltampérométrie. Dans le cas des matériaux amorphes ou mal cristallisés, comme le sont nos films de germanium, le plateau sur la courbe de cyclage, tout comme le pic de courant sur les voltampérométries, est beaucoup moins bien défini que pour les matériaux cristallisés. Nous avons essayé de coupler ces deux techniques dans le but de mieux définir les phénomènes et surtout les potentiels auxquels ont lieu les réactions électrochimiques.

Les comportements électrochimiques des films de germanium non dopé et dopé ne diffèrent que très légèrement au cours des premiers cycles. Ainsi pour le début de cette étude, nous ne présenterons que les résultats relatifs à une de ces trois nuances de germanium (généralement le germanium dopé). Ainsi, les données relatives au germanium non dopé ne seront données que pour estimer l'influence du dopage sur les performances électrochimiques des dépôts en régime ou en cyclage longue durée.

II- A. Etude en cyclage galvanostatique

Les courbes de potentiel au cours des premiers cycles sont présentées en fonction du nombre de moles de lithium insérées par mole de germanium. Afin d'effectuer le calcul de x_{Li} dans Li_xGe et de la capacité massique, nous avons dû estimer la masse de matériau actif ($m = e.S.d_{Ge}$) à partir de l'épaisseur mesurée des films (e), de la surface de l'électrode (S) et de la densité théorique du germanium (d_{Ge} = 5,323 $g.cm^{-3}$). Etant donnée l'incertitude sur les épaisseurs mesurées par profilométrie, les teneurs en lithium et les capacités massiques présentent, elles aussi, une incertitude estimée à environ 15 %.

La courbe de potentiel présentée sur la Figure III-4 est celle d'un film de germanium dense de 200 nm d'épaisseur cyclé à une densité de courant constante de 10 $\mu A/cm^2$, ce qui correspond à un régime d'environ C/15 pour un film de cette épaisseur. Ce régime de C/15 signifie que le dispositif électrochimique a été chargé ou déchargé entièrement en 15 heures. Les allures des courbes de cyclage sont similaires quel que soit le type de germanium peu cristallisé étudié (dopé ou non), nous avons donc choisi de présenter uniquement la courbe de cyclage pour le germanium dopé P.

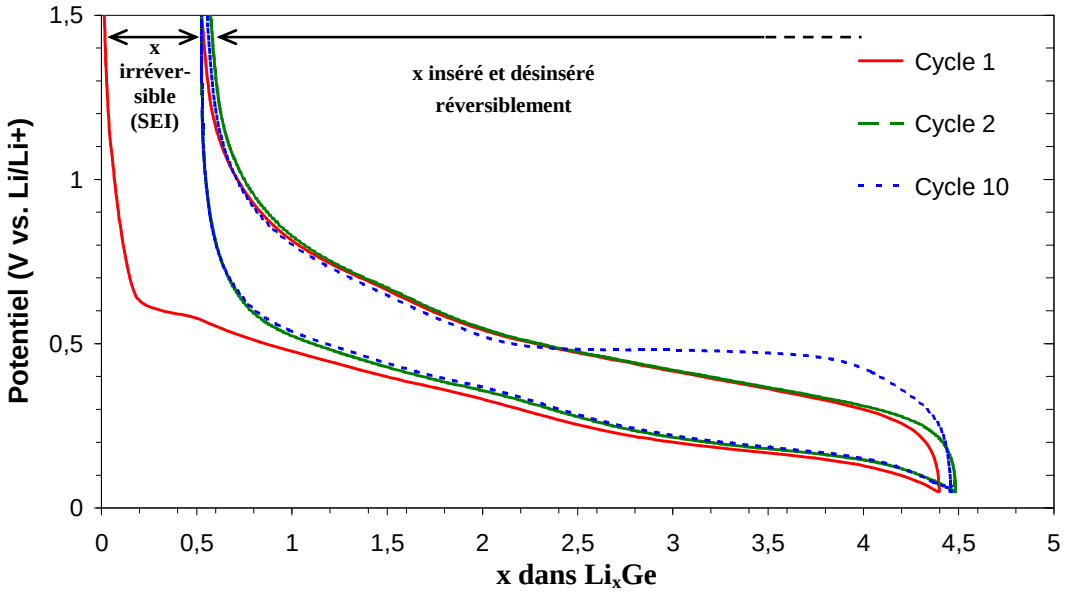


Figure III-4 : Courbe de potentiel-composition d'un film dense de germanium en fonction du nombre de cycles

Lors de la première décharge (trait plein rouge), il est possible d'insérer une teneur maximale en lithium de 4,4 ± 0,6 at. Li/ at. Ge, ce qui correspondrait théoriquement à la phase $Li_{22}Ge_5$. Cependant une certaine quantité de lithium n'est pas désinsérée à la fin de la 1ère charge, environ 0,5 ± 0,1 at. Li/ at. Ge. Elle est donc insérée dans l'électrode de manière irréversible. Cela correspond à une perte de capacité lors du premier cycle de l'ordre de 12 %. Il est à noter que lors de cette 1ère décharge, un pseudo plateau apparaît vers 0,6 V/Li et n'est plus visible ensuite. Au cours des décharges suivantes, une chute brutale de potentiel intervient entre le potentiel initial (≈ 2,8 V/Li : non représenté sur le graphique) et 0,7 V vs. Li/Li^+. Au potentiel de 500 mV/Li commence le début de l'insertion du lithium dans le matériau d'électrode. Le potentiel diminue ensuite lentement jusqu'à x = 4, avec un passage par un point d'inflexion aux alentours de x = 2,5, avant de redescendre de façon un peu plus marquée jusqu'à 0,05 V/Li. Seuls 3,9 ± 0,5 at. Li/ at. Ge. sont ensuite insérés/ désinsérés de manière réversible, ce qui équivaut à des capacités de 780 $\mu Ah/cm^2.\mu m$ ou 1470 mAh/g. Parmi l'ensemble des phases du système Ge-Li (cf. Tableau I-3), cette teneur en lithium pourrait correspondre à la formation réversible de la phase $Li_{15}Ge_4$ (x = 3,75) ou Li_7Ge_2 (x = 3,5) aux incertitudes expérimentales près. Les courbes de cyclage en décharge comme en charge ne présentent pas de plateau correctement défini aux cours des premiers cycles.

Lors du 10ème cycle, la Figure III-4 laisse apparaître un phénomène intéressant sur le film de 200 nm : la formation d'un plateau en charge à 0,50 V/Li environ. Nous n'arrivons pas à attribuer ce plateau à un phénomène précis. Il pourrait s'agir de la formation d'un domaine biphasé mais le fait qu'il n'y ait pas de plateau au cours de la décharge suivante

semble contredire cette supposition. Il n'est pas exclu qu'une phase cristallisée se forme seulement au début de la délithiation et qu'elle redevienne amorphe ultérieurement sans que cela se traduise par un plateau sur les courbes. Ce point sera discuté plus en détail au cours de l'étude sur les alliages formés durant le cyclage.

Le fait qu'un pseudo plateau apparaisse à 0,60 V/Li seulement au cours de la 1^{ére} décharge et ne soit plus présent par la suite, nous laisse penser qu'il s'agit d'une irréversibilité majoritairement due à la passivation de notre électrode. L'utilisation d'électrolytes organiques liquides conduit à la formation d'une couche de passivation à la surface du lithium métallique dans les batteries au lithium ou sur l'électrode en graphite dans les batteries lithium-ion. Cette couche est appelée SEI pour « Solid Electrolyte Interface ». Peled [***3***] a décrit le premier la formation de la SEI comme une décomposition de l'électrolyte au niveau de son interface avec l'électrode et conduisant à une perte de capacité irréversible. La réaction de décomposition dépend de la composition de l'électrolyte organique mais également de la nature des impuretés et des additifs employés. Plusieurs auteurs ont proposé des mécanismes lors de la formation de la SEI principalement en fonction des solvants utilisés. D'une manière générale, il a été montré que cette décomposition mène à la formation de ROLi en premier lieu, puis de $ROCO_2Li$, des polycarbonates et des produits de réaction avec le sel de lithium [***4***,***5***]. Avec l'électrolyte utilisé pour les tests, soit du $LiPF_6$ 1M dans un mélange EC-DEC (1 :1 en volume), le film de passivation contiendra majoritairement les produits suivants : Li_2CO_3, $C_2H_5OCOOLi$ et LiF [***6***]. Il semblerait que les composés constituant cette couche se forment principalement lors de la première décharge pour ne se dissoudre que très partiellement lors de la charge. Il en résulterait alors un piégeage d'une partie des ions lithium dans cette couche de passivation et ils ne pourraient plus contribuer aux réactions d'oxydo-réduction. Ce phénomène a tout d'abord été identifié sur les électrodes à base de carbone [***7***,***8***,***9***]. Mais d'autres études ont montré qu'il pouvait se produire sur des matériaux autres que le carbone [***10***,***11***]. Il est fort probable que la perte de capacité irréversible observée sur les films de germanium entre le premier et le deuxième cycle soit due à la formation d'une couche de passivation similaire. Ce phénomène pourrait alors expliquer l'hystérésis de la première courbe de cyclage des couches minces de germanium ainsi que le pseudo-plateau présent uniquement lors du 1er cycle (cf. Figure III-4).

Une autre hypothèse pourrait contribuer à cette perte de capacité. Le germanium s'oxyde naturellement, tout comme le silicium. Une couche de GeO_2 se forme à la surface du germanium en présence d'oxygène [***12***]. Ainsi une partie du lithium échangé lors du cyclage pourrait servir à former du Li_2O. Mais étant donné que les échantillons ne sont pas exposés à l'air, cette contribution sera négligée en comparaison de la couche de passivation.

Nous avons tracé sur la Figure III-5, la capacité incrémentale (dQ/dE) du même film de 200 nm de germanium en fonction du potentiel imposé. Cette capacité incrémentale

représente la différence de capacité entre deux mesures par la différence de potentiel entre ces deux mesures. L'intérêt d'un tel graphique est qu'il permet de mieux visualiser les potentiels auxquels se produisent les réactions électrochimiques. La capacité incrémentale est représentée de manière négative lors de la décharge et positive au cours de la charge.

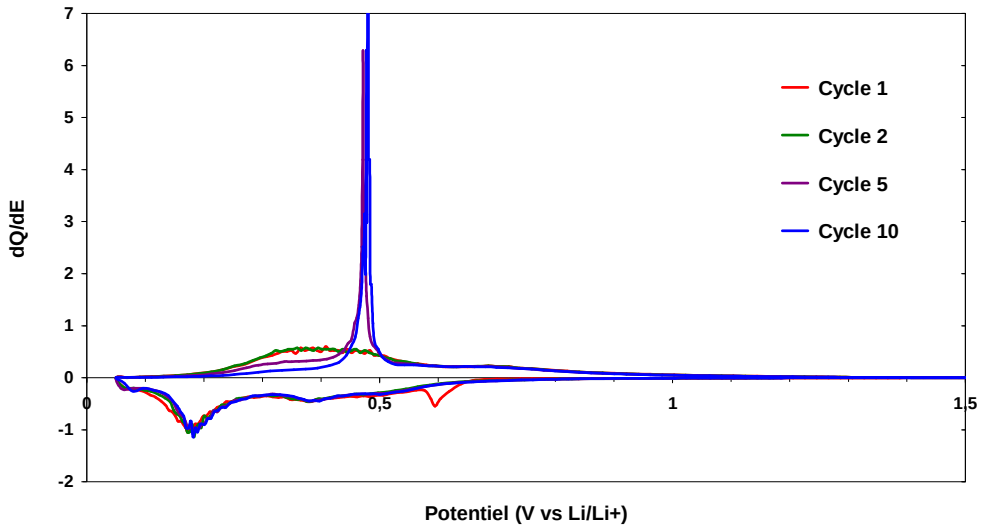


Figure III-5 : Courbe de capacité incrémentale pour un film de Ge de 200 nm d'épaisseur cyclé sous une densité de courant de 10 µA/cm²

En décharge, plusieurs contributions apparaissent mais nous les détaillerons au cours du paragraphe suivant sur l'étude par voltampérométrie. Il est cependant intéressant de noter que le pseudo plateau identifié lors de la première décharge à 0,6 V/Li sur la Figure III-4 se traduit par un pic sur cette représentation. Il apparaît clairement que ce phénomène n'a lieu qu'au cours du 1er cycle et qu'il s'agit probablement de la formation d'une couche de passivation.

Au cours des deux premières charges, aucun phénomène bien marqué n'apparaît mais seulement une contribution qui s'étend entre 0,3 et 0,5 V/Li. En revanche, quand le nombre de cycle augmente, cette contribution diminue au profit de l'apparition d'un pic très fin à 0,48 V/Li dès le 5ème cycle. Cette disparition se voit bien en comparant les courbes des cycles 5 et 10 représentés respectivement en violet et bleu.

Cet empilement a été testé sur un banc Arbin dont la précision de mesure sur des courants faibles (influant les valeurs de capacité) n'est pas très bonne. Il en résulte des fluctuations sur la capacité incrémentale calculée qui nous empêche de discerner précisément chaque contribution. Par conséquent, une étude par voltampérométrie a été entreprise sur un appareillage mieux adapté afin d'affiner ces premières observations.

II- B. Etude par voltampérométrie cyclique

Les voltampérogrammes cycliques présentées dans cette partie ont été réalisées à une vitesse de balayage du potentiel constante de 20 µV/s entre 0,05 et 1,5 V/Li. Ces voltampérométries ont été répétées pendant 10 cycles sans modification de cette vitesse. L'intensité mesurée est exprimée en mA/cm². Cette étude a été conduite sur des films de germanium déposés à faible et forte pression mais nous ne présenterons les résultats que sur les couches de morphologie dense car leurs comportements sont similaires.

La Figure III-6 représente le comportement d'un film de germanium dopé de 400 nm. On remarque une modification de l'allure des voltampérogrammes au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente.

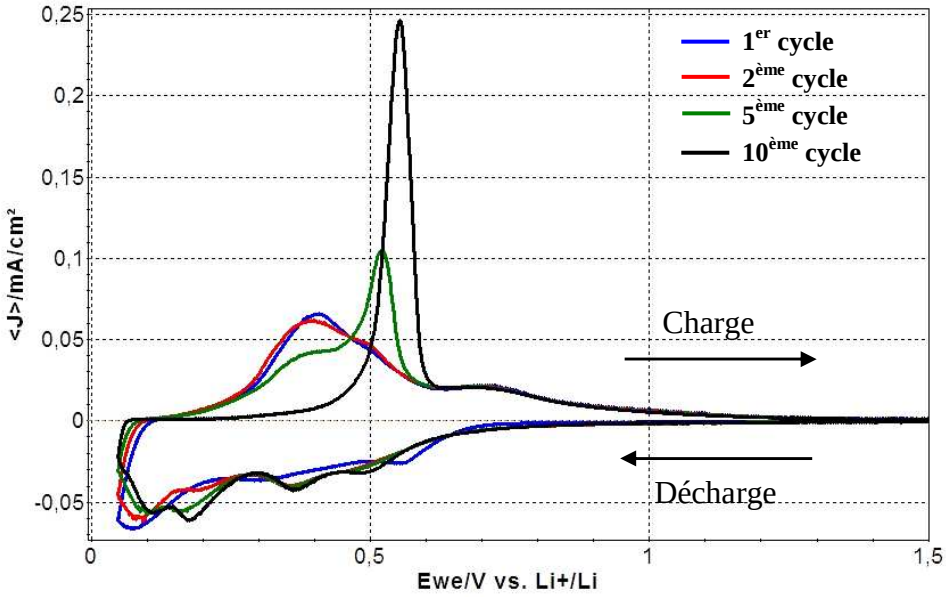


Figure III-6 : Voltampérogrammes d'un film de germanium dense dopé (400 nm) aux cours des cycles 1, 2, 5 et 10

Au cours de la décharge initiale, on note la présence d'un pic entre 0,55 et 0,60 V/Li qui n'est plus visible au cours des cycles suivants. Il peut être attribué à la formation de la couche de passivation déjà observée précédemment. Au cours de cette même décharge, d'autres contributions sont visibles vers 0,3 V/Li et en dessous de 0,1 V/Li. Lors des cycles suivants, ces deux contributions ont tendance à disparaître alors que d'autres pics mieux définis apparaissent. Au bout du 10ème cycle, l'allure des voltampérogrammes s'est stabilisée. Ainsi en décharge, il se produit trois phénomènes électrochimiques à des potentiels de 0,50, 0,35 et 0,18 V/Li. La contribution à 0,1 V/Li est encore perceptible après 10 cycles mais continue à diminuer progressivement jusqu'à disparaître totalement.

Au cours des premières charges, un pic très large avec un maximum à 0,4 V/Li est visible avec une contribution peu marquée à 0,7 V/Li. Lors de la 5ème charge, le pic à 0,4 V/Li a perdu en intensité au profit d'un autre pic plus fin à 0,5 V/Li. Après 10 cycles, seuls restent visibles le pic à 0,5 V, qui s'est légèrement décalée à 0,55 V/Li, et la contribution peu intense à 0,7 V/Li qui n'a pas bougée au cours du cyclage. Nous attribuons le pic bien défini aux alentours des 0,5 V/Li en charge au phénomène engendrant le plateau qui apparaît en charge sur les courbes de cyclage.

Afin de comprendre l'origine des modifications de l'allure des voltampérogrammes, des expériences à une vitesse de balayage de 20µV/s ont été réalisées sur des films d'épaisseurs différentes.

Nous avons répété cette expérience dans les mêmes conditions sur des films en germanium de 50 et 100 nm d'épaisseur. Les comportements de ces deux films étant identiques, nous n'avons présenté que les valeurs du film le plus mince sur la Figure III-7.

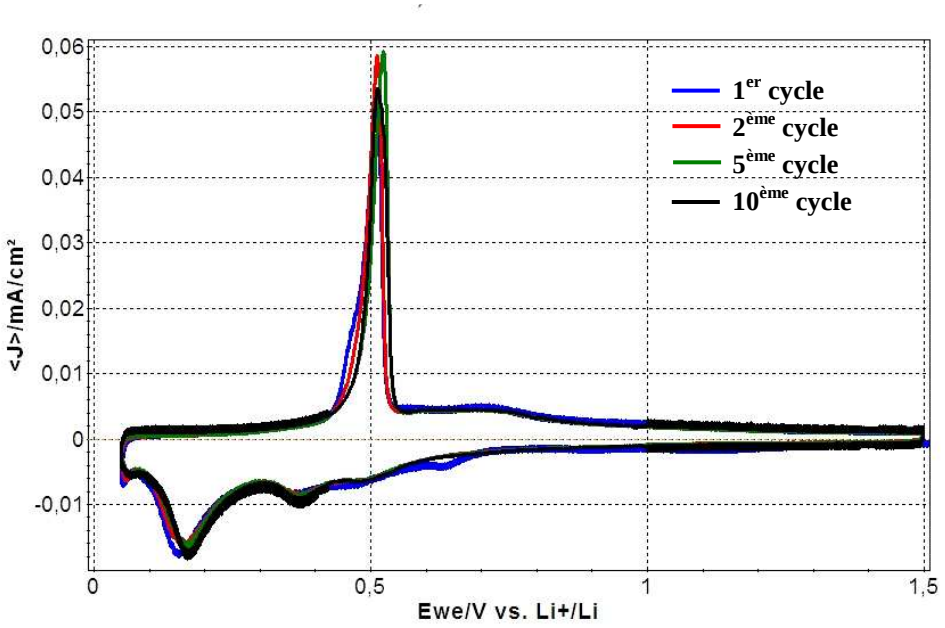


Figure III-7 : Voltampérogrammes d'un film de germanium dense dopé (50 nm) aux cours des cycles 1, 2, 5 et 10

Sur le film plus mince, il n'y a plus d'hystérésis sur les voltampérogrammes comme pour le film de 400 nm. Ce film présente la même allure de courbe aux cours des dix premiers cycles, mis à part la formation de la SEI lors la première décharge. La formation de cette couche pourrait entraîner le léger décalage à des potentiels légèrement inférieurs des réactions électrochimiques qui suivent.

Les mêmes phénomènes électrochimiques qu'après 10 cycles sur le film épais (400 nm) sont présents initialement à des potentiels identiques. Il apparaît en décharge des contributions

à 500, 350 et 180 mV/Li qui sont de plus en plus importantes quand le potentiel se rapproche de zéro volt. En charge, on retrouve la présence du pic intense et fin à 0,5 V/ Li et une contribution minime vers 0,7 V/Li.

Le fait que ce pic se forme dès le 1er cycle lors de l'étude du film de 50 nm alors qu'il ne commence à apparaître qu'après 5 cycles pour un film de 400 nm semble pouvoir être relié à la quantité de matière active déposée. Nous avons voulu vérifier si ce comportement était bien lié à l'épaisseur des films. Nous avons regroupé, sur la Figure III-8, les voltampérogrammes réalisés au cours du 3ème cycle sur des films d'épaisseurs différentes.

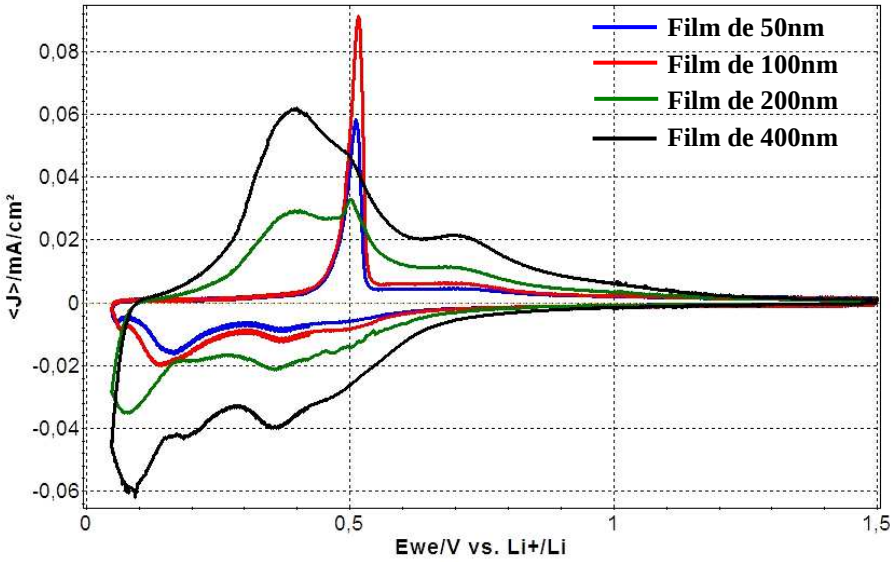


Figure III-8 : Evolution des voltampérogrammes réalisés au cours du 3ème cycle sur des films de Ge dense dopés N de différentes épaisseurs (50, 100, 200 et 400 nm)

Il apparaît nettement que le pic à 0,5 V/Li se forme d'autant plus tôt (en nombre de cycles) que l'épaisseur du film de germanium est faible. La forme définitive des voltampérogrammes se précise plus rapidement quand la couche de germanium est fine. Quand le film est mince, la quantité de matière dans lequel le lithium peut s'insérer est faible. En supposant qu'une cristallisation puisse se produire lors de la charge (délithiation), il n'est pas exclu que le matériau arrive à réarranger certains plans atomiques plus facilement, et donc à cristalliser, quand il y a moins de matière active à réorganiser.

III. Etude cinétique de l'insertion des ions lithium dans les films de germanium par GITT

Cette étude cinétique de l'insertion du lithium a été effectuée sur des films denses de germanium élaborés à faible pression d'argon.

L'équation (1) donnée précédemment permet d'exprimer le coefficient de diffusion en fonction du paramètre L qui représente le parcours moyen des ions lithium dans le matériau. Dans le cas de films minces, cette distance représente généralement l'épaisseur du film mais ce n'est pas toujours le cas. Cela dépend de la forme sous laquelle se trouve ce film. En effet, s'il s'agit d'un agglomérat de particules sphériques alors L sera égal au rayon de ces particules. Si le dépôt est composé de feuillets, cette longueur peut dépendre de leur orientation, comme dans le cas du V_2O_5 [***13***].

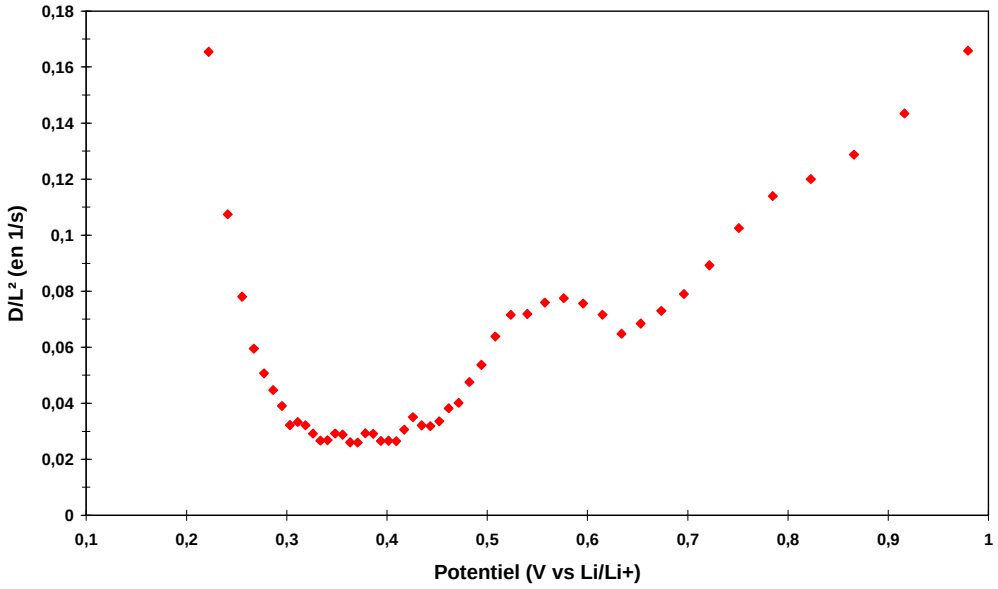


Figure III-9 : Evolution de la diffusion dans un film mince de germanium de 200 nm au cours d'une charge en fonction du potentiel

Comme le montre la Figure III-9, le rapport D/L^2 varie en fonction du potentiel de l'accumulateur, donc en fonction de la teneur en lithium dans le germanium. Les mesures de D_{Li+} n'ont pas pu être réalisées pour des potentiels supérieurs à 1 V/Li. Pour les potentiels élevés, le moindre saut de courant (négatif par exemple) fait rapidement chuter le potentiel. La différence de tension entre deux relaxations étant plus importante à haut potentiel, moins de mesures pourront être réalisées.

Nous avons donc étudié les coefficients de diffusion par GITT sur des films de différentes épaisseurs afin de déterminer si l'épaisseur de notre film pouvait être assimilée au parcours moyen L dans les films de germanium.

III- A. Linéarité des coefficients de diffusion en fonction de l'épaisseur

Il a été récemment démontré qu'une incertitude pouvait apparaître sur les coefficients de diffusion déterminés par GITT, quand une réaction avait lieu au potentiel où ils étaient mesurés [***14***]. Le D_{GITT} se trouvait alors sous-estimé par rapport à sa valeur réelle au potentiel où la voltampérométrie cyclique présentait un pic défini. En se basant sur la Figure III-6, nous avons pris la moyenne des D_{GITT}/L^2 pour un potentiel compris entre 0,65 et 0,75 V/Li car le voltampérogramme ne présente pas de pic ni en charge ni en décharge à ce potentiel. Nous avons tracé sur la Figure III-10, les valeurs moyennes de D/L^2 au cours d'une charge en fonction de l'inverse du carré de l'épaisseur des films.

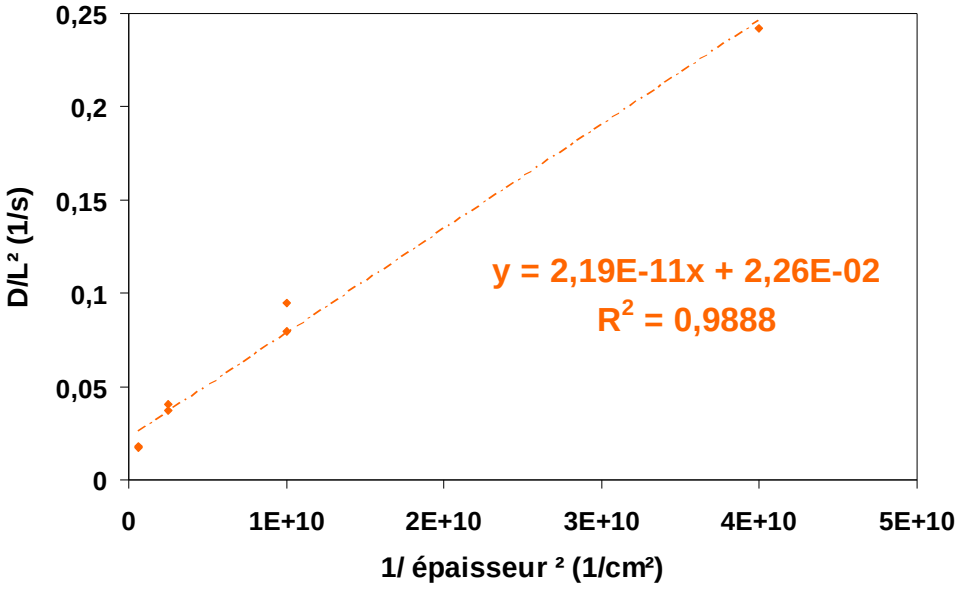


Figure III-10 : Valeurs de D/L^2 à 700 mV au cours de la charge de films de germanium dopé de différentes épaisseurs

Le fait que les valeurs D/L^2 varient linéairement à l'inverse du carré de l'épaisseur des films nous permet de confirmer que l'épaisseur des films est bien proportionnelle au parcours moyen des ions lithium dans les films minces. Cette linéarité a également été vérifiée à différents potentiels et au cours de la décharge des accumulateurs avec un R^2 proche de 0,99. Etant donné que nous avons travaillé avec des couches denses et en se basant sur la littérature, nous avons assimilé le parcours moyen L à l'épaisseur des films minces. L'équation de la courbe de tendance nous permet ainsi de remonter à une valeur du D_{GITT} au cours de la charge. Le coefficient de diffusion du lithium à un potentiel de 0,7 V/Li est proche de 2.10^{-11} cm^2/s au cours de la charge.

III- B. Comparaison des D_{Li+} lors de la charge et la décharge

En comparant l'allure des courbes de $D_{Li+\ GITT}$ en fonction du potentiel au cours de la décharge et de la charge, on s'aperçoit que la variation du coefficient de diffusion n'est pas exactement la même durant ces deux étapes (cf. Figure III-11). Le coefficient de diffusion diminue presque tout au long de la décharge entre 0,9 et 0,2 V/Li avant de remonter légèrement. Au cours de la charge, le coefficient suit le même type de variation, mis à part qu'il semble se stabiliser à 1.10^{-11} cm²/s entre 0,3 et 0,45 V/Li et qu'il a un ordre de grandeur de plus que celui en décharge aux alentours de 0,2 V/Li.

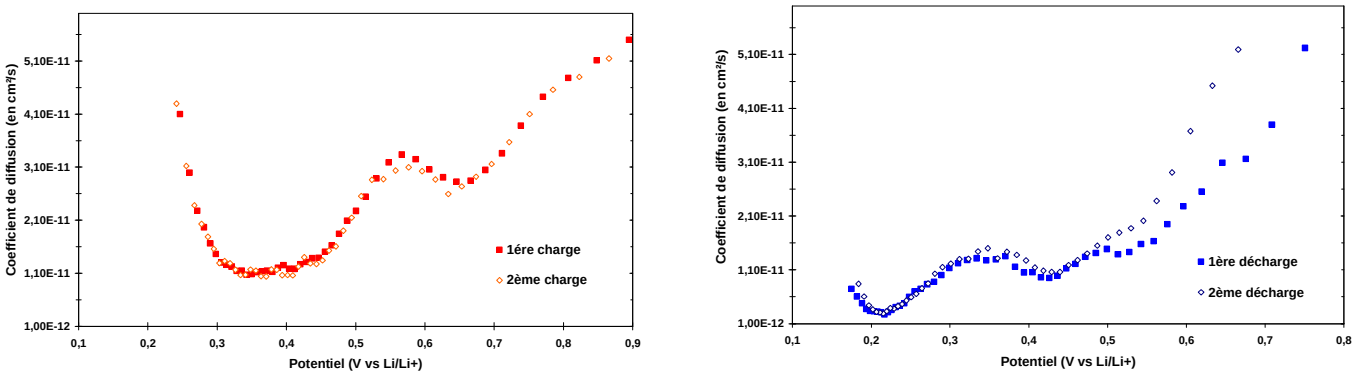


Figure III-11 : Comparaison des coefficients de diffusion de Li^+ sur un film de 200 nm au cours des 2 premiers cycles

Les courbes au cours des deux premières charges se superposent parfaitement ; le coefficient ne varie pas d'une charge à l'autre. En revanche, on remarque un léger décalage sur la courbe en décharge pour les potentiels supérieurs à 0,5 V/Li. Nous attribuons cela à la formation de la SEI qui modifierait légèrement le D_{Li+}. Une fois cette couche de passivation formée (U > 0,5V/Li), les courbes mesurées lors de la $1^{ère}$ et la $2^{ème}$ décharge se superposent parfaitement.

La valeur minimum en décharge est d'environ $5.\ 10^{-12}$ cm²/s à 0,2 V/Li, soit le potentiel auquel correspond le pic principal sur les voltampérogrammes en décharge. Comme il a été signalé précédemment, il est donc fort possible qu'à ce potentiel le coefficient soit minimisé [***14***], d'autant plus qu'il remonte vers des valeurs proches de 10^{-11} cm²/s dès que l'on s'éloigne de ce potentiel de 0,2 V/Li.

Le germanium possède un coefficient de diffusion des ions Li^+ dont l'ordre de grandeur varie entre 6.10^{-11} et 5.10^{-12} cm²/s selon le potentiel auquel il est mesuré. Cet ordre de grandeur est valable aussi bien en charge qu'en décharge, bien que le D_{Li+} ne semble pas descendre en dessous de 1.10^{-11} cm²/s au cours de la charge.

A partir de la relation donnée par Fuller et Severiens (cf. chapitre I), on obtient un coefficient de diffusion de $3{,}9.10^{-12}$ cm²/s dans le germanium à température ambiante. Si l'on compare les D_{Li+} mesurés et ceux calculés, on retrouve une valeur proche de la valeur minimale estimée par GITT mais assez éloignée du D_{Li+} maximum mesuré pour x_{Li} = 0,25 at. Li/ at. Ge. L'équation a été déterminée empiriquement à partir de germanium cristallisé et extrapolée à basse température alors que les films étudiés par GITT sont peu cristallisés, justifiant cet écart.

Une équipe asiatique vient de réaliser une des rares mesures du coefficient de diffusion apparent (D_{app}) du lithium dans le silicium [***15***]. Ce D_{app} a été obtenu à partir d'un monocristal de silicium (100 µm d'épaisseur) plongé dans une cellule bipolaire. Le coefficient de diffusion apparent a été estimé entre 10^{-10} et 10^{-11} cm²/s. Il est quasiment identique à celui que nous avons mesuré par GITT dans le cas des films minces de germanium. Le coefficient de diffusion dans le silicium calculé à partir de la relation de Fuller du chapitre I était d'environ 7.10^{-15} cm²/s à T_{amb}. En comparant cette valeur au D_{app} mesuré, on note un écart d'au moins 3 ordres de grandeur. Deux hypothèses peuvent être émises. La relation de Fuller et Severiens n'ayant été vérifiée expérimentalement qu'au dessus de 360°C pour le silicium, elle pourrait sous estimer la valeur du coefficient de diffusion à température ambiante. La deuxième hypothèse serait que le coefficient du lithium soit différent dans un monocristal que dans un polycristal de silicium.

III- C. Influence du dopage

Afin de visualiser plus précisément l'influence de la teneur en lithium, l'évolution de D_{Li+} sera tracée en fonction du taux de lithium (x Li) inséré réversiblement dans notre matériau. Pour ne pas prendre en compte le lithium bloqué irréversiblement dans la SEI, nous avons comparé les mesures effectuées uniquement lors du deuxième cycle sur des films denses de germanium (400 nm d'épaisseur) avec et sans éléments dopants. Les courbes de D_{GITT} en décharge ne présentent pas de différences notables les unes par rapport aux autres (cf. Figure III-12). La teneur ainsi que le type de dopage ne semble pas jouer sur la diffusion du lithium dans le cas de films minces de germanium. Il est cependant intéressant de noter que le coefficient de diffusion du lithium présente une valeur plus élevée pour les teneurs en lithium les plus faibles. Pour 0,25 at. Li/ at. Ge, le coefficient de diffusion atteint les $1{,}7.10^{-10}$ cm²/s. Il semblerait que le lithium diffuse mieux dans le germanium quand ce dernier est faiblement lithié (x_{Li} > 0,5 at. Li/ at. Ge) que lorsqu'il se trouve déjà allié.

Le dopage de la couche n'influence pas notablement la valeur du coefficient de diffusion GITT mesurée lors de la décharge. La même conclusion a pu être tirée des observations réalisées au cours de la charge des accumulateurs (non présentées).

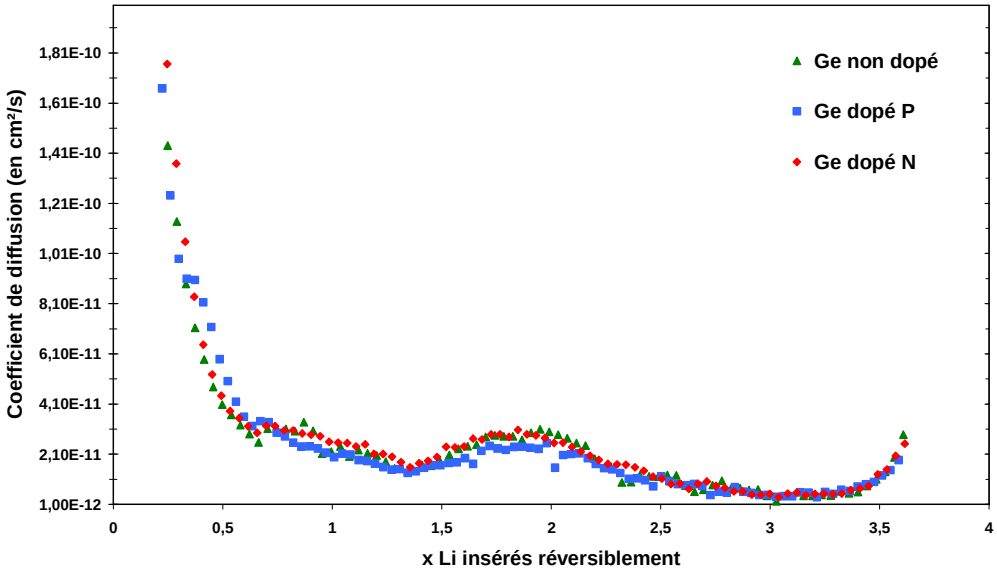


Figure III-12 : Influence du dopage du film de germanium sur D_{Li+}

Pour résumer, il est possible de conclure que, malgré de légères variations entre la lithiation et la délithiation des films minces de germanium, les coefficients de diffusion des ions lithium sont compris entre 5.10^{-12} et 1.10^{-10} cm²/s selon la teneur en lithium dans l'électrode. Au vu des valeurs des D_{Li+}, la diffusion du lithium semble être plus aisée dans le matériau faiblement allié avec le lithium que dans le germanium fortement lithié. Le dopage de ces films peu cristallisés n'influence en rien les coefficients de diffusion.

IV. Etude des alliages Li_xGe formés lors du cyclage

Comme nous l'avons signalé précédemment, il est plus difficile de définir avec précision les potentiels auxquels se produisent les réactions d'insertion du lithium dans le cas de matériaux amorphes que pour des matériaux cristallisés.

Nous avons réalisé des diffractogrammes RX *ex situ* sur les films minces de germanium peu cristallisés à différents potentiels pour essayer de les relier aux données recueillies lors des premiers cycles. Une étude complémentaire par diffraction de rayon X *in situ* a été réalisée sur une poudre de germanium cristallisé dans le but d'identifier plus précisément les phases formées.

IV- A. Analyse *ex situ* des films minces lithiés

IV- A -1) Dispositifs utilisés pour l'étude *ex situ*

Pour cette étude, nous avons lithié électrochimiquement les électrodes dans des Swagelock, ensuite elles ont été montées en boite à gants dans un porte-échantillon permettant de les conserver sous atmosphère inerte le temps de l'analyse (cf. Figure III-13). Le dôme protecteur est en polymère PEEK qui absorbe peu les rayons X. Les films cyclés sont démontés en boite à gants puis collés sur un bout de silicium afin de les rendre les plus plans possible. Ensuite l'échantillon est placé dans le plan de référence du porte-substrat à l'aide d'une pâte inerte vis-à-vis du lithium.

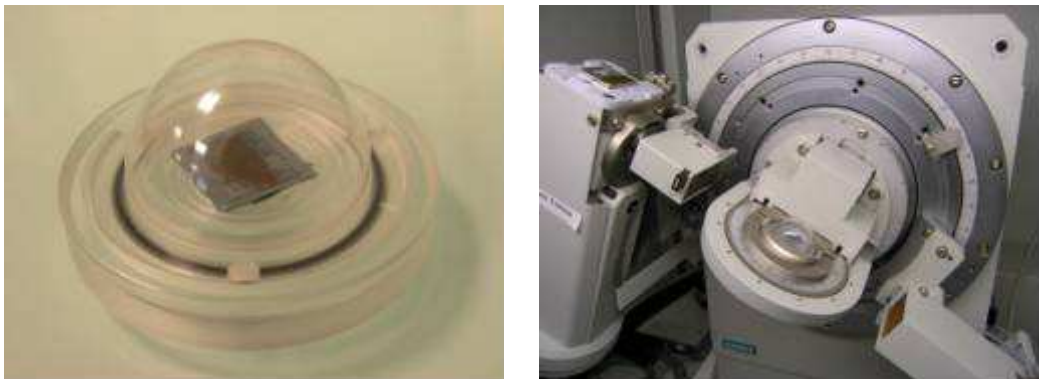


Figure III-13 : Photographies du porte-échantillon sous argon et du dispositif de diffraction RX en incidence rasante Siemens D5000 associé

Les conditions d'analyse sont les mêmes que pour les films minces étudiés en incidence rasante, soient un temps de comptage total de 14h30 pour des angles 2θ compris entre 15 et 90° et avec un angle d'incidence de 1°.

IV- A -2) Cyclage et étude des films peu cristallisés de germanium

Des électrodes denses de germanium peu cristallisé de 800 nm ont été étudiées au cours de cette étude. Les diffractogrammes ont été réalisés sous incidence rasante du fait de la faible quantité de matière disponible. Les électrodes ont été lithiées et délithiées sous une densité de courant de 10 µA/cm² dans des Swagelok. Nous avons arrêté leur cyclage à différents potentiels afin de réaliser des clichés de diffraction. Ces potentiels sont représentés sur la Figure III-14 par les points A à H. Ces films ont été protégés de l'air par un porte échantillon spécial qui comporte un dôme conservant les électrodes lithiées sous argon. Cependant le dôme et l'argon absorbent les rayons X, ce qui se traduit par une perte d'intensité du faisceau diffracté.

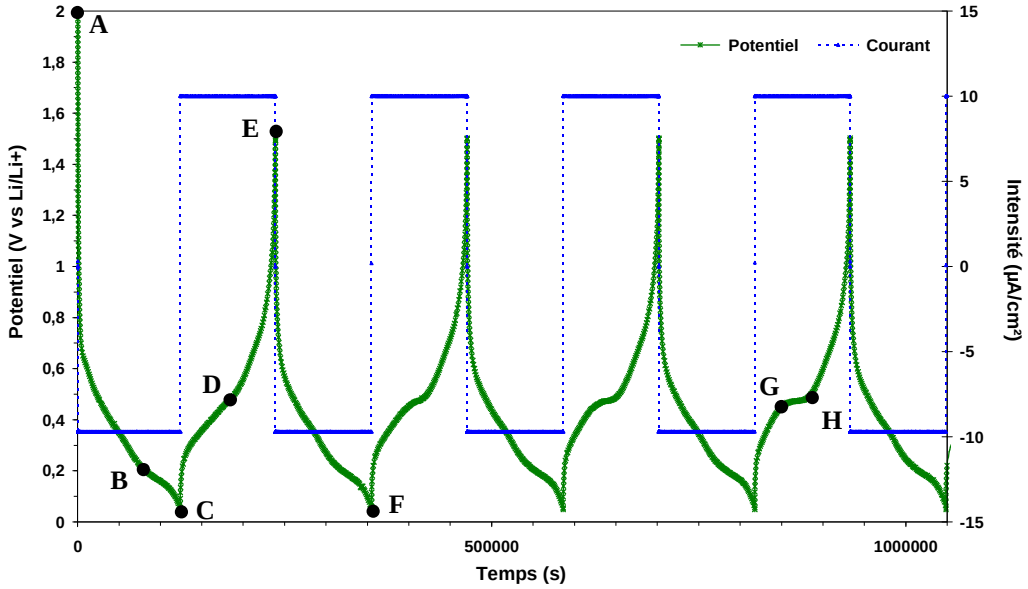


Figure III-14 : Courbe U=f(t) aux cours des 1er cycles d'un film épais de Ge peu cristallisé et potentiels auxquels ont été effectués des DRX

Le point A correspond au film déposé sur Cu avant les tests électrochimiques, il nous permet de différencier les contributions provenant du porte-échantillon de celle des phases se formant lors du cyclage. Les clichés C et F ont été réalisés sur des films complètement lithiés respectivement après une et deux décharges. Le diffractogramme E a été effectué sur le film délithié à 1,5 V/Li. Les points B, D, G et H correspondent à différents potentiels auxquels nous voulions identifier les phases Li-Ge intermédiaires. Les clichés G et H ont été obtenus au cours du 4ème cycle après l'apparition du plateau en charge à 0,5V/Li. Les diffractogrammes B, D, G et H ne seront pas présentés car ils sont très similaires les uns aux autres et aucune phase précise n'a pu être décelée.

Sur la Figure III-15 sont regroupés les diffractogrammes des points A, C et E qui correspondent respectivement aux films de germanium avant cyclage, entièrement lithiés et délithiés après un cycle. Les pics de diffractions des différentes phases Li-Ge sont représentés par des pictogrammes en couleurs sous ces diagrammes.

Le film non cyclé nous permet d'identifier la contribution du porte échantillon (entourées en noir). Il absorbe principalement aux faibles angles (16°< 2θ< 25°). Après la 1^{ére} décharge, le film lithié dévoile deux zones (entourées en rouge) qui ne se révélaient pas être présentes sur le film non cyclé. L'apparition de ces domaines angulaires (22°< 2θ< 25° et 39°< 2θ< 43°) est causée par la formation de phases Li-Ge mais elles sont difficilement différentiables les unes des autres. D'une part leurs contributions ne sont pas bien définies (phases certainement peu cristallisées) et d'autre part les phases LiGe, $Li_{11}Ge_6$, Li_7Ge_2 et $Li_{15}Ge_4$ présentent la majorité de leurs pics de diffraction les plus intenses dans des domaines angulaires restreints. Seul le composé $Li_{22}Ge_5$ ne semble pas présent dans l'électrode lithiée

ou éventuellement sous une forme totalement amorphe. Ce composé diffracte intensément également hors des domaines angulaires cités précédemment pour des 2θ = 74, 82 et 83° (flèches violettes). A 74°, un pic du cuivre empêche de voir quoi que ce soit mais il n'y a aucune contribution, même minime, pour les angles 82 et 83°. Il est à noter que les diffractogrammes C et F sont identiques. Nous pouvons seulement supposer que les phases LiGe, $Li_{11}Ge_6$, Li_7Ge_2 et $Li_{15}Ge_4$ sont présentes, sous des formes peu cristallisées après une ou plusieurs décharges.

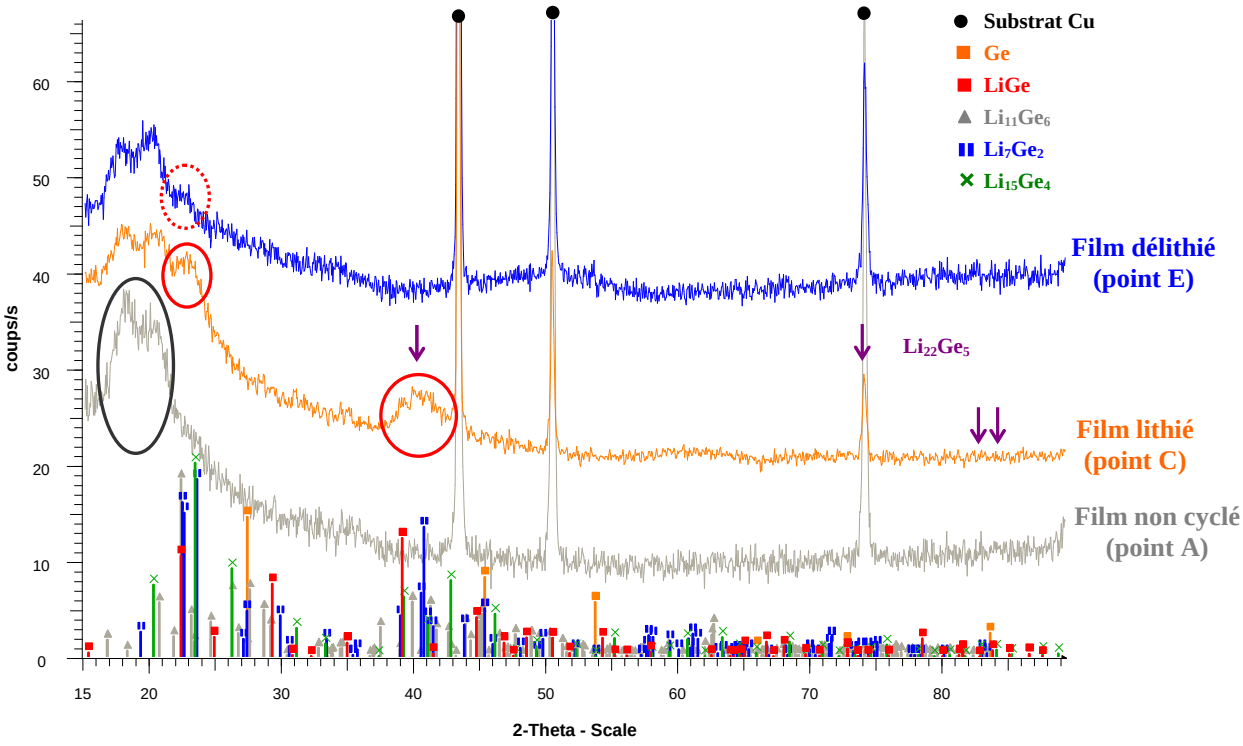


Figure III-15 : Diagrammes DRX IR des films de germanium peu cristallisé (800 nm) à différents taux de lithium (protégés de l'air)

En s'intéressant au diagramme E de l'électrode délithiée, les contributions sortant entre 39 et 43° ont totalement disparu ce qui signifie que la majorité des composés Li-Ge ont eux aussi disparu ou se sont amorphisés. En revanche, quelques contributions peu intenses son toujours visibles entre 22 et 25° (entourées en pointillés). Les quatre mêmes phases lithiées sont susceptibles d'y contribuer. Mais étant donné que la majorité du lithium a été extraite, il nous paraît fort peu probable que les phases très riches en lithium (Li_7Ge_2 et $Li_{15}Ge_4$) demeurent en quantité suffisante pour être détectables. Il nous paraît plus plausible que le lithium ne soit pas totalement désinséré des électrodes lors de la charge et qu'il en subsiste quelques traces sous la forme LiGe ou $Li_{11}Ge_6$.

Les travaux menés par Graetz et al. sur du germanium nanocristallisé élaboré par évaporation semblent montrer une cristallisation de ce matériau lors de la première délithiation [***16***]. Les films déposés par PVD ne présentent pas un comportement analogue.

Le germanium demeure peu cristallisé qu'il soit lithié ou délithié et ce après un ou plusieurs cycles.

Les diffractogrammes de rayons X *ex situ* ne nous ont pas permis de retirer beaucoup d'information de leur exploitation. Les films étant initialement nanocristallisés, il est fort possible que les phases lithiées puissent cristalliser sous la forme de nanoparticules, engendrant un fort élargissement des pics de diffraction. Cela expliquerait en partie pourquoi nous n'avons pas réussi à les différencier les unes des autres. De plus, le porte échantillon utilisé engendre une forte absorption des rayons X qui se trouve très proche d'un domaine où les phases Li_xGe diffractent. La technique que nous avons employée semble trop limitée pour ce genre d'étude. Une étude par DRX *in situ* a été entreprise sur du germanium cristallisé dans le but de mieux discerner les différentes phases lithiées.

IV- B. Analyse *in situ* de la poudre cristallisée de Ge

IV- B -1) Dispositifs utilisés pour l'étude *in situ*

Une étude par diffraction de rayon X *in situ* a été réalisée sur une poudre de germanium cristallisé. En effet, il est généralement plus aisé d'identifier précisément les phases formées en partant d'un matériau qui diffracte et ainsi d'associer chacune des phases à un potentiel respectif. Ce travail a été effectué en collaboration avec le Laboratoire de Réactivité et de Chimie du Solide d'Amiens.

La poudre employée est une poudre commerciale de germanium cristallisé (Goodfellow : 99,999%). La matière active testée est montée dans une cellule électrochimique conçue pour l'étude de diffraction de rayons X *in situ*.

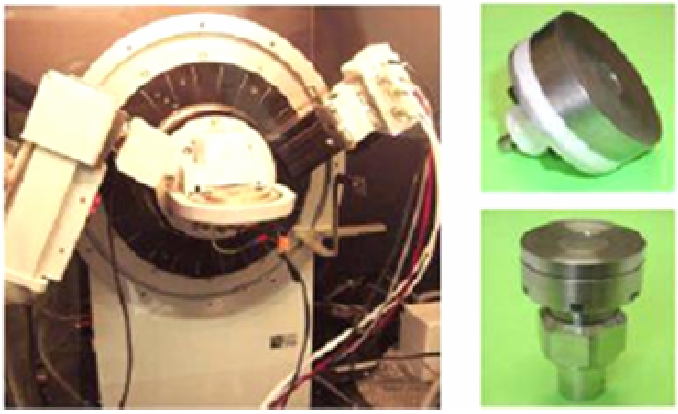


Figure III-16 : Appareillage utilisé pour l'étude de diffraction de rayons X de la poudre de germanium cristallisée

Cette cellule a été réalisée à partir d'une demi-cellule Swagelok placée face à une fenêtre en béryllium transparente aux rayons X. La poudre à analyser est déposée derrière cette fenêtre qui fait office de collecteur de courant. Le montage est effectué en boite à gants et l'électrolyte est le même que celui utilisé pour nos tests électrochimiques ($LiPF_6$, EC-DEC 1:1). Cette cellule est adaptée à une utilisation sur un diffractomètre Brucker D8 (cf. Figure III-16). L'acquisition des diffractogrammes est réalisée en continu lors du cyclage pour des angles 2θ compris entre 15 et 50° et la durée d'acquisition de chaque diffractogramme est de 30 minutes.

IV- B -2) Cyclage et étude de la poudre de germanium cristallisé

Cette étude a été réalisée sur de la poudre de germanium cristallisé. L'acquisition des diffractogrammes est réalisée en continu lors du cyclage galvanostatique de la cellule entre 0,01 et 2 V/Li sous un courant de 1 mA. La masse de poudre introduite est de 21,2 mg ce qui correspond à un régime de cyclage de C/25, soit une décharge complète en environ 25 h. Cette étude a été conduite sur le premier cycle et la courbe U = f (t) est donnée sur la Figure III-17. Il est à noter que la courbe de cyclage du germanium cristallisé ne présente pas la même allure que celle des films minces peu cristallisés.

- Au cours de la décharge, un premier plateau bien défini apparaît à 0,7 V/Li. Le matériau testé se présentant sous forme de poudre, il possède une surface de contact avec l'électrolyte liquide plus importante que pour un film. Il est fort probable qu'il présente une capacité irréversible importante causée par la formation de la SEI. Le plateau à 0,7 V/Li correspond au potentiel de la 1ère étape de la décomposition de l'électrolyte : la formation de Li_2CO_3 [***5***]. Ce phénomène n'est pas présent au début de la 2ème décharge (cf. Figure III-17).
- Le second palier vers 0,45 V/Li est à peine perceptible. Plusieurs origines peuvent lui être attribuées :
  - La 2ème étape de la décomposition de l'électrolyte (formation de $ROCO_2Li$) qui se produit en dessous de 0,6 V/Li [***5***].
  - La formation de Li_2O se produisant après que les Li^+ aient formé le film de passivation [***17***]. Nous avons remarqué la présence d'oxyde de germanium dans la poudre cristallisée (cf. Figure III-18). Il est possible que les ions lithium réagissent avec GeO_2 dont la structure cristalline est détruite pour former du Li_2O amorphe et des particules de germanium.
  - Le début de l'insertion du lithium dans le germanium cristallin.
- Le dernier plateau débute à 0,3 V/Li par une longue période durant laquelle le potentiel est stable avant de décroître progressivement sans rupture de pente marquée. La majorité du lithium est inséré dans le germanium cristallisé au cours de ce dernier plateau.

Lors de la 1ère charge, deux pseudo-plateaux (ou ruptures de pente) semblent débuter à environ 0,36 et 0,95 V/Li.

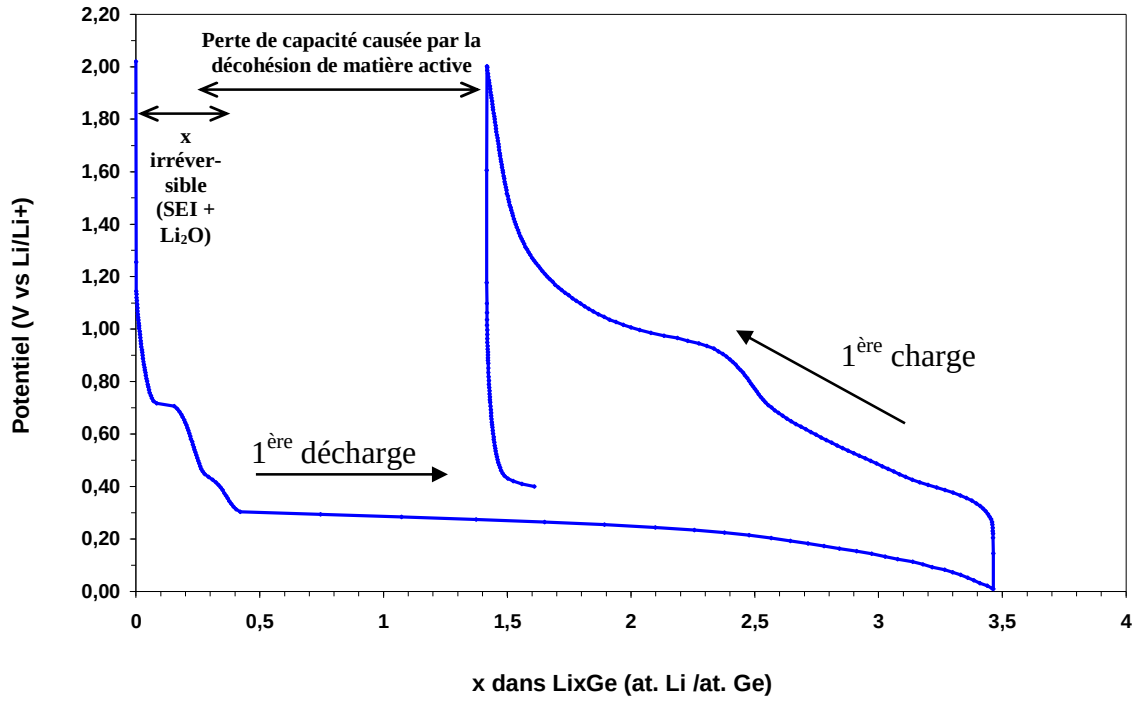


Figure III-17 : Allure de la courbe de cyclage de la poudre de germanium cristallisée étudiée dans une cellule de DRX in situ au cours du 1er cycle

Au cours de la 1ère décharge, ≈ 3,45 at. Li/ at. Ge sont insérés dans la poudre de germanium cristallisée. Cette quantité est inférieure à celle insérée dans les films peu cristallisés (≈ 4,4 ± 0,6 at. Li/ at. Ge). Nous pensons que cette différence peut être liée en partie au fait qu'il est généralement possible d'insérer plus de lithium dans un matériau peu cristallisé que cristallisé pour un régime de courant donné. Il est désormais admis que, dans les matériaux d'intercalation, il est possible d'atteindre des capacités volumiques supérieures avec des matériaux amorphes qu'avec leur homologues cristallisés [***18***]. En effet, dans les matériaux cristallisés, l'intercalation du lithium dans les sites accessibles de la structure est limitée par le nombre de ces sites. A l'inverse, la teneur en lithium dans les matériaux amorphes n'est pas limitée par les sites cristallographiques et donc le mécanisme d'insertion ne peut se limiter à un mécanisme d'intercalation classique. La deuxième explication peut provenir d'une perte de matériau actif lors de la lithiation du germanium. En effet, la cohésion d'une électrode sous forme de poudre est très inférieure à celle d'un film. Il est certain que l'expansion volumique des particules cristallisées engendre la décohésion de certaines particules les plus proches de la surface. Le calcul du taux de Li introduit étant basé sur la masse initialement placée dans la cellule (21,2 mg), la perte de matière active modifiera artificiellement la teneur insérée. La courbe en charge semble confirmer ce phénomène car

une perte irréversible de 1,4 at. Li/ at. Ge a lieu entre le 1er et le 2ème cycle. Cette quantité de lithium « perdue » ne peut pas s'expliquer uniquement par la formation de la SEI et de Li_2O. Elle est principalement due à la perte de contact électrique entre les particules de germanium, les rendant inactives électrochimiquement. Cette séparation intervient lors du premier cycle à cause des importantes variations volumiques de l'électrode (cf. Tableau III-1). Il est difficile de quantifier la part de chacun de ces deux phénomènes (SEI et perte de matière active) mais en se basant sur la taille des deux premiers plateaux lors de la 1^{ére} décharge, nous avons placé sur la Figure III-17 une estimation de chacune de ces contributions. Nous pensons que la décohésion des particules de germanium contribue très majoritairement à cette irréversibilité.

Composé	**Groupement formulaire ramené à un at. de Ge**	**Volume molaire calculé du groupement formulaire (cm^3/mol.)**	**Variation volumique (% par rapport à Ge)**
Ge		13,62	0
LiGe	LiGe	19,19	+ 40
$Li_{11}Ge_6$	$Li_{1,83}Ge$	28,67	+ 110
Li_2Ge_7	$Li_{3,5}Ge$	42,55	+ 210
$Li_{15}Ge_4$	$Li_{3,75}Ge$	47,18	+ 250
$Li_{22}Ge_5$	$Li_{4,4}Ge$	50,50	+ 270

Tableau III-1 : Variations volumiques des principales phases Li_xGe

Avant de présenter l'évolution des diffractogrammes au cours du cyclage, nous avons tracé sur la Figure III-18 le diffractogramme initial avec les différentes contributions de la cellule. Les pics les plus intenses sont dus au germanium cristallisé et à la fenêtre de béryllium. On note un léger décalage de ces pics certainement causé par un écart entre les plans de références de la cellule et du diffractomètre. Néanmoins d'autres pics moins intenses mais tous aussi bien définis sont visibles. Ils sont dus à la présence d'oxyde de béryllium (BeO) ou d'oxyde de germanium Ge_2O. Cependant trois pics ne sont pas attribués pour les angles 2θ de 28,8°, 45° et 47,5°. Le deuxième pic (à 45°) n'est pas très visible en raison de l'épaulement avec le pic du germanium. Nous ne sommes pas parvenus à identifier l'origine de ces pics mais nous supposons qu'il s'agit d'une contribution due à la cellule elle-même. Ces pics sont présents tout au long du cyclage et ne semblent pas jouer de rôle électrochimique.

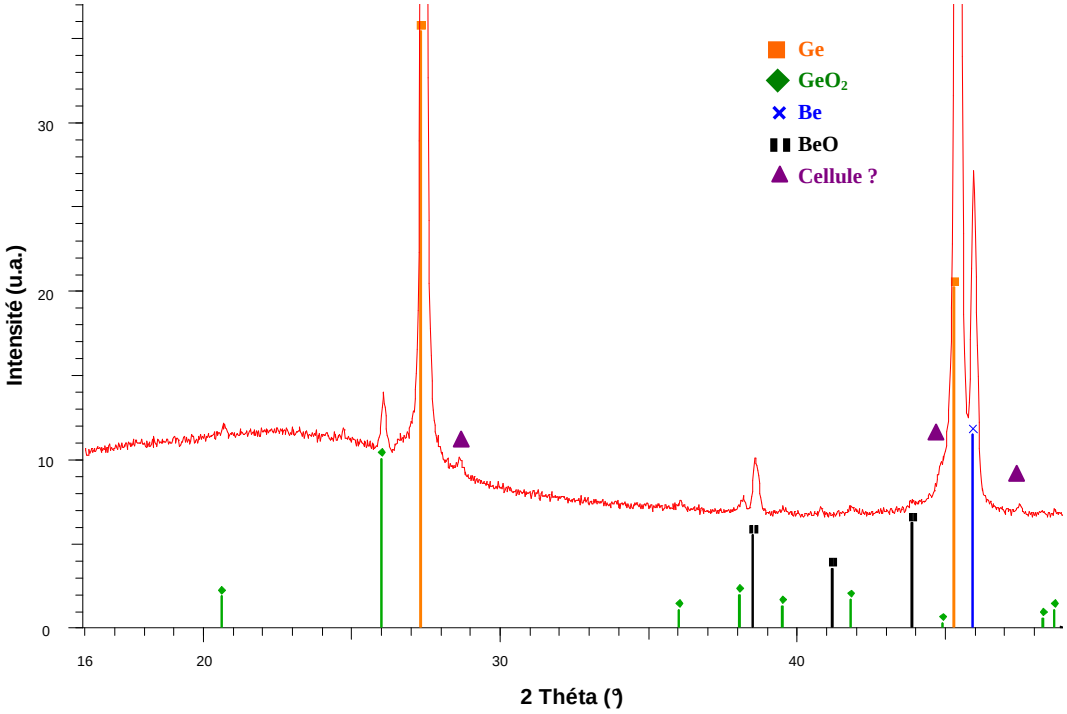


Figure III-18 : Diffractogramme de la cellule de DRX in situ avant cyclage

La Figure III-19 regroupe les diffractogrammes réalisés au cours de la 1ère décharge (a) et de la 1ère charge (b). Le taux de lithium estimé (x dans Li_xGe) a été placé à côté des diagrammes RX à titre indicatif. Les positions des pics de diffraction du germanium pur et des différentes phases Li_xGe sont représentées en dessous (c) avec la même échelle angulaire. Pour des raisons de lisibilité, seul un diffractogramme sur deux a été tracé. Sur la Figure III-19-a, le diffractogramme du haut a été pris à un potentiel de 2 V/Li et celui du bas à 0,01 V/Li et inversement sur la Figure III-19-b qui correspond à la charge.

Tout au long de l'acquisition en cyclage *in situ*, les pics de diffraction de Be et BeO restent visibles sans variation d'intensité. En revanche, les pics de l'oxyde de germanium disparaissent dès le 4ème diffractogramme en décharge auquel correspond une teneur de 0,4 at. Li/ at. Ge environ. Il s'agit de la même teneur que celle atteinte à la fin du second palier (≈ 0,45 V/Li). Pour expliquer l'origine du plateau, nous avions émis l'hypothèse d'une réaction entre les ions lithium et GeO_2 qui détruirait la structure de l'oxyde pour former du Li_2O amorphe. Il semblerait que cette constatation aille dans ce sens. Toutefois il n'est pas totalement exclu que l'oxygène reste « lié » au germanium pour donner des oxydes de Ge-Li sous forme amorphe.

Au cours de la 1ère décharge, on voit une diminution de l'intensité des pics du germanium. En fin de lithiation, seule une faible fraction semble rester cristallisée. L'insertion du lithium entraîne l'amorphisation du germanium cristallisé. Ce phénomène a déjà été observé sur du silicium cristallisé. Plusieurs auteurs ont établi que la première lithiation

complète détruirait la structure cristalline du silicium formant ainsi un alliage métastable Li-Si [***19***,***20***]. Obrovac et al. [***21***] ont confirmé l'amorphisation du silicium cristallisé mais ont aussi montré une recristallisation du silicium sous sa forme la plus lithiée (sous 50 mV/Li) selon une structure de type $Li_{15}Si_4$ (et non sous la forme $Li_{22}Si_5$ ou $Li_{21}Si_5$). Dudney et al. [***22***] ont montré ce phénomène d'amorphisation du silicium dans le cas d'une lithiation partielle (≈ 68 % mol). L'amorphisation du silicium cristallisé se fait selon un mécanisme appelé « amorphisation électrochimique en phase solide » [***23***]. Graetz et al. ont démontré que le même type d'amorphisation se produisait lors de la lithiation de film de germanium cristallisé [***16***].

En milieu de décharge (x > 2 at. Li/ at. Ge), deux contributions très larges apparaissent entre les angles 2θ = 22 et 25° et entre 40 et 42°. Elles sont probablement dues aux alliages que le lithium forme avec le germanium mais il est très délicat de les attribuer à des phases précises. Tout d'abord parce que les phases Li_xGe présentent des contributions intenses très rapprochées dans ces deux domaines (cf. Figure III-19-c) et d'autre part il fort probable qu'elles soient peu cristallisées. Il nous paraît impossible de distinguer les différentes phases Ge-Li présentes en fin de lithiation.

Le décollement de particules de matériau actif engendre une incertitude sur le taux de lithium x dans Li_xGe. La valeur de x n'est donnée qu'à titre indicatif lors de la délithiation.

Durant la 1ère charge, il n'y a pas de recristallisation du germanium amorphisé mais la fraction de Ge encore cristallisé après la décharge est toujours visible. Dés le premier diffractogramme de la Figure III-19-b, il est à noter l'émergence de plusieurs pics plus au moins bien définis (cerclés de petits pointillés bleus) dans les deux larges contributions formées en décharge et attribuées aux alliages Li-Ge. Ces pics sortent aux angles 2θ de 20,1°, 23,1°, 26,1° 39,1° et 42,7° auxquels correspondent respectivement les plans (211), (220), (310), (332) et (431) de la phase $Li_{15}Ge_4$. Par la suite, leurs intensités diminuent progressivement avant de disparaître durant la délithiation.

Dans les alliages à base de lithium, la cristallisation des phases riches en lithium se fait généralement en fin de lithiation [***21***] or la cristallisation de cette phase a lieu lors de la délithiation. Il est possible d'évoquer un retard entre l'acquisition du digramme RX et les réactions électrochimiques dans notre poudre à cause de la géométrie de la cellule. En effet, l'insertion du lithium débute au niveau de l'interface électrode/électrolyte alors que les diagrammes sont réalisés sur l'autre face de l'électrode (à l'interface électrode/collecteur de courant en Be). Ce décalage pourrait être dû à un temps d'homogénéisation de la teneur en Li dans l'électrode trop long bien que le régime utilisé soit relativement lent (C/25).

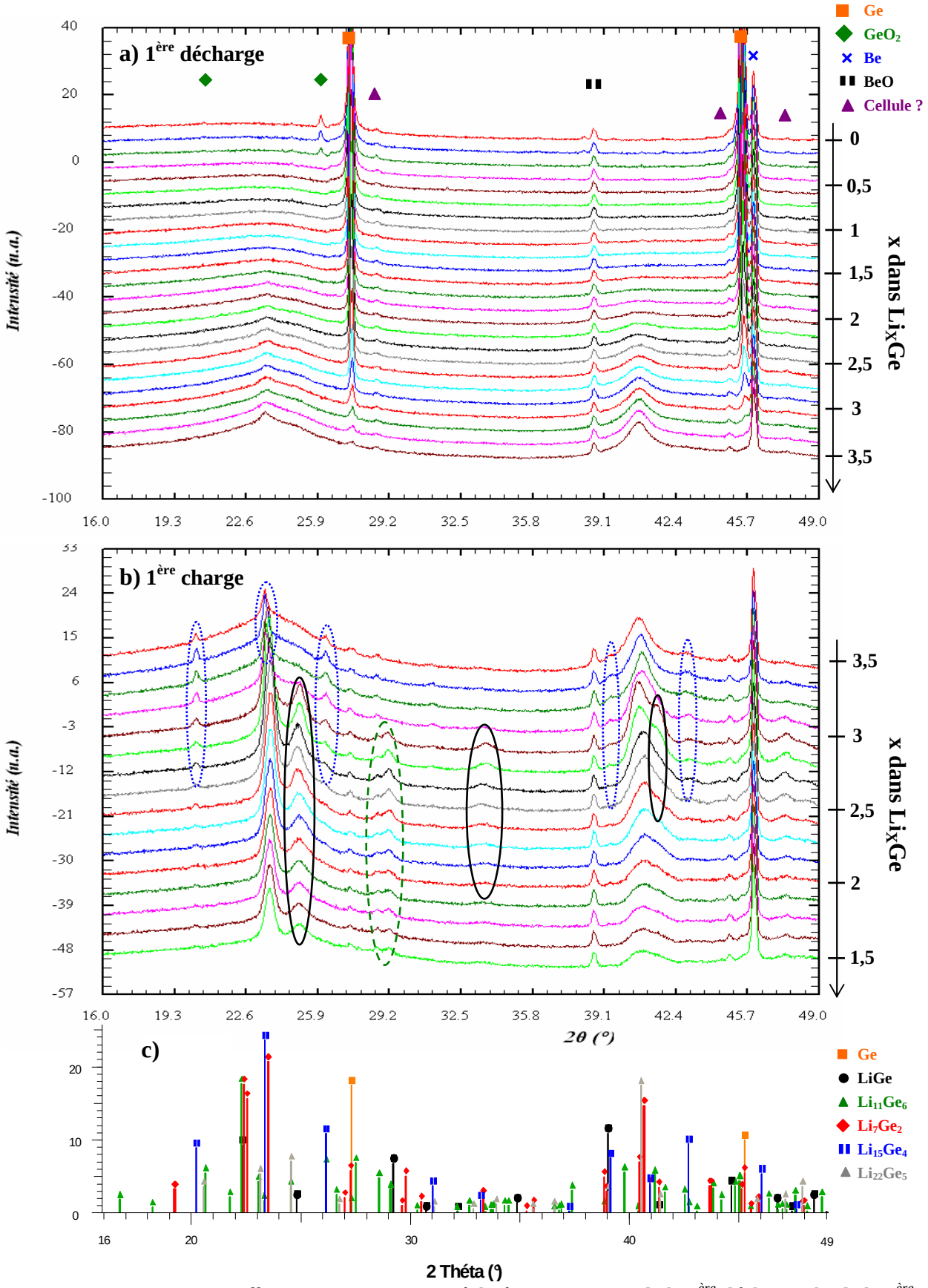


Figure III-19 : Diffractogrammes in situ réalisés au cours : a) de la 1ère décharge, b) de la 1ère charge, c) Positions des pics de Ge et de certaines phases Li_xGe

Il est également probable que cette recristallisation ait bien lieu lors de l'extraction du lithium. Une étude Raman sur du silicium nanocristallisé a pu démontrer qu'un ordre local peut être restauré après l'extraction partielle des ions lithium de l'électrode entièrement déchargée [***24***]. Comme nous l'avons déjà énoncé, l'insertion du lithium détruit la structure cristalline du silicium et il résulte de cette lithiation un alliage métastable Li-Si. La désinsertion partielle du Li de cette phase amorphe métastable favoriserait la recristallisation de Si-Li à température ambiante. La nature de la phase recristallisée n'est pas spécifiée. On peut alors supposer un comportement similaire pour les particules de germanium. Une fois « amorphisé », un ordre à l'échelle locale pourrait être retrouvé dans les phases métastables Ge-Li conduisant à la cristallisation de $Li_{15}Ge_4$. En partant d'un germanium amorphe, Graetz et al. ont montré, qu'après lithiation et complète délithiation, le matériau était constitué de certaines phases résiduelles cristallisées (tels que $Li_{11}Ge_6$) [***16***]. La délithiation favoriserait la recristallisation de certaines phases amorphes Ge-Li formées durant la décharge. Mais il ne s'agit que d'hypothèses. Il n'est pas exclu que d'autres phases cristallisées puissent se former (ex : Li_7Ge_2) mais leurs contributions ne sont pas ou alors moins visibles que celles de $Li_{15}Ge_4$.

Sur le 5ème diagramme en charge, correspondant à un x inférieur à 3 at. Li/ at. Ge, on remarque l'apparition subite d'un pic intense à 2θ =25° et de deux pics plus diffus (cerclés de traits continus noirs) à 33,5° et à 41,4° (épaulement avec contribution à 40,7°). Ces pics pourraient éventuellement correspondre à $Li_8O_2(GeO_4)$. Il est possible que l'oxygène (initialement apporté par GeO_2) puisse se recombiner pour former différents oxydes de germanium-lithium. Il est à noter que la contribution à 25° est toujours présente en fin de charge bien que son intensité ait diminué. D'autres composés pourraient alors correspondre en supposant qu'ils cristallisent selon une orientation préférentielle. On peut citer comme exemples les oxydes Li_8GeO_6 ou $Li_6Ge_2O_7$. Il nous est impossible de confirmer leur présence à la vue de ces seuls diffractogrammes.

Deux autres petits pics apparaissent à 2θ = 28,6 et 29,1 ° (entourés en pointillés verts larges) à partir du milieu de la charge et demeurent présents dans l'électrode en fin de charge. Ils peuvent être reliés respectivement aux plans (151) de $Li_{11}Ge_6$ et (105) de LiGe. Leurs autres principaux pics de diffraction de ces phases étant généralement confondus avec les autres participations, nous ne pouvons confirmer leurs présences.

Sur le cliché de rayons X de l'électrode délithiée, d'autres contributions plus intenses mais assez larges sont visibles aux angles proches de 23,5°, 25° et 41°. Il est difficile de déterminer les phases présentes uniquement à partir du dernier diffractogramme. En se basant sur les constatations précédentes, il n'est pas exclu que l'électrode chargée à 2 V/Li possède des phases résiduelles Ge-Li peu cristallisées et éventuellement des oxydes de germanium-lithium.

Nous avons pu tirer de ces études (*ex situ* et *in situ*) quelques certitudes. Pour les films de germanium peu cristallisés, la lithiation entraîne la formation de phases Ge-Li peu cristallisées ou nanocristallisées. Seule le composé $Li_{22}Ge_5$ ne semble pas présent ou alors sous une forme totalement amorphe. La délithiation complète de l'électrode semble difficile. Il reste toujours quelques traces de germanium lithié nanocristallisé mais leur nature n'a pu être définie. A partir de germanium cristallisé, nous avons pu montrer que la première lithiation détruisait la structure cristalline des particules de germanium. Il en résulte la formation de plusieurs phases Ge-Li de faible cristallinité en fin de décharge mais qui n'ont pas pu être identifiées précisément. Dès le début de la 1ère extraction du lithium de l'électrode lithiée, il se produit une cristallisation de l'alliage métastable Ge-Li sous la forme $Li_{15}Ge_4$. Il est fort possible que d'autres phases lithiées (Li_7Ge_2, $Li_{11}Ge_6$ ou LiGe) se forment également mais nous n'avons pu discerner les unes des autres. Il est intéressant de noter que la cristallisation de $Li_{15}Ge_4$, apparaissant sur le 1er diffractogramme, correspond à un potentiel d'environ 0,45 V/Li en charge. On peut supposer que cette recristallisation puisse aussi avoir lieu sur des films de germanium peu cristallisés bien qu'elle n'ait pas été observée lors de l'étude *ex situ*. Cela permettrait alors d'attribuer une origine à l'apparition du plateau en charge à 0,5 V/Li sur les courbes de cyclage de ces films. En fin de charge, l'électrode initialement cristallisée semble encore présenter quelques phases Ge-Li résiduelles et éventuellement des oxydes Ge-Li.

Il serait intéressant de réitérer ce type d'étude *in situ* avec du germanium cristallisé ne présentant pas de trace d'oxyde et avec un régime de cyclage plus lent entrecoupé par des périodes en circuit ouvert durant l'acquisition des diffractogrammes. Cela permettrait de lever quelques zones d'ombres en évitant la formation éventuelle d'oxyde de germanium-lithium lors de la désinsertion du lithium.

V. Comportement à différentes densités de courant

Dans cette partie, nous avons voulu juger du comportement des couches minces de germanium en régime. Les électrodes ont été testées entre 0,05 et 1,5 V/Li. Une densité de courant (j) constante a été imposée pendant dix cycles avant de passer à un courant supérieur. Les densités de courant sont initialement de 10 µA/cm^2 puis elles ont été augmentées tous les 10 cycles à des valeurs de 100, 200, 400, 800 et 1600 µA/cm^2 avant de revenir à la valeur initiale de 10 µA/cm^2. Les régimes de charge/ décharge peuvent être exprimés en « C/n », où n correspond au nombre d'heures nécessaires pour effectuer une décharge ou une charge complète de notre électrode (équivalant à la lithiation ou délithiation totale du film de germanium). Les correspondances entre les régimes de cyclage et les densités de courant imposées en fonction de l'épaisseur de germanium sont regroupées dans le Tableau III-2.

Epaisseur / Densité de courant	50 nm	100 nm	200 nm	400 nm	800 nm
10 µA/cm²	C/3	C/7,5	C/15	C/30	C/60
100 µA/cm²	3C	1,5C	C/1,5	C/3	C/6
200 µA/cm²	6C	3C	1,5C	C/1,5	C/3
400 µA/cm²	12C	6C	3C	1,5C	C/1,5
800 µA/cm²	25C	12C	6C	3C	1,5C
1600 µA/cm²	50C	25C	12C	6C	3C

Tableau III-2 : Equivalence en régime de cyclage de la densité de courant imposée en fonction de l'épaisseur des films

Le régime de cyclage n'est donné qu'à titre indicatif. Seule la densité de courant fournie par le système électrochimique pour approvisionner le composant nous intéresse. Le régime de cyclage n'a que peu d'importance. Nous comparerons donc le comportement des films en fonction de la densité de courant imposée et non du régime de cyclage équivalent.

Ces tests ont été effectués sur des films de germanium déposés sur des feuilles de cuivre dépoli électrochimiquement (15 µm d'épaisseur) afin de maximiser leur adhérence sur le substrat. Ces tests à différents régimes ont pour objectif de déterminer les caractéristiques des films de germanium influant le plus leurs performances électrochimiques. Ils permettront ainsi de déterminer les « nuances » de germanium les plus prometteuses qui seront ensuite évaluées en cyclage longue durée.

V- A. Influence de l'oxydation des électrodes en germanium

Afin d'estimer l'influence de l'oxydation sur les performances électrochimiques des couches minces de germanium, nous avons prélevé des électrodes de 200 nm d'épaisseur, présentées sur la Figure III-20, au centre du même dépôt afin d'éviter l'influence de tout autre paramètre. L'une de ces électrodes a été conservée en boite à gants et l'autre sous air pendant 24 h avant leur montage en pile bouton. Plusieurs travaux fournissent des renseignements sur l'épaisseur de la couche superficielle de GeO_2 formée sur des films minces de Ge [***25***,***26***]. Certes, cette épaisseur, mesurée par ellipsométrie, dépend du temps d'exposition à l'air des échantillons, mais toutes donnent des ordres de grandeur de l'épaisseur compris entre 5 et 10 nm.

Les densités de courant imposées sont indiquées sur la Figure III-20. A titre indicatif, ces densités de courant de 10, 100, 200, 400, 800 et 1600 µA/cm^2 correspondent approximativement à des régimes de cyclage en C/15, C/1,5, 1,5C, 3C, 6C et 12C pour un film de germanium d'une épaisseur de 200 nm.

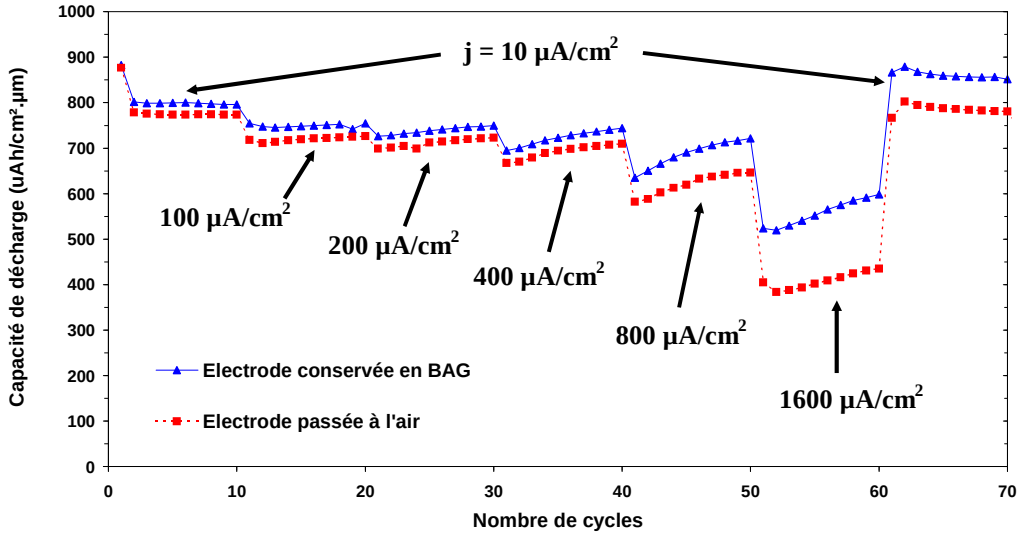


Figure III-20 : Influence de l'oxydation des films minces de germanium dense (200 nm d'épaisseur) sur leurs comportements à différents régimes de cyclage

En regardant l'allure générale des courbes de la Figure III-20, une diminution de la capacité apparaît lors du changement de la densité de courant. Ce phénomène est tout à fait normal lors de l'augmentation de régime et il a été observé sur une grande diversité de matériaux d'électrode, y compris sur des films minces de silicium [***27***]. Cet accroissement de l'intensité imposée se traduit par une accélération de la vitesse d'insertion et de désinsertion des ions Li^+. Le lithium n'arrive plus à diffuser dans toute l'épaisseur de l'électrode et toute la matière active du film n'a pas le temps de se lithier entièrement. On dit alors que la profondeur de décharge ou de lithiation de l'électrode est moins importante aux régimes de cyclage élevés. Le fait que l'on retrouve une capacité quasiment équivalente à celle des dix premiers cycles, quand on impose de nouveau une densité de courant faible (10 µA/cm²), confirme cette hypothèse.

En comparant le comportement des deux électrodes denses entre elles, on peut noter une irréversibilité très légèrement supérieure pour l'électrode passée à l'air. Nous attribuons cette faible augmentation de capacité irréversible de 2% à une oxydation superficielle de l'électrode conservée sous air. Si l'on suit cette hypothèse, cette perte de capacité entre le 1er et le 2ème cycle pourrait être causée par la formation d'une fine couche de Li_2O à la surface de l'électrode piégeant ainsi une faible partie des ions Li^+.

Le comportement pour des régimes lents (10 µA/cm^2 < j < 400 µA/cm^2) des deux électrodes ne présente pas de différences significatives. Leur diminution de capacité par rapport au 2ème cycle n'est que de 6, 8 et 10 % pour les densités respectives de 100, 200 et 400 µA/cm^2. En revanche, le comportement de l'électrode exposée à l'air est moins bon pour les régimes de cyclage les plus élevés. En effet, les pertes de capacité moyennes du film conservé sous Ar sont modérées, soit près de 15 et 30 % pour les densités de 800 et 1600 µA/cm^2. Pour

les mêmes régimes, l'électrode passée à l'air présente des diminutions de 20 et même de 48 % pour la plus forte densité de courant. En se basant sur l'hypothèse émise précédemment, la formation d'une couche superficielle de Li_2O à l'interface pourrait ralentir la diffusion des ions Li^+. Ainsi, lorsque le régime de cyclage devient supérieur à une valeur critique, cette couche ralentit suffisamment les ions lithium pour qu'ils ne puissent s'insérer dans toute l'électrode, ce qui se traduit par une capacité plus faible.

Pour la suite de ce travail, et afin de maximiser les performances électrochimiques des couches minces, les électrodes seront conservées sous atmosphère d'argon dès leur sortie du bâti de pulvérisation et jusqu'à leur montage en pile.

Si l'on s'intéresse de plus près au comportement des films pour des densités de courant élevées (> 400 µA/cm²), une augmentation notable de la capacité de décharge se fait ressentir sous une densité de courant constante. Plusieurs hypothèses s'offrent à nous afin d'expliquer cela :

1. Une modification de la surface active de l'électrode de lithium. Les tests ayant été réalisés en montage à deux électrodes, le lithium fait alors office d'électrode de référence et de contre-électrode. Le fait que le courant soit imposé par une électrode peut modifier le potentiel électrochimique de surface de cette électrode. Par conséquent, la mesure du potentiel peut en être faussée. Cependant nous avons voulu vérifier si la modification de ce potentiel était suffisamment importante pour expliquer un tel comportement. Nous avons récupéré les électrodes en lithium après plusieurs cycles et nous les avons remontées dans des piles en face d'autres électrodes en lithium neuves. Ces tests ont été effectués sur des électrodes ayant réalisé 70, 100 et 300 cycles. La différence de potentiel était inférieure à 200 µV et cela indépendamment du nombre de cycles. Il est donc peu probable qu'un tel phénomène influe de manière notable cette augmentation de capacité.
2. Un réarrangement structural ou morphologique de notre matériau au cours de la charge après un certain nombre de cycles. Une des hypothèses les plus probables serait que l'expansion volumique due à l'insertion du lithium engendre une diminution de la densité des films. Ce réarrangement semble se faire d'autant plus rapidement que la vitesse d'insertion/désinsertion du lithium est élevée. Ce phénomène est bien connu dans les matériaux présentant d'importantes variations volumiques lors du cyclage, on parle alors de « broyage électrochimique ». Les particules sont alors de plus en plus divisées au cours des cycles, ce qui finit par causer une augmentation de la surface de contact entre l'électrolyte et le germanium. Ainsi, les ions lithium suivent un chemin de diffusion plus restreint dans la particule poreuse et peuvent ainsi accéder plus facilement à l'intégralité de la matière active, d'où les accroissements de capacité aux régimes élevés.

Afin de confirmer cette dernière hypothèse, nous avons observé la morphologie des films au début et à la fin de ces tests. La Figure III-21 montre la morphologie en surface d'électrodes en germanium de 400 nm d'épaisseur après décharge à 10 µA/cm² (films délithiés) : a) après le 1er cycle et b) après 70 cycles. On n'observe pas de modification de la morphologie de l'électrode sur des substrats rugueux entre le dépôt initial (non présenté) et la 1^{ére} charge. Le dépôt semble conserver une forte compacité. Cependant, l'électrode étudiée en fin de test (après 70 cycles) est composée de particules ayant une très forte surface spécifique (cf. Figure III-21-c). La création d'une porosité aussi importante engendre l'apparition de nouvelles aires de contact avec l'électrolyte.

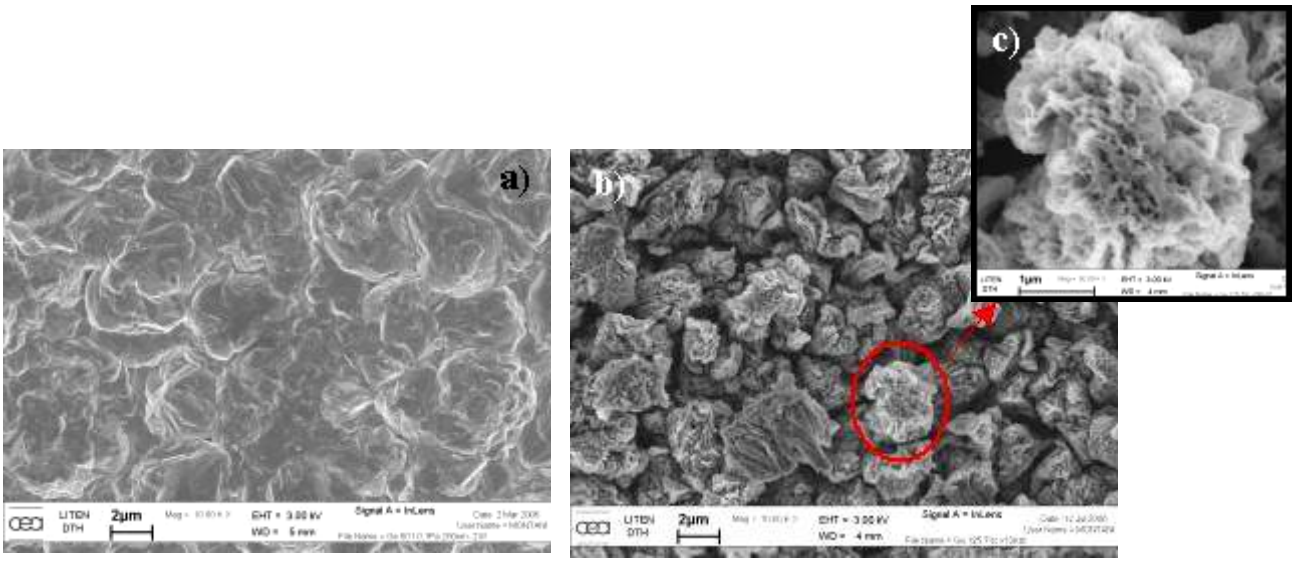


Figure III-21 : Photographies MEB FEG de la surface d'un film de Ge de 400 nm avant et après le cyclage régime : a) après le 1er cycle, b) et c) après le 70ème cycle

La capacité finale de décharge de l'électrode conservée en boite à gants est de 850 µAh/cm².µm, soit une valeur comprise entre sa capacité initiale (875 µAh/cm².µm) et celle au 2ème cycle (800 µAh/cm².µm). Il est évident que l'accroissement de la surface active du germanium est directement relié à l'amélioration de la capacité des films par l'augmentation de la quantité accessible de matière active. Cependant un autre phénomène relié à la couche de passivation pourrait y contribuer. Comme la surface de contact entre l'électrolyte liquide et le germanium croît au cours des cycles, de nouvelles zones non passivées par la décomposition de l'électrolyte apparaissent. Sur ces zones, une nouvelle SEI se forme, qui conduit à un blocage irréversible du lithium en surface du germanium et à un léger gain artificiel de capacité en décharge. La contribution de ce dernier phénomène est négligeable en comparaison de l'apport de capacité causé par une plus grande accessibilité de la matière.

Nous reviendrons sur ces phénomènes au cours d'observations réalisées sur des substrats moins rugueux lors de l'étude sur la tenue en cyclage des films.

V- B. Influence du dopage

Afin d'évaluer l'influence de la résistivité électronique en régime, nous avons étudié des couches denses, de 400 nm d'épaisseur, de germanium non dopé, dopé P et dopé N. Une mesure de résistance interne est effectuée à la fin de chaque charge en imposant un pulse de courant de 1 mA pendant une milliseconde.

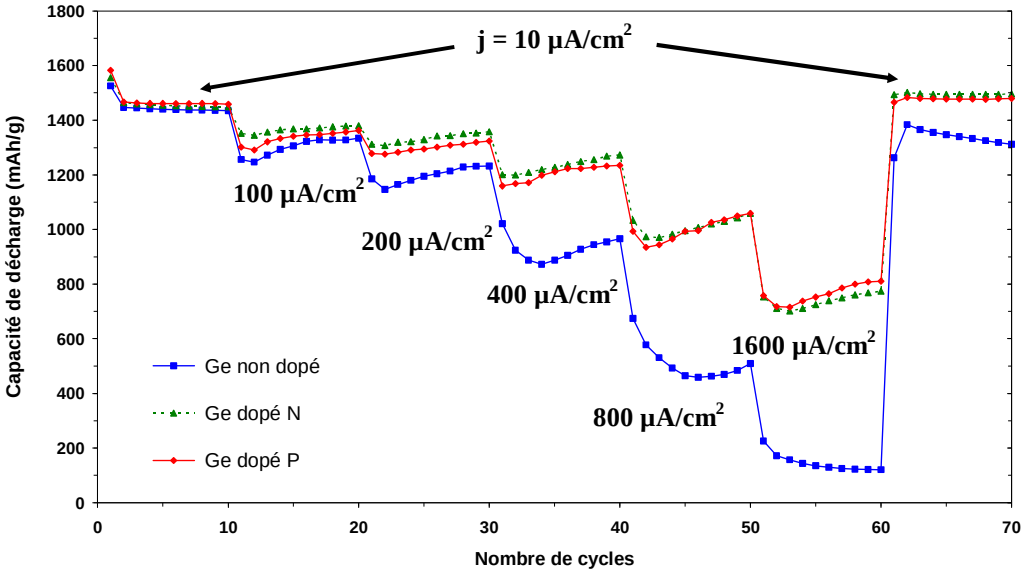


Figure III-22 : Influence de la résistivité des films denses de germanium (400 nm) sur le comportement en régime

D'une manière générale, on peut dire que les films denses de germanium dopé ont des comportements en régime quasiment similaires. La Figure III-22 montre clairement que le film de germanium non dopé présente une perte de capacité beaucoup plus importante dès que l'on impose une densité de courant supérieure à 100 µA/cm². Ces faibles performances peuvent être attribuées à la faible conductivité électronique du film non dopé. Les films denses dopés ont des résistivités comprises entre 35 et 175 Ω.cm alors que le germanium non dopé a une résistivité supérieure à 800 Ω.cm. Aux régimes de cyclage élevés, une résistance interne plus élevée se traduit par une chute ohmique plus importante. Or la résistance interne de l'empilement avec le germanium non dopé est supérieure à celle du film dopé N dès que la densité de courant dépasse 100 µA/cm² (cf. Figure III-23).

Si l'on s'intéresse de plus près au comportement à 800 µA/cm² du film de germanium non dopé, on s'aperçoit qu'il présente une diminution progressive de capacité avant

stabilisation et une remontée comme dans le cas des films dopés. Or la cinétique d'insertion étant plus rapide, la chute de capacité devrait être instantanée et non progressive. Si plus de lithium est inséré après un cycle qu'après trois cycles à 800 µA/cm², un autre phénomène entre en jeu. En supposant que la dégradation du film non dopé est plus importante aux fortes vitesses d'insertion de Li^+, il est possible qu'une perte de matériau actif causée par une décohésion de particules de Ge en surface intervienne. Ainsi lors des premiers cycles à 800 µA/cm², la perte de matière ne permet plus d'insérer autant de Li^+ qu'au cycle précédent et cause une diminution de capacité progressive. Cette hypothèse se confirme quand on compare la capacité à 10µA/cm² du film non dopé, qui est inférieure après les augmentations d'intensité à ce qu'elle était initialement. Ce déficit se justifie par la perte de matière active entre le début et la fin du test.

Cependant le pourcentage de capacité perdue « progressivement » semble élevé par rapport au taux de perte entre le début et la fin de l'expérience. Lorsque l'on augmente la densité de courant, la profondeur de lithiation du matériau est diminuée et seule la partie superficielle du matériau est utilisée, d'où une perte de capacité relative plus élevée.

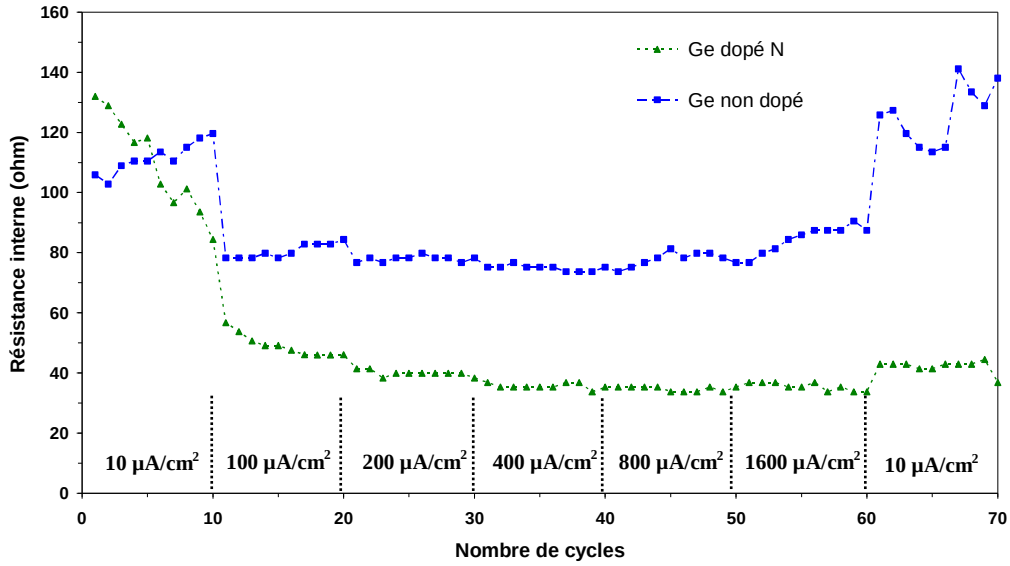


Figure III-23 : Evolution de la résistance interne des accumulateurs avec des films denses de germanium (400 nm) en fonction de la densité de courant

La résistance interne des films de germanium, dopé ou non, diminue lors des régimes de cyclage élevés. Or le broyage électrochimique, contribuant à une augmentation de porosité des films, devrait augmenter la résistivité du film. Cependant, comme nous l'avons vu au cours de l'étude par RX *ex situ* et *in situ*, il semble difficile d'extraire durant la charge tout le lithium inséré. Nous pouvons éventuellement émettre l'hypothèse qu'après chaque cycle, une certaine quantité de lithium reste piégée dans le matériau. Lors du passage de 10 à 100 µA/cm², nous pensons que la porosité du film n'a pas encore beaucoup augmenté. La mesure

de résistance interne étant effectuée en fin de délithiation (charge), ce lithium « résiduel » permettrait de conserver un bon contact électrique entre les particules de Ge. Ce dernier engendrerait une diminution de la résistivité électronique de l'électrode et donc de la résistance interne. Au fur et à mesure de l'augmentation d'intensité, le broyage électrochimique s'intensifie. Il est également probable que la quantité de Li piégé soit d'autant plus importante que les vitesses de lithiation et délithiation sont élevées. Ce lithium pourrait alors compenser l'augmentation de porosité du film et maintenir une résistance à peu prés constante entre les cycles 10 à 60.

Lors du retour à une densité de courant de 10 µA/cm², une augmentation de la résistance se fait ressentir sur les deux types de films. Pour expliquer un tel accroissement, nous supposons qu'à faible densité, donc pour une cinétique de désinsertion plus lente, la délithiation du film pourrait être plus importante qu'à 1600µA/cm². Pour une porosité équivalente, si le film est moins riche en lithium sa résistivité sera plus grande, augmentant ainsi la résistance interne.

D'après ces résultats, il est possible d'affirmer que le dopage n'influence pas les performances des couches minces pour des faibles densités de courant. En revanche, les films de germanium dopé présentent des pertes de capacités largement inférieures à celle du film non dopé dès que le régime de cyclage devient important. La suite de cette étude à différents régimes sera donc menée sur du germanium dopé afin d'évaluer l'influence des autres caractéristiques de ces dépôts sur leur comportement électrochimique.

V- C. Influence de la morphologie des films

Le rôle de la morphologie des couches sur leur comportement en régime a été vérifié sur des films dopés N et P pour des épaisseurs de 200 nm.

V- C -1) Sur les films dopés P

La Figure III-24 regroupe les données à différents régimes de films de germanium dopé P présentant deux morphologies différentes. Il a été montré que les films dense présentaient un meilleur comportement à forte densité de courant que leurs homologues poreux [***28***].

Au premier abord, on pourrait supposer que ces mauvaises performances sont à attribuer à la morphologie colonnaire du film. En effet, le film dense possède une capacité de décharge

comprise entre 450 et 550 µAh/cm².µm sous 1600 µA/œm² alors que celle du film « poreux » n'est que d'environ 320 µAh/cm².µm.

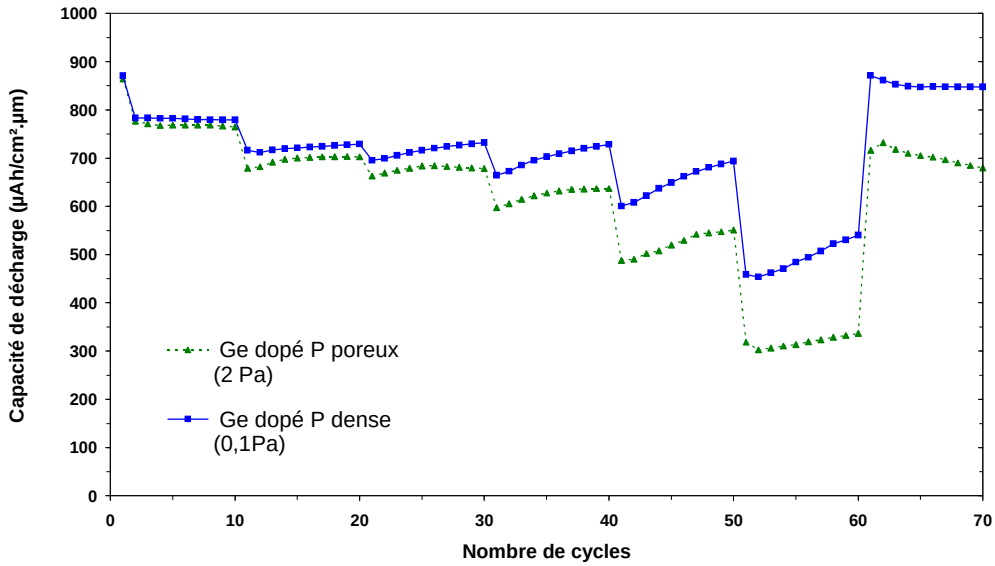


Figure III-24 : Comportement en régime de films de germanium dopé P (200 nm) en fonction de leur morphologie

Cependant, nous avons vu précédemment que la résistivité influait de manière significative sur les performances du film pour les densités de courant élevées. Le film dense et le film poreux ont des résistivités électroniques respectives de 175 et 500 Ω.cm. Ainsi la différence de capacité pour les densités de courant élevées entre ces deux films peut être aussi bien due à leur écart de résistivité qu'à leur morphologie.

Le film élaboré à 2 Pa a une capacité réversible d'environ 770 µAh/cm².µm au début du test alors qu'elle est inférieure à 700 µAh/cm².µm à la fin. Etant donné que le film dense gagne en capacité, il est probable que le film colonnaire dopé P subisse une perte de matériau actif importante.

V- C -2) Sur les films dopés N

La Figure III-25 représente l'évolution de la capacité à différents régimes de films de germanium dopé N de morphologies dense et poreuse. Leur résistivité électrique respective est de 33 et 150 Ω.cm.

On ne constate pas de différence de comportement importante entre ces films dopés N mais leur conductivité est supérieure à celle des revêtements dopés P. L'écart de résistivité est également moins important. Par conséquent, l'influence de la chute ohmique aux régimes élevés se fait moins ressentir.

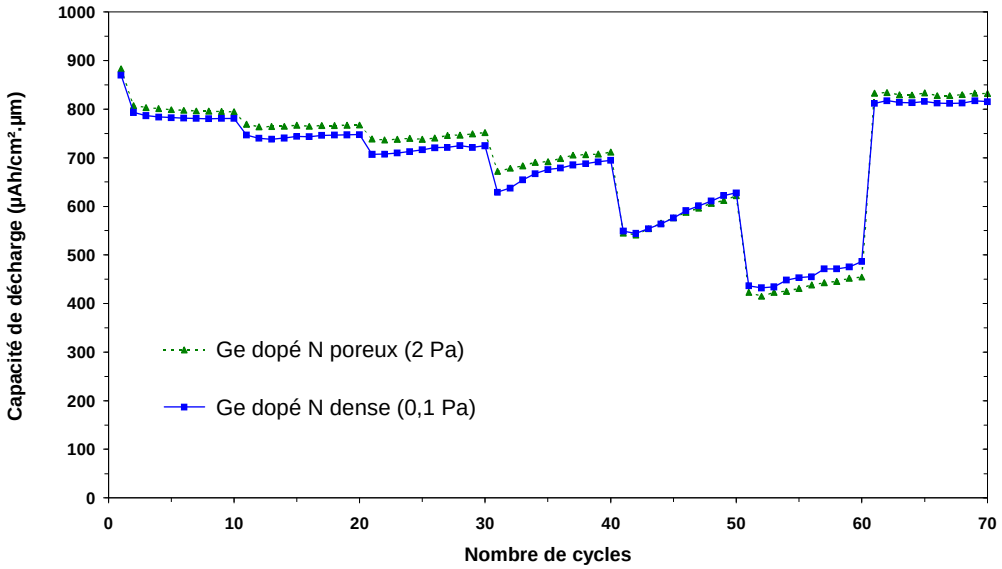


Figure III-25 : Comportement en régime de films de germanium dopé N (200 nm) en fonction de leur morphologie

On note une capacité légèrement plus grande pour l'échantillon colonnaire aux régimes les plus lents. Nous attribuons cet écart aux incertitudes de mesures de marche. Le film élaboré à 2 Pa doit avoir une épaisseur plus importante que le film dense, d'où une capacité de décharge légèrement supérieure. Pour les deux plus fortes densités de courant, la capacité du film dense devient supérieure à celle de la couche plus poreuse. Il semblerait que les films de germanium dopé N dense présentent également un meilleur comportement aux forts régimes de cyclage que celui des films de morphologie colonnaire, bien que ce phénomène soit moins flagrant qu'avec le germanium dopé P.

Afin de comprendre si ce comportement est uniquement dû à la résistivité des couches ou si leur morphologie entre en jeu, nous avons comparé deux films dopés de 200 nm d'épaisseur ayant des conductivités voisines. Nous avons représenté sur la Figure III-26, les courbes en régimes d'un film colonnaire dopé N et d'un film dense dopé P dont les résistivités respectives sont de 150 et 175 Ω.cm.

Lors des régimes de cyclage lents, les performances du film dense sont légèrement inférieures à celles du film colonnaire. La résistivité de ce dernier étant inférieure de 25 Ω.cm à celle du film dense, la chute ohmique est, elle aussi, inférieure et explique probablement un tel phénomène. Or une inversion de ce comportement se produit entre 200 et 400 µA/cm². Le film dense montre alors des capacités de décharge supérieures d'au moins 10 % pour les densités de 800 et 1600 µA/cm². Ainsi, la morphologie du film influence sur ces performances électrochimiques et principalement à haut régime de cyclage.

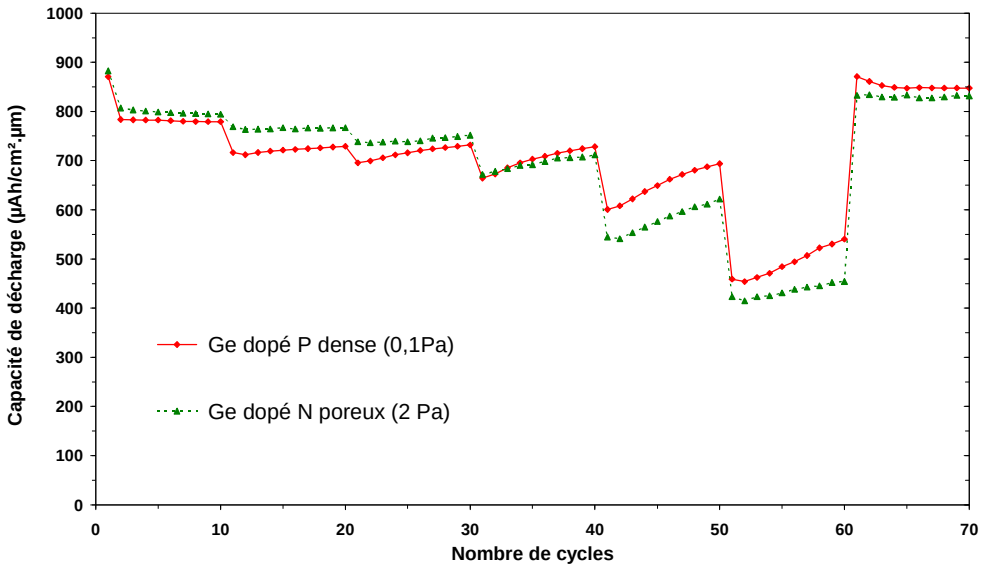


Figure III-26 : Influence de la morphologie de films de germanium dopé (200nm) de conductivité équivalente sur leur comportement en régime

Nous pouvons donc affirmer qu'une morphologie compacte des films de germanium contribue à améliorer les performances électrochimiques des accumulateurs pour les régimes de cyclage les plus élevés. Par conséquent, l'influence de l'épaisseur sur la profondeur d'insertion de lithium ainsi que la tenue en cyclage seront étudiées uniquement sur les dépôts élaborés à faible pression.

V- D. Influence de l'épaisseur sur la profondeur de lithiation

Cette étude a été conduite dans un premier temps sur des films denses dopés P, puis nous avons recentré notre travail sur des couches plus fines mais avec un dopage de type N.

V- D -1) Sur les films dopés P de 200 à 800 nm d'épaisseur

La Figure III-27 montre très nettement une diminution de capacité de décharge plus importante sur les films les plus épais quand la densité de courant augmente. Ce comportement est d'autant plus marqué que l'on augmente les densités de courant. Pour des vitesses d'insertion et d'extraction du lithium rapides (densité de courant élevées), les ions lithium n'ont pas le temps de pénétrer dans toute l'épaisseur du film. Seul le matériau proche

de l'interface électrode/électrolyte arrive à se lithier entièrement. La profondeur de charge du film se trouve alors diminuée.

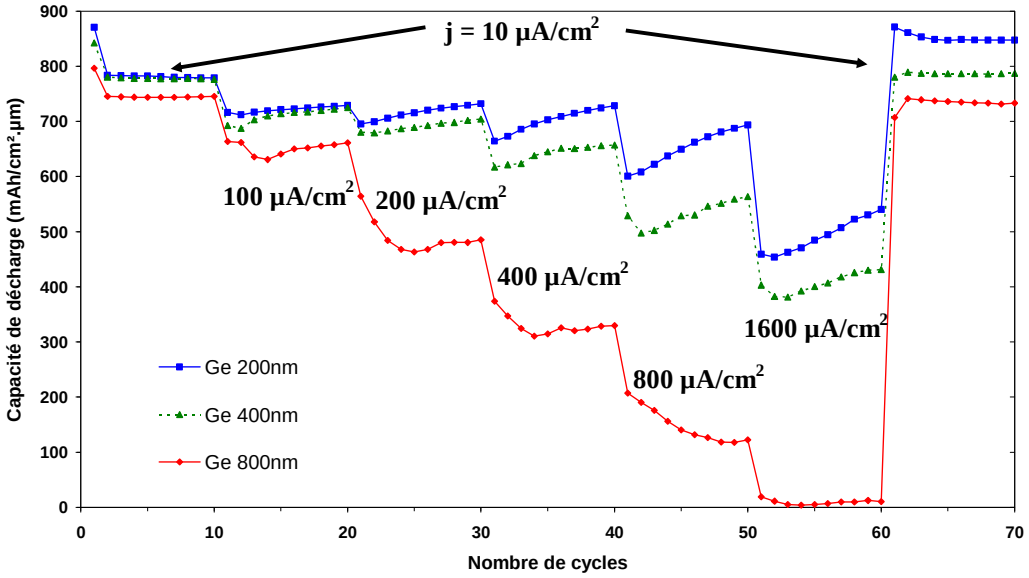


Figure III-27 : Comportement en régime des films de germanium dense dopé P en fonction de leur épaisseur

Entre les films de 200 et 400 nm, la différence de capacité, donc de profondeur de décharge, ne se fait sentir notablement qu'à partir de 200 µA/cm². La perte de capacité du film le plus mince (200nm) est de 40 et 30 % si on se réfère respectivement au premier ou au dernier cycle à 1600 µA/cm². Aux plus faibles densités, le lithium arrive à s'insérer sur toute l'épaisseur du film. En revanche, dès que la couche atteint 800 nm, l'écart de capacité se fait ressentir dès 10 µA/cm² et ne cesse de s'accroître. La capacité de décharge s'annule même à 1600 µA/cm² pour le film de 800 nm d'épaisseur. Les ions Li^+ s'insèrent toujours mais sur une épaisseur tellement faible qu'une fois la capacité ramenée par unité de masse ou de volume, sa valeur demeure dérisoire.

Les capacités en fin de test (à 10 µA/cm²) sont d'autant plus importantes que l'épaisseur du film soumis au cyclage est faible. Cette observation est supposée causée par une perte de matière active lors du cyclage. Plus l'électrode est épaisse, moins elle arrive à compenser les variations volumiques d'insertion de Li et certaines particules de Ge se détachent des autres, causant une perte de capacité irréversible.

Il est donc préférable d'utiliser des électrodes très minces si l'on veut travailler à des densités de courant élevées. Nous avons donc voulu vérifier expérimentalement si cette observation était valable sur le germanium dopé N en effectuant une étude similaire sur des films plus minces.

V- D -2) Sur les films dopés N de 50 à 400 nm d'épaisseur

Comme nous l'avons observé sur les films de germanium dopés P, plus l'épaisseur des électrodes est grande, plus leur comportement en régime rapide se dégrade vite. Nous avons donc étudié des couches de Ge dopé N plus fines (entre 50 et 400 nm). Leur comportement en régime est présenté sur la Figure III-28.

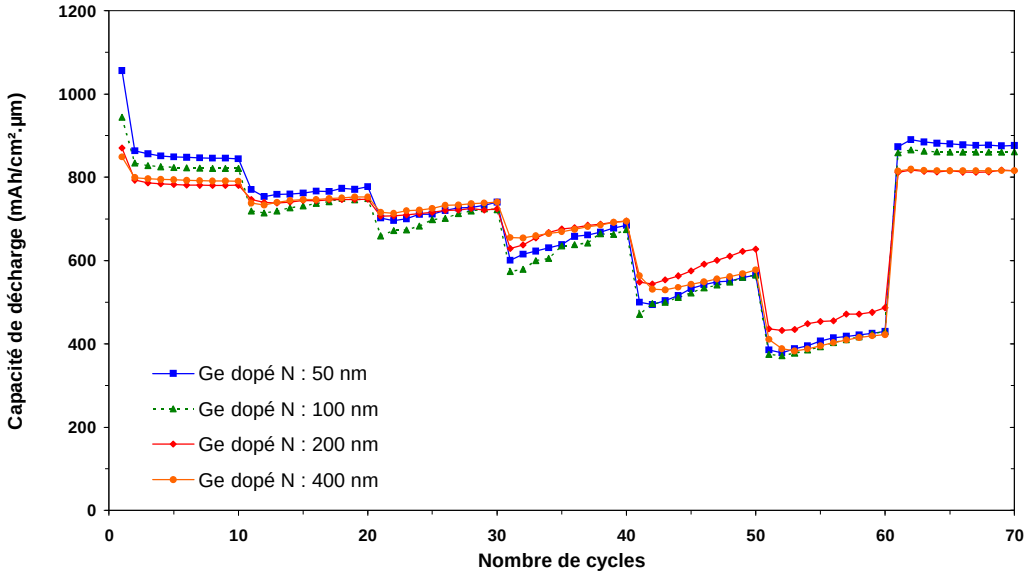


Figure III-28 : Comportement en régime des films de germanium dense dopé N en fonction de leur épaisseur

La perte de capacité irréversible initiale est d'autant plus importante que l'épaisseur du film est faible. Ces pertes irréversibles sont respectivement de 18 et 12 % pour les couches de 50 et 100 nm d'épaisseur, alors qu'elles sont inférieures à 9 % pour les couches plus épaisses. En supposant que l'épaisseur de la couche de passivation est toujours constante, il est logique que le même nombre d'ions Li^+ soit bloqué lors de la première décharge. Dans l'absolu, il y a moins de lithium qui est inséré dans une couche plus fine. Ainsi, le rapport entre les ions Li^+ piégés dans la couche de passivation et ceux insérés réversiblement sera d'autant plus grand que le film sera mince, d'où une capacité irréversible plus importante. Le fait que les films de 50 et 100 nm d'épaisseur présentent des capacités réversibles à 10 µA/cm² supérieures à celle des autres films est probablement à attribuer aux incertitudes de mesures qui sont d'autant plus importantes que les couches déposées sont minces.

Il n'y a pas de différence flagrante entre les films dopés N présentés. Les pertes de capacités sont équivalentes quelle que soit l'épaisseur des couches. Cela signifie que la profondeur de décharge est identique quelle que soit l'épaisseur de germanium, tout du moins pour les films dopés N d'épaisseur inférieure à 400 nm.

Pour les régimes rapides, une divergence de comportement s'est faite ressentir entre les couches de 200 et de 400 nm d'épaisseur pour le dopage P alors qu'elle ne se produit pas avec le dopage N. La principale différence entre ces deux types de couches résidant dans leur résistivité, il est fort probable que ce paramètre en soit la cause principale. A morphologie identique, le film N dense est un meilleur « conducteur » électronique que celui dopé P. Il est possible émettre l'hypothèse qu'une meilleure conductivité électronique puisse favoriser l'insertion des ions lithium. Ainsi lorsque la vitesse d'insertion devient suffisamment importante pour limiter la profondeur de pénétration de Li, une conductivité supérieure permettrait de compenser la perte de profondeur de décharge engendrée.

Quoi qu'il en soit, le film de germanium dopé N permet d'atteindre des régimes de cyclage supérieurs à ceux des films dopés P avant qu'une perte de profondeur de décharge ne se fasse ressentir.

Si un bilan est réalisé sur les différents tests en régime, des capacités parfaitement réversibles de l'ordre de 820 µAh/cm².µm (soit 1500 mAh/g) ont été obtenues avec les films de germanium dopé N pour des épaisseurs allant jusqu'à 400 nm. Cette valeur est quasiment équivalente à la capacité théoriquement prévue pour du germanium cristallisé.

Le comportement du germanium est également satisfaisant lors de l'augmentation de la densité de courant imposée. La diminution de capacité reste inférieure à 9 % pour une densité de 200 µA/cm² et à 30 % pour 800 µA/cm². Pour le régime le plus rapide, une capacité de 400 µAh/cm².µm est maintenue, soit une baisse de 50 % par rapport aux performances initiales. Cette diminution est liée uniquement à une limitation cinétique de l'insertion du lithium et non à une réduction de la profondeur de lithiation (pour les électrodes inférieures à 200 nm). De plus, de fortes densités de courant ne dégradent aucunement les propriétés électrochimiques des électrodes car après un retour à un régime lent, les capacités retrouvent leur valeur initiale.

Cette étude sur la profondeur de charge en fonction de l'épaisseur a permis de montrer qu'il est possible de travailler jusqu'à une densité de courant de 1600 µA/cm² (soit un régime de 50C pour le film de 50 nm) sans que la profondeur de décharge ne soit réduite tant que l'électrode ne dépasse pas 200 nm d'épaisseur pour les films dopés P. Cette épaisseur peut même atteindre 400 nm pour les films dopés N qui sont moins résistifs. Nous nous sommes limités à l'étude de films denses de 200 nm d'épaisseur pour étudier leur cyclabilité.

VI. Comportement en cyclage longue durée

L'étude précédente a montré que les électrodes de germanium colonnaire possédaient des performances inférieures sous forte densité de courant à celle des électrodes denses. Nous

avons donc décidé d'écarter les films colonnaire de l'étude de cyclabilité. Les films élaborés à basse pression ont été testés sur la même plage de cyclage que celle utilisée lors des tests en régime, soit entre 0,05 et 1,5 V/Li. Une densité de courant de 100 µA/cm² a été imposée pendant 300 cycles afin d'évaluer leur tenue en cyclage.

VI- A. Influence du dopage

Des films de 400 nm d'épaisseur présentant des dopages différents ont été caractérisés en cyclage longue durée. Comme le montre la Figure III-29, il existe une différence de comportement très marquée entre les trois films. Cependant les courbes de chacun des films suivent des variations similaires, mais sur un nombre de cycles plus ou moins long selon le taux de dopage du germanium.

Les meilleurs résultats ont été obtenus sur le film dopé N qui ne présente pas de diminution de capacité avant le 90ème cycle. Sa perte de capacité irréversible initiale est de 7 % seulement et il possède une capacité réversible de 740 µAh/cm².µm au 2ème cycle. La capacité de décharge maximale est de 805 µAh/cm².µm, ce qui correspond à une teneur d'environ 4 at. Li / at. Ge. La rétention de capacité en cyclage devient supérieure à 10 % au delà de 190 cycles.

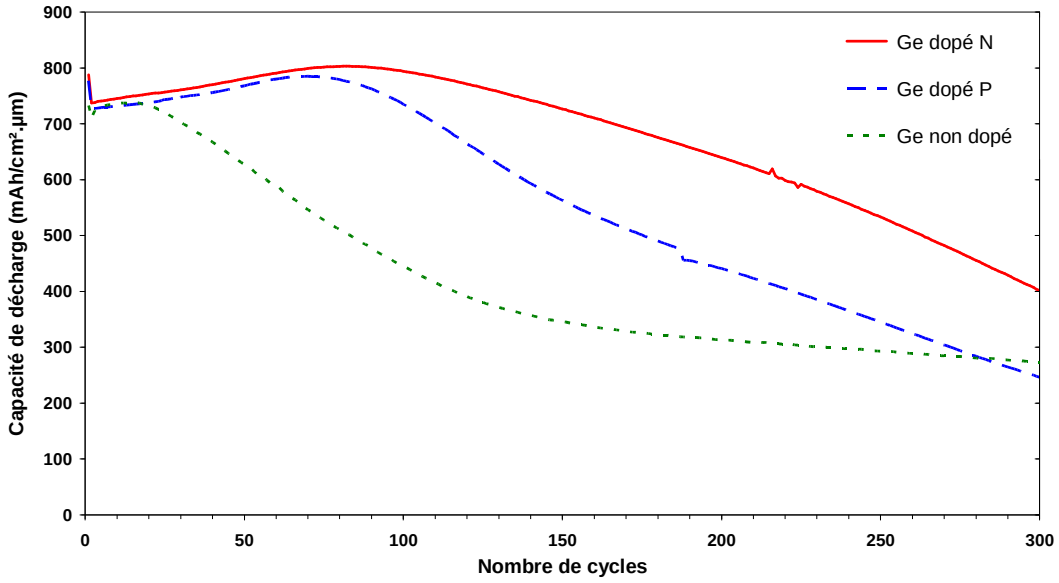


Figure III-29 : Influence de la conductivité sur la tenue en cyclage des films de germanium dense de 400 nm

Chaque courbe commence par une perte de capacité irréversible due à la formation de la SEI initiale. Ensuite intervient une augmentation de capacité aux cours des premiers cycles qui est suivie par une diminution de la capacité de décharge ayant lieu plus ou moins tôt selon

l'échantillon. Nous reviendrons sur l'augmentation de la capacité de décharge et sur les phénomènes y contribuant ultérieurement.

En ce qui concerne la chute de capacité, elle se produit à partir des cycles 20, 70 et 90, respectivement pour le film non dopé, dopé P et dopé N. Il est intéressant de noter que ce classement correspond à celui des résistivités de ces films. En effet, ces résistivités sont de 800 Ω.cm pour le film non dopé, de 175 Ω.cm pour le dopé P et de 33 Ω.cm pour le dopé N. Il semblerait qu'un dopage des films de germanium améliore leur cyclabilité. Ce phénomène a déjà été observé sur des films d'oxyde d'étain dopé avec de l'antimoine [***29***]. Les raisons ne sont pas très claires. L'hypothèse la plus tangible, selon les auteurs, serait que la présence de dopant limite le grossissement des cristallites d'étain au cours du cyclage, permettant ainsi de conserver l'intégrité de l'électrode. Une étude par spectroscopie Raman et microscopie électronique a été menée par Li et al. afin de suivre l'évolution structurale de particules nanométriques de silicium lors de l'insertion et l'extraction de lithium [***19***]. Ces travaux ont permis d'établir que les particules de silicium avaient une forte tendance à coalescer après lithiation et délithiation. Ce « frittage électrochimique », comme le nomment les auteurs, paraît plus significatif quand le nombre de cycles augmente. Il n'est pas exclu que les particules de germanium puissent également s'agglomérer lors du cyclage. Ainsi, il est possible d'émettre l'hypothèse que les éléments dopants (B ou P) des films puissent, eux aussi, limiter le grossissement des nanocristallites de germanium. Il pourrait en résulter une tenue en cyclage plus importante des couches dopées que celle des couches sans élément dopant. Mais nous n'avons aucun moyen d'étayer cette supposition ni de prouver qu'une coalescence des nanocristallites de Ge a lieu lors du cyclage du film non dopé.

Des propriétés similaires ont été constatées sur des films minces amorphes de silicium déposés par évaporation [***30***]. Les auteurs ont remarqué que le silicium dopé N fournissait de meilleures performances électrochimiques que son homologue dopé P.

La chute de capacité peut être attribuée à une perte de matériau actif, suivie d'un décollement entre le film et le substrat. La Figure III-30 montre la décohésion d'un film de germanium (dopé N) d'un substrat en cuivre après 300 cycles. Elle a été prise après démontage de l'accumulateur en boite à gants. Une partie du film est restée collée au disque de Viledon, ce qui montre bien qu'au fur et à mesure du cyclage, il y a perte de contact électrique entre le germanium et le collecteur de courant.

Ce décollement de l'électrode du collecteur de courant a déjà été observée sur d'autres matériaux formant des alliages avec le lithium et dont l'insertion engendrait une forte expansion volumique. Nous avons déjà présenté certains de ces matériaux au cours du chapitre I. L'insertion et la désinsertion du lithium dans ce type de matériaux engendrent de profonds changements morphologiques qui sont la cause de leur diminution de capacité en cyclage longue durée.

Figure III-30 : Electrode de germanium dense de 200 nm d'épaisseur déposée sur cuivre et démontée en BAG après 300 cycles

Il y a quelques années un phénomène de fissuration de l'électrode causé par des variations de volume a été observé par Brousse et al. par microscopie électronique à balayage *ex situ* sur des films minces de SnO_2 déposés par CVD [***31***]. Plusieurs études ont également mis en évidence ce phénomène au cours de l'insertion et la désinsertion du lithium sur des films de Si-Sn [***32***] par des mesures d'AFM *in situ* et sur des couches minces d'étain déposées par PVD [***33***]. Les électrodes cristallisées d'étain présentaient une perte de capacité plus importante (70% après 20 cycles) qu'une couche de Sn amorphe (25% après 20 cycles). Plusieurs auteurs sont également arrivés à une conclusion similaire sur des films de silicium amorphe [***34***]. Une morphologie amorphe permettrait d'améliorer leur comportement lors des variations volumiques en cours de cyclage [***35***,***36***].

Cette décohésion du film se fait en suivant plusieurs étapes. La Figure III-31 permet d'illustrer les différents mécanismes mis en jeux. En partant d'une électrode en matériau formant un alliage avec le lithium (M : Figure III-31-a), la première décharge conduit à la décomposition de l'électrolyte et à la formation d'une couche de passivation superficielle et de l'alliage Li_xM. Cet alliage ayant un volume supérieur au matériau M, entraîne l'apparition de quelques craquelures dans le film (Figure III-31-b). Le phénomène mis en jeu est le même que celui décrit par Hutchinson dans le cas de déformations volumiques induites par effet thermique [***37***]. Lors des cycles suivants, les fissures initiées s'agrandissent mais, tant que le matériau est lithié, le contact électrique demeure entre les îlots formés et le reste de l'électrode (Figure III-31-c). L'agrandissement de ces fissures engendre l'apparition d'une nouvelle surface de contact entre l'électrolyte et le matériau actif qui n'est pas encore passivé. Il se forme alors une nouvelle SEI (représentée en gris plus foncé) sur ces zones. Cependant la diminution volumique lors de l'extraction du lithium peut causer le détachement de ces îlots (Figure III-31-d). Certains de ces îlots gardent un contact électrique avec le collecteur de courant alors que d'autres sont totalement décollés de ce dernier. Après un certain nombre de cycles, cela peut conduire à une perte de matériau actif et même à un délaminage entre le film et le collecteur de courant. Ces deux derniers phénomènes se traduisent au niveau électrochimique par une chute de la capacité au cours du cyclage du film d'électrode.

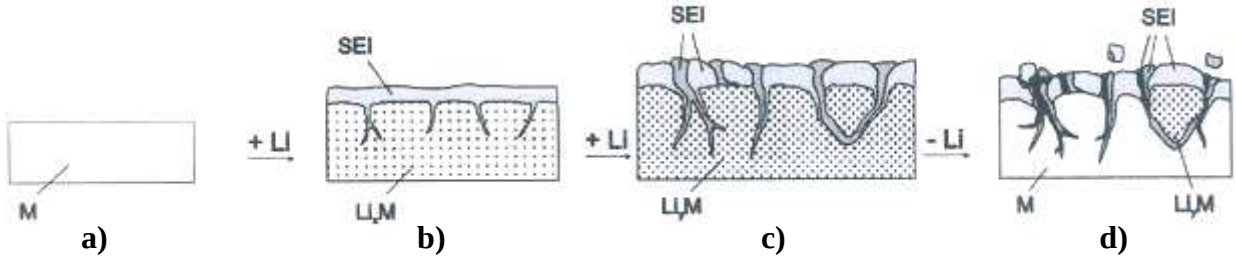


*Figure III-31 : Modèle de la formation d'îlots sur un composé formant un alliage avec le lithium lors de l'insertion et désinsertion de Li et du film de SEI (d'après [**38**])*

Maranchi et al. [***39***] ont réussi à expliquer le phénomène de décollement d'un film de Si déposé sur un substrat en cuivre par la formation d'une phase Li-Cu-Si à l'interface. Ainsi ce composé formé sous les îlots diminue leur adhérence sur le collecteur et conduit à leur décollement.

Le décollement diminue le transfert des électrons, empêchant les particules de matière active de participer aux réactions d'oxydoréduction, et augmente la résistance en cyclage des accumulateurs. La perte de contact électrique peut être suivie en traçant l'évolution de la résistance interne de l'accumulateur en fin de charge en fonction du nombre de cycles et en la comparant à l'évolution de la capacité. Nous avons pris comme exemple une électrode assez épaisse (400 nm) de Ge dense dopé N afin que la variation de résistance interne soit nettement visible.

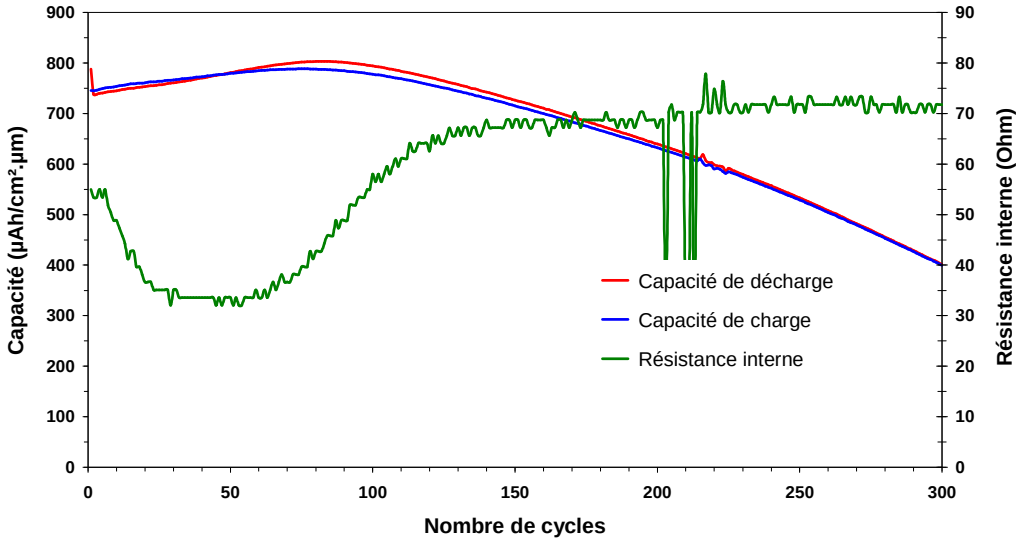


Figure III-32 : Evolution de la résistance interne d'une pile bouton (Ge dopé 400 nm) en fonction du nombre de cycle

Les variations brutales de résistance interne entre les cycles 200 à 215 sont des artéfacts de mesure et nous n'en avons pas tenu compte. La résistance initiale de cette pile est de 55 Ω. Une diminution notable de celle-ci intervient au 10ème cycle, causée par une désinsertion

incomplète du lithium après la charge, puis elle se stabilise à environ 30 Ω jusqu'au 60ème cycle (cf. Figure III-32). Il est à noter que l'augmentation de résistance interne après 60 cycles coïncide quasiment avec le début de décroissance de capacité de l'électrode. Ce phénomène a été observé pour différentes épaisseurs de dépôts et sur chacune des nuances de germanium. Les variations volumiques causées par l'insertion et l'extraction du lithium finissent par causer une déconnexion partielle puis totale entre le germanium et le collecteur de courant. Il y a perte de matériau actif réduisant les performances électrochimiques de l'accumulateur.

Au début du cyclage (≈ 50 premiers cycles), la capacité de charge est supérieure à celle de décharge. Ensuite la capacité décharge redevient supérieure à celle de charge. Nous attribuons ces fluctuations à la faible précision de mesure du banc de cyclage Arbin.

VI- B. Influence de l'épaisseur

Au vu des mauvaises performances du germanium non dopé, l'influence de l'épaisseur des films sur leur cyclabilité n'a été effectuée que sur des couches de germanium dopé.

VI- B -1) Sur les films dopés P

Sur les courbes de cyclage des films de germanium dense dopé P de la Figure III-33, on voit très nettement l'influence de l'épaisseur du film sur la durabilité des électrodes dans le temps. Les couches d'épaisseurs moins importantes semblent accommoder plus facilement les expansions volumiques dues aux insertions et extractions successives du lithium.

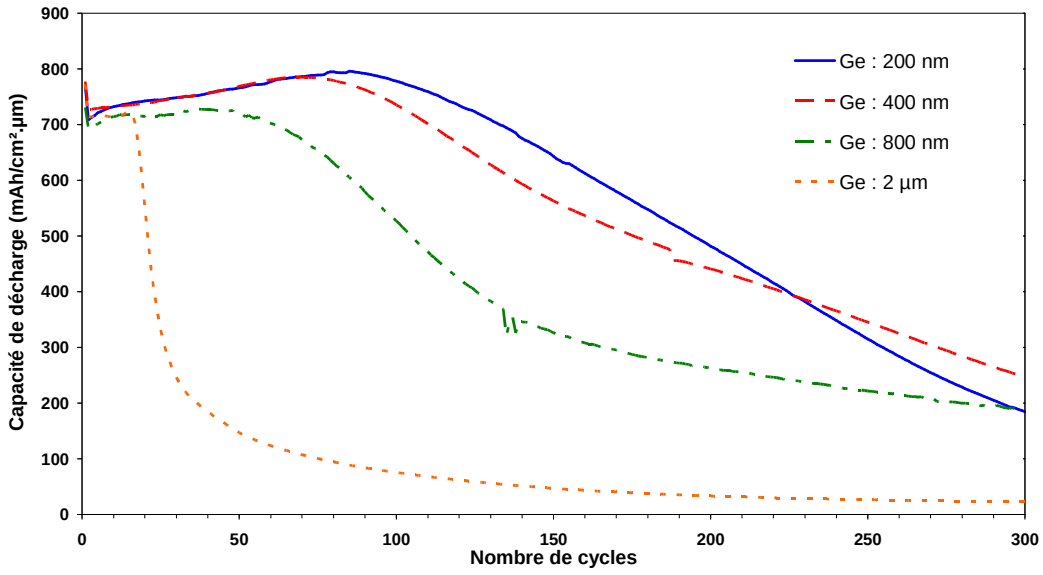


Figure III-33 : Tenue en cyclage des films de germanium dense dopé P en fonction de leur épaisseur

Les meilleures performances ont été atteintes pour le film de 200 nm d'épaisseur qui n'a pas vu sa capacité se dégrader au cours des 100 premiers cycles. Au contraire, sa capacité a même augmenté de manière importante avant de diminuer. Nous expliquons ce comportement de la même manière que lors des tests à différents régimes par la combinaison de plusieurs facteurs :

- la modification de la surface active de l'électrode de lithium qui joue à la fois le rôle de référence et de contre-électrode. Mais cette contribution nous semble trop faible pour expliquer une telle augmentation,
- une plus grande quantité de matière active accessible au lithium causée par la fissuration due aux modifications volumiques de l'électrode et l'augmentation progressive de la porosité des particules engendrée par les insertions et désinsertions successives du lithium.

En comparant les capacités de décharge sur les 10 premiers cycles sur la Figure III-33, on note que les films dopés P ayant des épaisseurs de 800 nm et 2 µm ont des capacités inférieures à celles des films plus minces. Cet écart de capacité s'explique par la profondeur de décharge plus faible à 100 µA/cm² pour les films d'épaisseur supérieure à 400 nm, comme nous l'avons vu lors des tests en régimes (cf. Figure III-27).

Plus l'épaisseur du matériau est grande, plus la chute de capacité, causée par les variations volumiques de l'électrode, est brutale et intervient tôt au cours du cyclage. Afin d'en comprendre les raisons, nous avons essayé d'observer des couches de différentes épaisseurs après cyclage. Il est relativement difficile d'observer les conséquences de ces expansions/contractions volumiques sur les substrats en cuivre dépoli, leur rugosité étant trop importante pour caractériser finement l'évolution de leur morphologie. Des films de 1 et 10 µm ont été observés après une lithiation et délithiation. Les micrographies par microscopie électronique correspondantes sont présentées sur la Figure III-34.

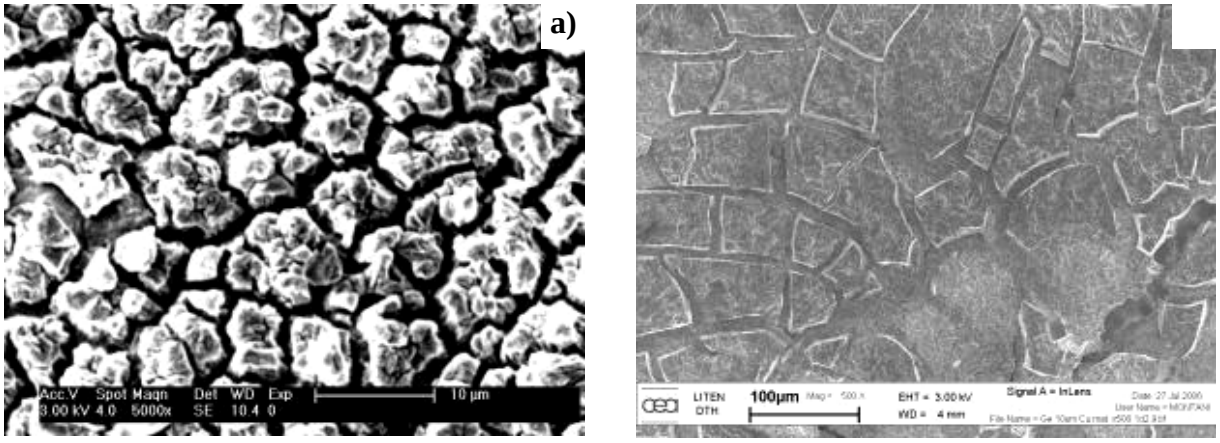


Figure III-34 : Influence de l'épaisseur de films denses de germanium sur la taille des îlots formés après une décharge et une charge : a) Film de 1 µm b) Film de 10 µm

La taille des îlots formés semble dépendre de l'épaisseur du film de germanium. La couche de 1 µm d'épaisseur présente des amas d'une taille comprise entre 5 et 10 µm, alors que le film plus épais (10 µm) laisse apparaître une taille supérieure à quelques dizaines de micromètres.

Les films denses de germanium sont contraints en compression (- 450 MPa). La contrainte appliquée au substrat de cuivre sera d'autant plus élevée que l'épaisseur de matériau est grande. Si l'on ajoute à cela les contraintes engendrées par l'expansion volumique du matériau lithié, il est logique qu'après lithiation le dépôt le plus épais ait tendance à se détacher plus aisément du substrat que son homologue plus fin. Ainsi la perte de contact électrique interviendra plus tôt en nombre de cycles avec un film épais. Cette hypothèse nous a été confirmée lors du démontage de la pile contenant le film de 10 µm d'épaisseur. Non seulement certaines fractions du film de 10 µm d'épaisseur étaient déjà décollées mais il avait réduit une partie du substrat de cuivre (15 µm) en morceaux alors que ce n'était pas le cas pour le film de 1 µm.

Des travaux de Beaulieu et al. sur des composés formant des alliages avec le lithium ont démontré, par une étude *in situ*, que la fissuration de films minces intervenait uniquement lors de la première insertion et désinsertion de Li [***32***]. Durant les cycles suivants, les amas formés grandissaient et se contractaient réversiblement sans autre craquèlement. Il est possible de supposer que les amas observés sur la Figure III-34 ne se dissocient pas plus par fissuration durant le cyclage. Il est alors normal que si le décollement de l'un de ces îlots se produit, la perte de matériau actif et donc de capacité soit proportionnelle à sa taille et donc à l'épaisseur du film. Ainsi sur un film mince, la chute de capacité sera moins abrupte et interviendra après un nombre de cycles supérieur aux films épais.

VI- B -2) Sur les films dopés N

Nous avons pu montrer que les films denses de Ge dopé P, dont les épaisseurs étaient comprises entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres, ont des comportements extrêmement différents en cyclage longue durée. Nous allons nous intéresser à la tenue en cyclage de films denses plus minces avec un dopage de type N.

Il n'y a pas de différence notable sur la tenue en cyclage pour les épaisseurs de dépôt inférieures ou égales à 200 nm. Comme pour les films d'épaisseur équivalente testés en régime, les films les plus minces présentent la plus importante perte irréversible initiale. L'épaisseur de la couche de passivation étant constante et indépendante de celle de l'électrode, le ratio entre les Li^+ piégés dans la SEI et ceux insérés réversiblement sera d'autant plus grand que le film sera mince, d'où une capacité irréversible plus importante.

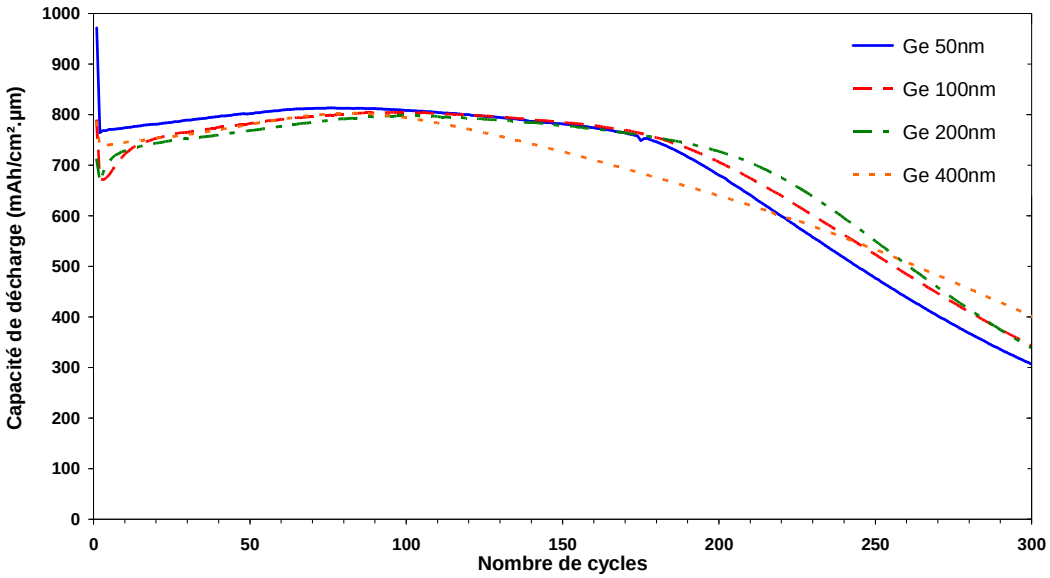


Figure III-35 : Tenue en cyclage des films de germanium dense dopé N en fonction de leur épaisseur

La capacité du film de 400 nm d'épaisseur chute dès le 100ème cycle alors que les films plus minces ne commencent à se dégrader véritablement qu'après 180 cycles. La perte de capacité de ces derniers dès que la décohésion de l'électrode commence à se produire est de l'ordre de 0,5%/ cycle entre le 200ème et le 300ème cycle.

Les films de germanium dopé N dont l'épaisseur est inférieure ou égale à 200 nm présentent une cyclabilité remarquable. Ces derniers ont une perte de capacité inférieure à 10 % au bout de 230 cycles, ce qui correspond à une diminution d'environ 0,04 % /cycle. Ils présentent une capacité maximale de 800 µAh/cm²/µm, soit 1500 mAh/g, au bout d'une centaine de cycles.

VII. Etude de différents paramètres sur la tenue en cyclage

Il est dorénavant admis que les films minces accommodent d'autant plus facilement ces variations de volumes avec l'insertion du lithium que leur épaisseur est faible [***36,40,41***]. Cette caractéristique vient d'être mise en évidence expérimentalement sur les films de germanium au cours des travaux présentés précédemment. Afin d'essayer d'améliorer la tenue en cyclage des films, nous avons travaillé sur les conditions de cyclage et sur différents

paramètres tels que la rugosité ou la nature des substrats et sur l'ajout de divers éléments aux films de germanium. Pour cela, nous avons réalisé des dépôts denses de germanium dopé N car cette nuance présente le comportement électrochimique le plus intéressant. Pour ne pas trop diminuer la capacité surfacique (µAh/cm²), l'épaisseur des films étudiés a été fixée au minimum à 200 nm, étant donné que le comportement à forte densité de courant ne semble pas se dégrader en dessous de cette épaisseur.

VII- A. Influence de la fenêtre de potentiel

Cette étude a été effectuée sur des dépôts de germanium dopé élaborés à faible pression. Sont représentés sur la Figure III-36 les capacités de décharge de films de germanium dense de 2 µm d'épaisseur cyclés dans des fenêtres de potentiels de 0,05 à 1,5 V/Li et de 0,45 et 1,5 V/Li. La capacité est exprimée en µAh/cm².

Nous avons également superposé, à titre comparatif, la courbe d'un film de 200 mm d'épaisseur testé sur la plage de cyclage la plus importante. Nous avons choisi ce film car il présente une très bonne cyclabilité. Il permettra de vérifier si l'utilisation d'un film épais cyclé sur une plage réduite permet de conserver des performances supérieures à celles d'un film plus mince déchargé à plus bas potentiel.

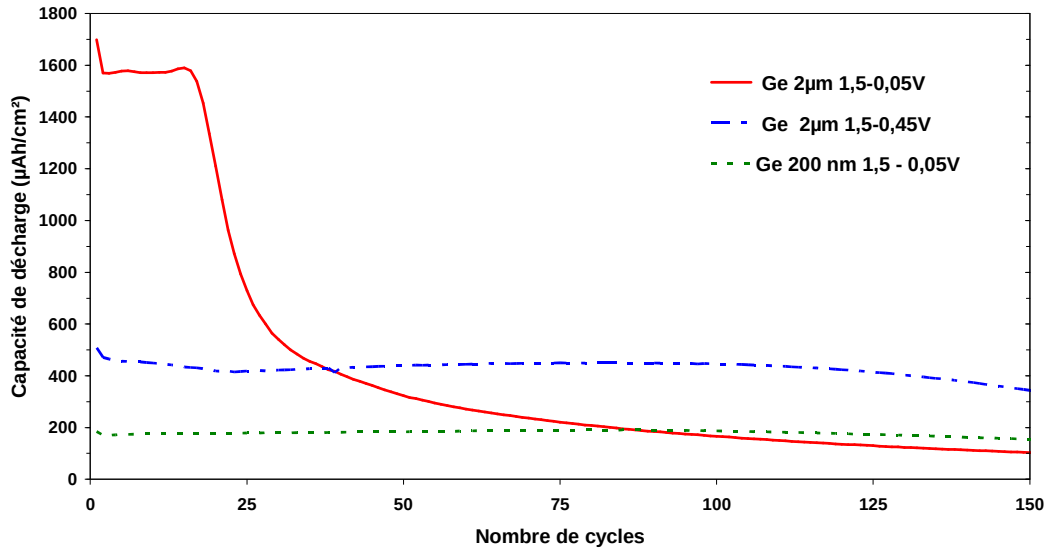


Figure III-36 : Influence de la fenêtre de potentiel sur la tenue en cyclage d'un film de germanium dense de 2 µm

Le film de 2 µm déchargé jusqu'à 0,05 V/Li montre une chute de capacité très brutale dès le 20ème cycle causée par une décohésion de l'électrode suite à l'insertion du lithium. Cela

correspond à une perte de capacité de 90 % en 100 cycles (soit 0,9 % par cycle). Sur une fenêtre de potentiel réduite, le même film voit sa capacité diminuer de seulement 5 % après 100 cycles et de 25 % après 150 cycles, d'où des pertes de capacité respectives de 0,05 et 0,17 % par cycle.

Il est normal que le film testé à bas potentiel présente une capacité de décharge supérieure sur les premiers cycles, un taux plus important de lithium étant inséré dans l'électrode. Sur la plage de cyclage classique, une quantité plus grande de lithium est insérée et extraite du film ce qui amplifie les modifications volumiques et donc les contraintes générées. En limitant le potentiel de décharge, l'amplitude des variations volumiques sera moindre. La décohésion de l'électrode aura donc lieu plus tardivement. Le film cyclé entre 0,45 et 1,5 V/Li conserve une capacité stable d'environ 450 µAh/cm² sur plus de 100 cycles. Ainsi, à partir du 35ème cycle, sa capacité réversible devient plus élevée que celle du film testé jusqu'à 0,05 V/Li. Cependant, la décohésion d'une électrode de forte épaisseur ne peut pas être totalement évitée même sur une plage de potentiel restreinte. Il est à noter que la diminution de capacité passe de 0,05 % à 0,17 %/cycle entre le 100ème et le 150ème cycle. Il est fort probable que l'électrode commence à se dégrader à partir du 125ème cycle.

Nous avons comparé la capacité surfacique du film de 200 nm présentant une excellente tenue en cyclage avec celle d'un film dix fois plus épais testé sur la plage de potentiel réduite. Il est possible d'obtenir avec le film de 2 µm d'épaisseur une bonne stabilité sur 150 cycles avec une capacité réversible 2,5 fois supérieure à celle de l'électrode de 200 nm d'épaisseur.

Nous avons ainsi pu montrer que la diminution de la borne inférieure de la fenêtre de potentiel permet d'accroître grandement la cyclabilité des électrodes en limitant le taux de lithium inséré. Cette limitation minimise les variations volumiques et elle permet de conserver la cohésion du film sur un nombre de cycles plus important. Certes, cela s'accompagne d'une diminution de la capacité réversible mais il est possible de compenser ce phénomène en augmentant la quantité de matière active.

VII- B. Influence du substrat

Les précédents tests ont été réalisés sur des substrats standard, à savoir des feuilles de cuivre dépolies. Le but de cette partie est de définir les propriétés électrochimiques des couches minces sur d'autres substrats. La première étape a été de caractériser physiquement les différents supports utilisés.

VII- B -1) Etude de la rugosité des substrats

Nous avons utilisé trois substrats d'épaisseur identique (15 µm) et de natures différentes : le substrat en cuivre dépoli, un substrat en cuivre non dépoli et un substrat en acier inoxydable. Les micrographies de ces substrats sont présentées sur la Figure III-37.

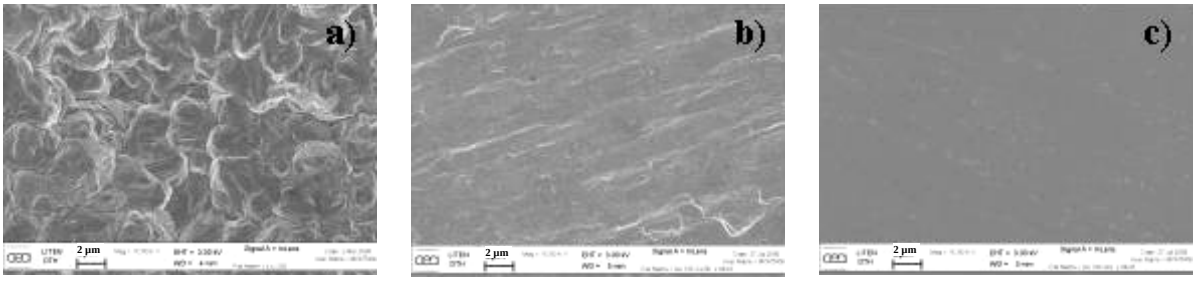


Figure III-37 : Photographies MEB FEG (x 10000) de la surface des substrats en : a) Cuivre dépoli, b) Cuivre et c) Acier inoxydable

A partir des photographies MEB-FEG, on peut distinguer des différences de rugosité entre les trois substrats. Nous avons effectué des mesures de rugosité par AFM afin d'avoir une échelle comparative entre les différents substrats. Les analyses ont été effectuées en mode tapping à l'aide d'un appareil Nanoscope IV. La taille des zones étudiées est comprise entre 2 x 2 et 5 x 5 µm². Les valeurs de rugosité RMS (Root Mean Square) [***42***] est déterminé par la relation suivante :

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{N}\left(z_n - \bar{z}\right)^2}{N-1}} \qquad (2)$$

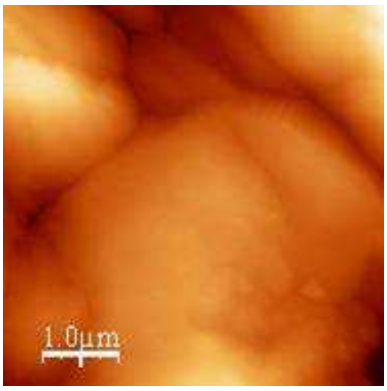
où N : nombre de points analysés

$\bar{z}$: hauteur moyenne des points analysés

z_n : hauteur du point étudié par rapport au substrat

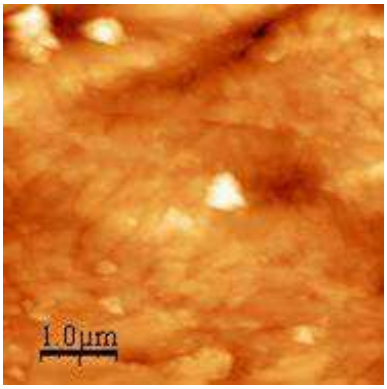
Les images reconstituées en trois dimensions ainsi que l'écart quadratique de rugosité (R_{RMS}), la hauteur moyenne et maximale des protubérances de chaque substrat ont été regroupées sur la Figure III-38.

Pour le substrat de cuivre dépoli, les valeurs de rugosité indiquées dans la Figure III-38-a sont à nuancer. La rugosité de cet échantillon est telle qu'il est difficile de faire une moyenne sur une surface analysée de 5 µm par 5µm. Comme le montre l'image en trois dimensions, la base des rugosités est supérieure à plusieurs micromètres et par conséquent leur hauteur maximale mesurée est sous estimée.



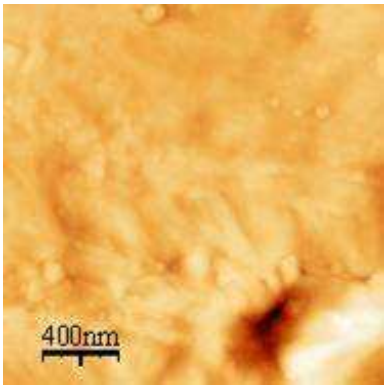
Rugosité RMS (nm)	Hauteur moyenne (nm)	Hauteur maximale (nm)
367,38	**999,41**	**2445,46**

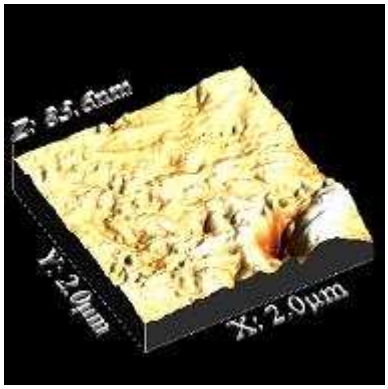
a) Substrat en cuivre dépoli



Rugosité RMS (nm)	Hauteur moyenne (nm)	Hauteur maximale (nm)
47.87	**235.24**	**484.09**

b) Substrat en cuivre





Rugosité RMS (nm)	Hauteur moyenne (nm)	Hauteur maximale (nm)
7.39	**55.55**	**85.57**

c) Substrat en acier inoxydable

Figure III-38 : Images AFM en dimension et images reconstituées en 3D des différents substrats

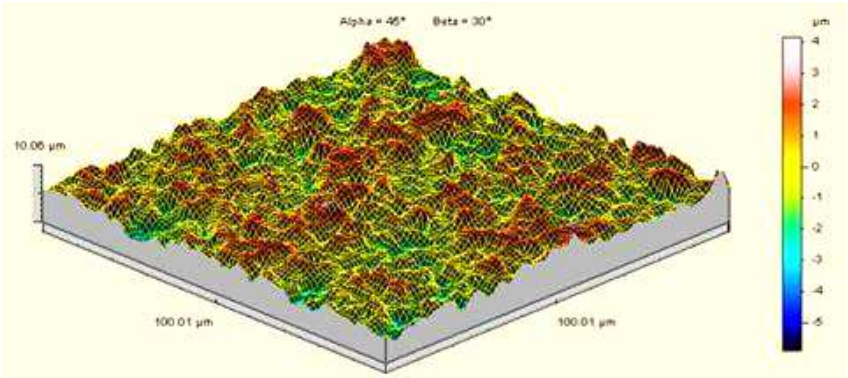


Figure III-39 : Image 3D reconstituée du substrat en cuivre dépoli à l'aide du rugosimètre laser

Nous avons donc analysé cet échantillon dépoli à l'aide d'un rugosimètre laser Altisruf 500 qui permet d'avoir une surface analysée plus importante de 100 µm sur 100 µm (voir Figure III-39). Etant donné qu'il ne s'agit pas de la même méthode de mesure, les valeurs de rugosité AFM et laser ne doivent pas être comparées quantitativement mais plutôt de manière qualitative. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau III-3.

Les données fournies par rugosimètrie laser nous donnent une hauteur maximale des rugosités aux alentours de 4,2 µm alors que cette même hauteur maximum, estimée par AFM, n'était que de 2,4 µm. Ceci montre que les moyennes effectuées sur une surface d'analyse AFM de 5 x 5 µm sont assez éloignées de la réalité pour des échantillons très rugueux comme le cuivre dépoli. Ainsi la rugosité estimée pour ce substrat passe de 370 nm lorsqu'elle est calculée sur une aire de 25 µm² à environ 1000 nm quand elle moyennée sur une aire de 100 x 100 µm².

	Cuivre dépoli	Cuivre	Inox
Rugosité RMS (nm)	1030 (rugosimètre laser) 370 (AFM)	48 (AFM)	7 (AFM)

Tableau III-3 : Valeurs de rugosité RMS estimées des différents substrats

Bien que les valeurs AFM et par rugosimétrie ne puissent être directement comparées, il est possible d'effectuer un classement des substrats en fonction de leur rugosité. Ainsi le substrat le plus lisse est celui en acier inoxydable, suivi par le cuivre avec une R_{RMS} 7 fois supérieure puis le cuivre dépoli est, en toute logique, beaucoup plus rugueux.

VII- B -2) Effets de la rugosité sur la cyclabilité

Les données en cyclage d'un film de germanium de 200 nm d'épaisseur déposé sur les substrats en cuivre non dépoli et dépoli sont regroupées sur la Figure III-40. Afin de comparer uniquement l'influence de la rugosité du substrat, nous n'avons réalisé qu'un seul dépôt et placé les deux types de feuillard de cuivre de manière symétrique sur le porte substrat. Les électrodes ont ensuite été découpées au centre de chaque feuille.

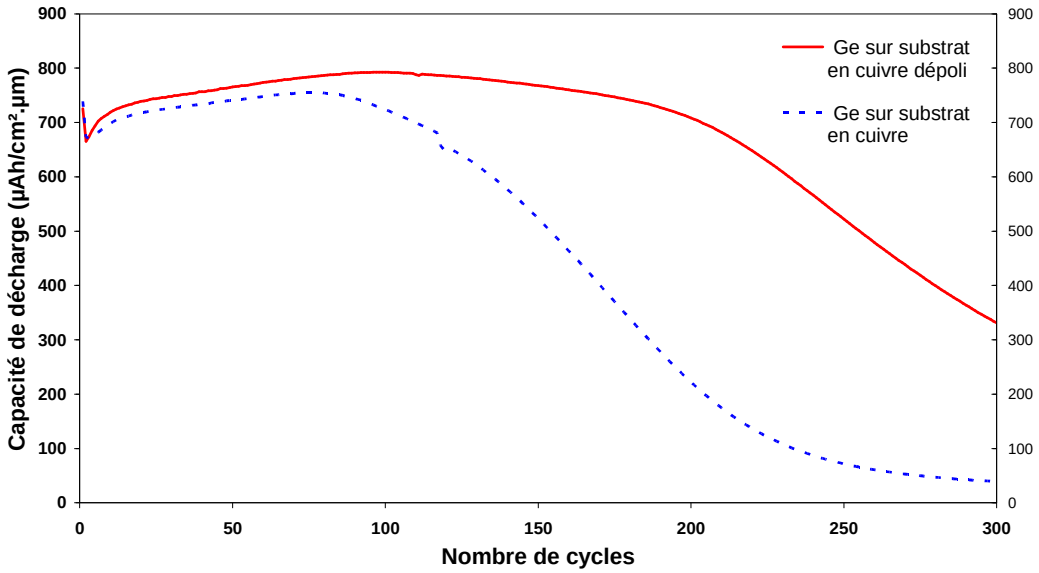


Figure III-40 : Comportement en cyclage longue durée des films de germanium denses de 200 nm d'épaisseur sur deux substrats en cuivre de rugosités différentes

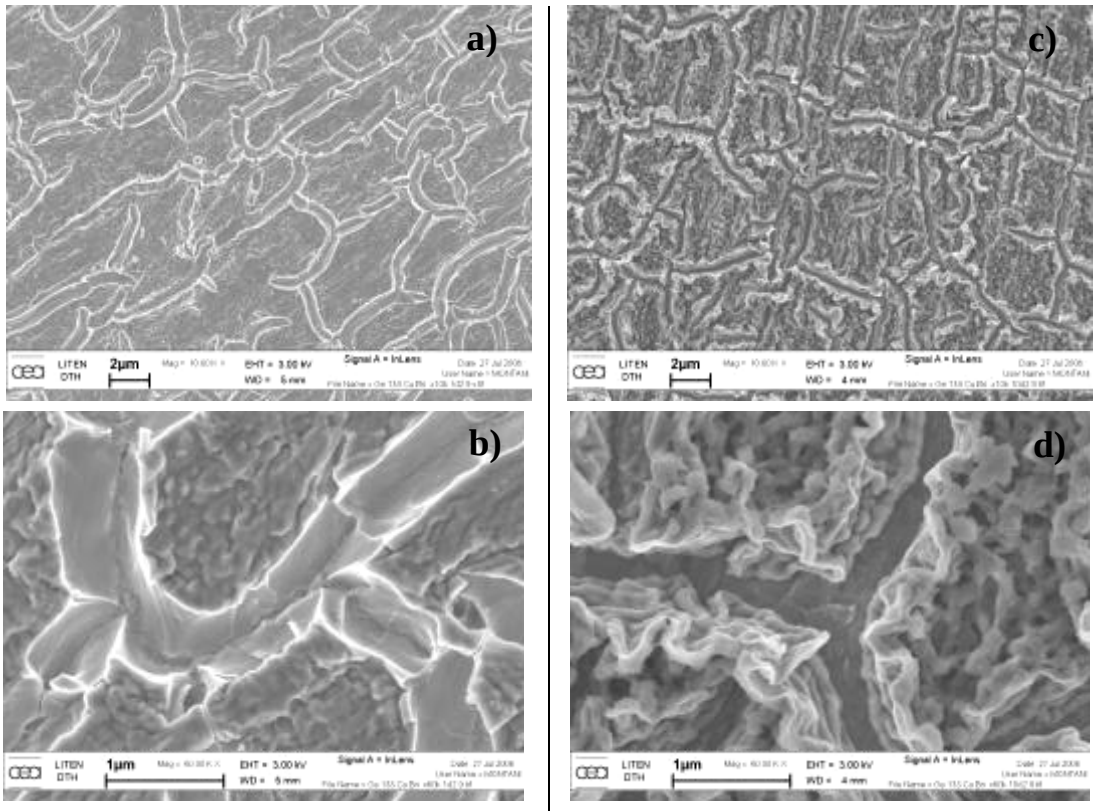
La tenue en cyclage du film déposé sur le substrat dépoli est presque deux fois plus importante que pour son homologue lisse. Une explication serait que le substrat rugueux présente une surface développée supérieure à celle du substrat lisse. Néanmoins, l'augmentation de la surface de contact collecteur de courant/électrode nous paraît insuffisante pour justifier entièrement cette amélioration de cyclabilité.

Une telle différence de cyclabilité a déjà été observée sur des films minces de silicium. Ce dernier présentait un comportement en cyclage longue durée d'autant plus intéressant que la rugosité du substrat était grande. Des travaux ont été effectués par différentes équipes sur divers substrats tels que des feuilles de cuivre dépolies simplement par sablage [***43***] ou mécaniquement [***44***], de nickel [***45***] et sur des wafers gravés [***46***]. Des multicouches Si/Fe ont également été testés sur des substrats en nickel [***47***] abrasés au papier de verre. Dans chacun de ces cas, le film déposé sur une feuille lisse présentait une chute de capacité rapide (dès le 20ème cycle pour les multicouches) alors que sur substrat rugueux la capacité demeurait constante sur un nombre plus important de cycles.

Le substrat en cuivre non dépoli présentant une rugosité très largement inférieure à celle du substrat dépoli, des observations de qualité satisfaisante de la morphologie des films de germanium au cours des 10 premiers cycles ont pu être réalisées. Le lithium a été désinséré électrochimiquement des films de germanium pour éviter qu'il ne réagisse lors du transfert dans la chambre sous vide du MEB FEG et n'altère nos observations. L'empilement a été démonté en boite à gants après charge et les électrodes ont été nettoyées à l'aide d'un solvant

(DMC) afin d'en éliminer les traces d'électrolyte. Les échantillons ont ensuite été amenés sous atmosphère inerte jusqu'au microscope.

Les films de germanium ont été examinés après un et dix cycles sous une densité de 100 µAh/cm² (cf. Figure III-41). On observe la formation d'îlots de germanium dès le premier cycle de charge/décharge. Sur le substrat en cuivre, les tailles moyennes des îlots formés ne varient pas entre les cycles 1 à 10 et elles sont comprises entre 3 et 6 µm.



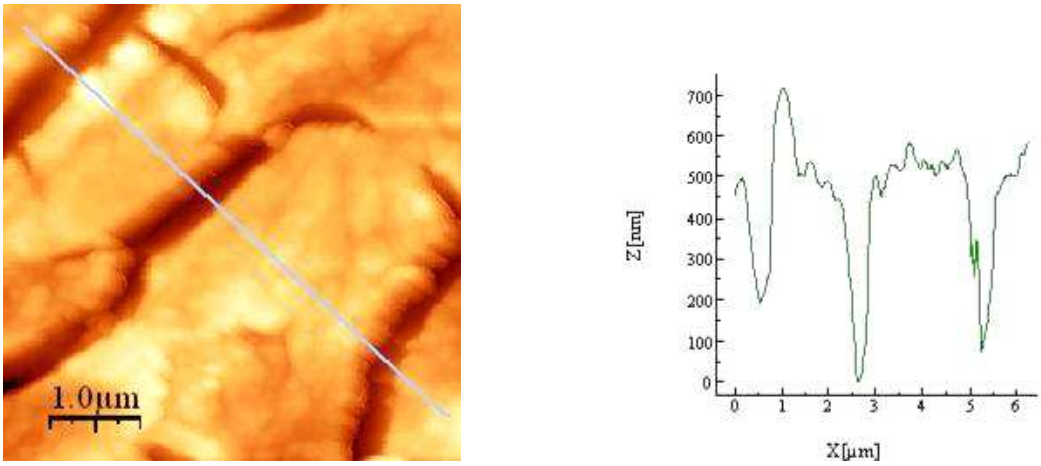
Electrode après 1 cycle | *Electrode après 10 cycles*

Figure III-41 : Evolution morphologique des films de germanium dense sur cuivre non dépoli au cours du cyclage

On note sur les micrographies prises à fort grossissement un changement de morphologie de la couche de germanium entre le 1er cycle (Figure III-41-b) et le 10ème cycle (Figure III-41-d). Les irrégularités visibles sur la surface des îlots après une décharge sont à attribuer, selon nous, à la rugosité du substrat (cf. Figure III-37). L'électrode paraît moins dense après la 10^{éme} délithiation qu'après la 1ère délithiation. Ce phénomène nous fait penser aux observations réalisées sur le film plus épais (400 nm) au début et à la fin des tests en régime (cf. Figure III-21). Cette augmentation de porosité est beaucoup moins marquée car le film de 200 nm d'épaisseur a effectué moins de cycles. L'augmentation de surface active du germanium, suite au broyage électrochimique, semble se produire dès les premières désinsertions du lithium. Nous n'avons pas pu comparer la morphologie d'une électrode

lithiée à celle d'une délithiée car le lithium inséré dans la structure réagissait avant que l'échantillon n'ait pu être placé sous vide dans le MEB FEG. Les images *ex situ* obtenues sont inexploitables car des protubérances, probablement du LiOH, se sont formées à la surface de l'électrode modifiant sa morphologie initiale.

Nous avons réalisé une observation AFM du film dense (200 nm) déposé sur cuivre non dépoli après 10 cycles (cf. Figure III-42-a). Cette technique permet de réaliser des mesures de profil précises et ainsi d'estimer la profondeur des fissures et donc l'épaisseur de notre dépôt après un certain nombre de cycles. Nous avons pu observer les mêmes îlots que sur les photographies MEB FEG.



a) Image en dimension et ligne de profil *b) Mesure du profil*

Figure III-42 : Image AFM en dimension et profil d'épaisseur d'un film de germanium dense de 200 nm d'épaisseur observé après 10 cycles

Comme le montre le profil en épaisseur de la Figure III-42-b, la profondeur de ces fissures est estimée entre 300 et 500 nm. En supposant que le cuivre n'a pas été altéré, le film délithié présente une épaisseur plus importante de 50 à 150 % que celle initialement déposée. Bien qu'il soit possible qu'un peu de lithium soit encore présent dans le matériau après charge, une teneur aussi faible ne peut être associée à une augmentation volumique de plus de 100 %. Une partie de cette expansion peut aussi être attribuée au fait que la matière initialement présente sur les zones de fissuration a dû se répartir ailleurs dans le volume de l'électrode. Cependant nous pensons que la majeure partie de cette modification volumique est liée au broyage électrochimique.

Cette observation nous confirme qu'il y a bien une expansion volumique au cours de l'insertion du lithium dès les premiers cycles mais elle nous laisse également penser que cette expansion est irréversible même après la délithiation des films. Le même type d'expansion volumique, mesurée par AFM *in situ*, a été observé par Beaulieu et al. sur des plots de

silicium amorphe déposés par PVD [***48***]. Ces auteurs ont estimée le changement volumique entre l'électrode de Si après dépôt et celle après lithiation et délithiation à environ 50 % au cours des deux premiers cycles. Cette valeur ne nous paraît pas excessivement éloignée des observations, réalisées après un nombre de cycles supérieurs.

VII- B -3) Effet de la nature du substrat sur la cyclabilité

Un des moyens classiquement utilisés pour améliorer l'adhérence des couches minces consiste à réaliser un décapage *in situ* du substrat par une polarisation du porte-substrat pour enlever la couche d'oxyde natif superficielle. La Figure III-43 représente les diffractogrammes d'un film de Ge de 400 nm d'épaisseur déposé sur feuille de cuivre décapée et non décapée. En raison de l'intensité importante des pics relatifs au substrat (Cu) et du fait que le germanium ne soit pas cristallisé, les contributions de ce dernier ne sont pas visibles.

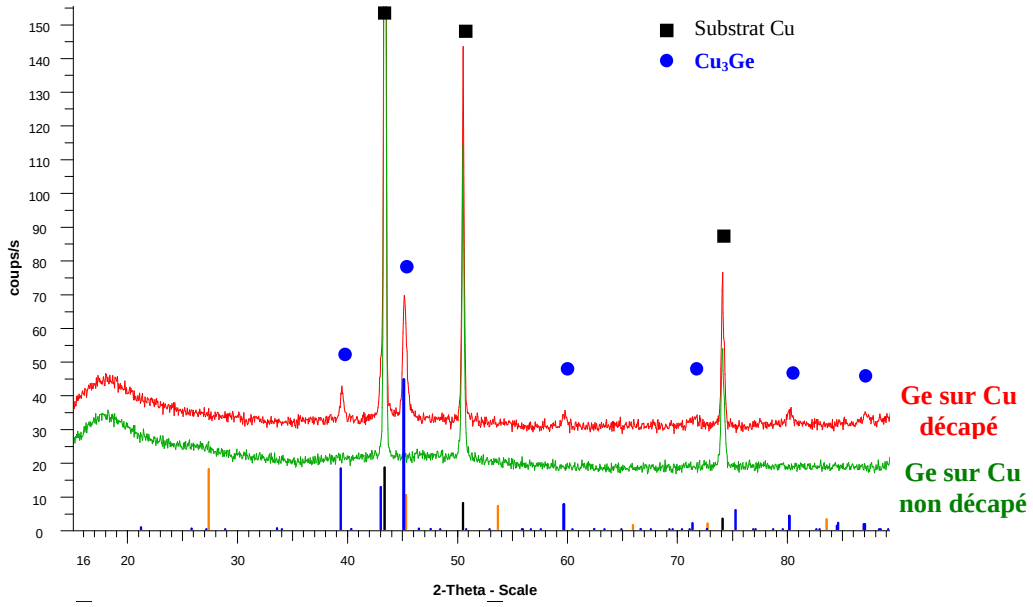


Figure III-43: Influence du décapage in situ du substrat en cuivre sur la structure des films de germanium

Sur les feuilles de cuivre, ce décapage engendre lors du dépôt de germanium la formation d'un composé Cu_3Ge à l'interface (cf. Figure III-43). Ce composé dégrade l'adhérence du film de germanium sur le substrat. Au cours des tests électrochimiques, cela se traduit par une perte de capacité supérieure et plus précoce que celle observée avec un substrat en cuivre non décapé. Par conséquent, les substrats, qu'ils soient en cuivre ou en acier inoxydable, ne seront pas décapés.

Comme nous l'avons vu, la rugosité du substrat de dépôt influence les propriétés en cyclage longue durée du film mais la nature chimique du substrat peut également jouer un rôle. Nous avons comparé les substrats en cuivre et en acier inoxydable ayant les rugosités RMS les plus faibles, respectivement de 48 et 7 nm. Si l'on suppose que seule la rugosité du substrat peut influencer la tenue en cyclage, il serait normal que la décohésion du film déposé sur le substrat en cuivre, qui est plus rugueux, intervienne plus tardivement. Or comme le montre la Figure III-44, il se passe le contraire de ce qu'on attendait. Bien que cette décohésion intervienne de manière plus brutale sur l'acier inoxydable, elle est retardée d'une cinquantaine de cycles. Les points A, B, C et D représentent les moments auxquels une différence notable dans la variation de capacité du film sur acier inoxydable s'est fait ressentir. Ils correspondent au nombre de cycles auxquels nous avons réalisé les observations des électrodes par microscopie électronique.

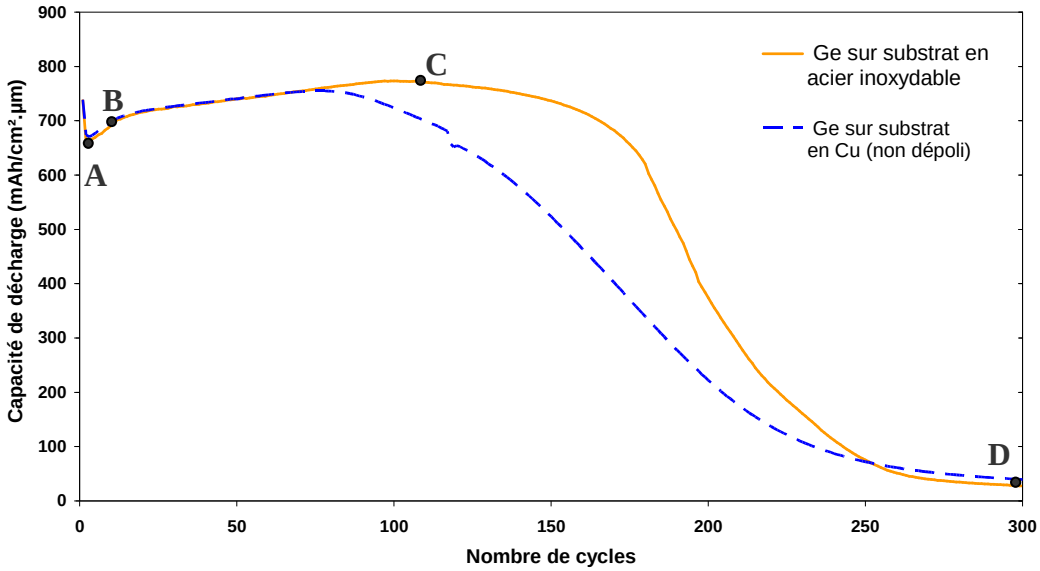
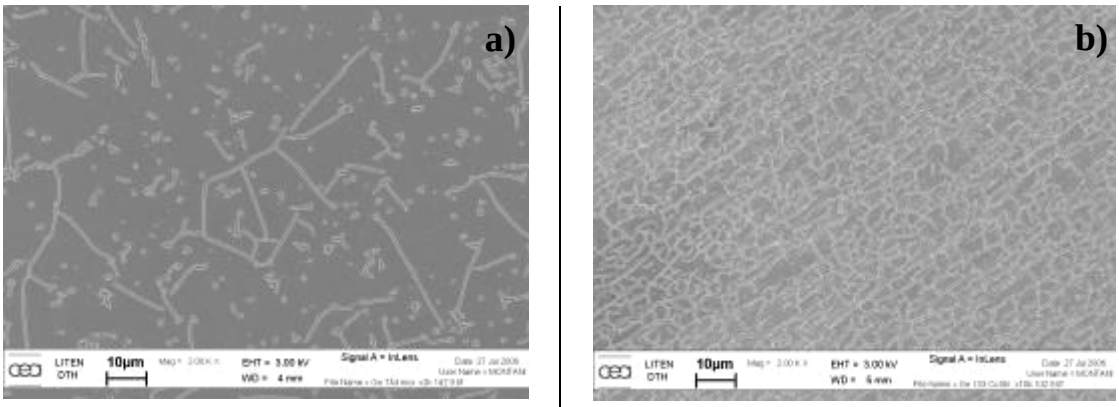


Figure III-44 : Comportement en cyclage longue durée des films de germanium de 200 nm d'épaisseur dense sur deux substrats de nature différente

Afin d'essayer de comprendre pourquoi la nature du substrat pouvait influencer la tenue en cyclage, nous avons étudié de manière plus approfondie l'évolution morphologique de ces couches minces de germanium au cours des tests en cyclage longue durée. Nous avons comparé les photographies MEB FEG des films sur ces deux substrats après un cycle de décharge et de charge. La Figure III-45 montre un mécanisme de formation des fissures différent selon la nature du substrat.

Après la première charge, seules quelques craquelures sont apparues à la surface du film sur acier inoxydable (Point A sur la courbe de cyclage). La plupart des ces fissures ne sont que des amorces et ne se rejoignent pas pour former des îlots. Sur cuivre, le film de germanium présente déjà un aspect totalement fissuré et la répartition des blocs de Ge formés

est quasiment la même qu'après 10 cycles (cf. Figure III-41-c). L'apparition des fissures initiales semble significativement retardée sur le film de germanium déposé sur inox. Il est probable que ce phénomène soit lié à une différence d'adhérence entre le film et le substrat dépendant de la composition de ce dernier. On pourrait alors supposer qu'il puisse en être de même en ce qui concerne la dégradation du film causant la chute de capacité après une centaine de cycles.



a) Film de germanium sur inox *b) Film de germanium sur cuivre*

Figure III-45 : Différence de morphologie entre des films de Ge dense (200 nm) après un cycle sur des substrats différents

Dans le but de comprendre l'écart de cyclabilité entre le germanium déposé sur cuivre et sur acier inoxydable, nous nous sommes intéressés aux différents phénomènes pouvant influer sur l'adhérence des dépôts. L'affinité chimique entre les éléments constitutifs de l'électrode et du substrat joue un rôle important. Néanmoins, la couche d'oxyde natif présente en surface des substrats peut également entrer en jeu.

Nous avons cherché à estimer l'enthalpie de mélange ($\Delta H_{m\ A\text{-}B}$) entre Ge-inox et Ge-Cu à partir des $\Delta H_{\ Ge\text{-}Fe}$, $\Delta H_{\ Ge\text{-}Cr}$ et $\Delta H_{\ Ge\text{-}Ni}$. Il existe peu de valeurs expérimentales des enthalpies de mélange sur les alliages à base de germanium. Ainsi la plupart des données de ΔH_m trouvées dans la littérature sont des valeurs calculées [***49***]. Le Tableau III-4 regroupe ces valeurs entre le germanium et différents éléments pour des mélanges équiatomiques.

	$\Delta H_{m\ Ge\text{-}Cu}$	$\Delta H_{m\ Ge\text{-}Fe}$	$\Delta H_{m\ Ge\text{-}Cr}$	$\Delta H_{m\ Ge\text{-}Ni}$
Enthalpie de mélange (cal./g. at.)	- 1200 d'après [***50***,***51***]	- 2000 d'après [***52***]	- 3000 d'après [***52***]	- 5000 d'après [***52***]

Tableau III-4 : Enthalpies de mélange $(\Delta H)_m$ calculées pour des alliages binaires équiatomiques à base de germanium

Plus la valeur de ΔH_m sera négative, plus les liaisons entre les éléments seront fortes. Les enthalpies de mélange pour le germanium et les différents éléments constitutifs de l'acier

inoxydable étant inférieures à celles de Ge-Cu (d'où $\Delta H_{m\ Ge\text{-}Inox} < \Delta H_{m\ Ge\text{-}Cu}$), il est probable qu'il y ait une meilleure adhérence du germanium sur l'acier inoxydable que sur le cuivre.

L'influence de la nature du substrat a déjà pu être observée par Kim et al. sur des films minces de silicium [***47***]. Ils ont montré que des multicouches Si/Fe, déposés sur un substrat poli en nickel, présentaient une capacité parfaitement stable sur plus de 100 cycles, alors que le même multicouche, élaboré sur un substrat en cuivre, avait perdu 40% de sa capacité après 100 cycles. Ils attribuent également ce comportement à l'enthalpie de mélange du silicium supérieure avec le cuivre qu'avec le nickel (respectivement –15 et –43 kJ/mole.at.).

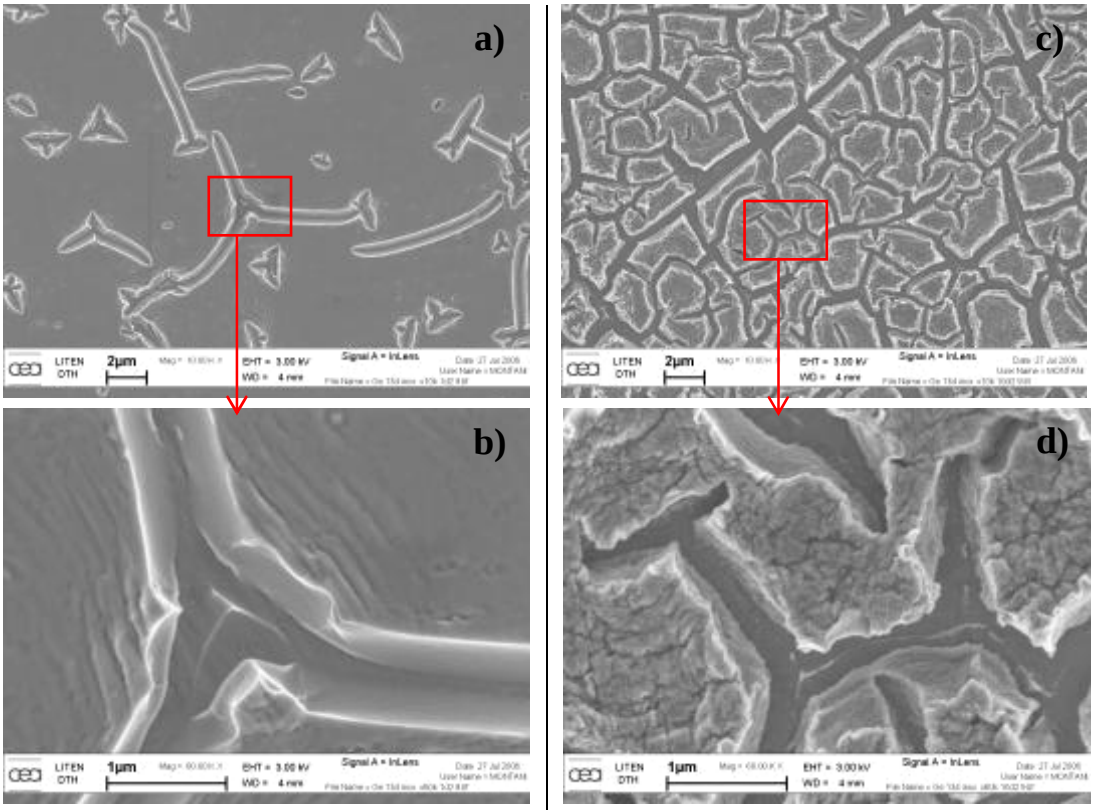
	$\Delta_f H°\ Cu_2O$	$\Delta_f H°\ Fe_3O_4$	$\Delta_f H°\ Cr_2O_3$
Enthalpie de formation à 298 K (kJ/mol.)	– 170,7 ± 2,1	– 1120,9 ± 0,8	– 1134,7 ± 8,4

*Tableau III-5 : Enthalpie de formation à 298 K de différents oxydes d'après [**53**]*

Nos substrats n'ayant pas été décapés, l'influence des oxydes se formant naturellement en surface du cuivre et de l'acier inoxydable, respectivement Cu_2O et Cr_2O_3, ne peut être négligée. D'après les valeurs du Tableau III-5, l'oxyde de chrome a une enthalpie de formation presque sept fois inférieure à celui de l'oxyde de cuivre, d'où une meilleure stabilité chimique. Il est possible de supposer que le film de germanium présentera une meilleure adhérence sur le substrat si l'oxyde présent à l'interface est plus stable.

Ainsi qu'il s'agisse de l'enthalpie de mélange entre le germanium et le substrat ou de l'enthalpie de formation de l'oxyde de surface, ces comparaisons tendent à montrer que le film de germanium a de fortes probabilités de présenter une meilleure adhérence sur acier inoxydable que sur cuivre. Ainsi, cela justifierait la meilleure tenue en cyclage du film déposé sur acier inoxydable (malgré une rugosité inférieure à celle du substrat en cuivre).

Nous avons cherché à étudier plus précisément ce qu'il se passait sur le substrat en acier inoxydable à différentes étapes du cyclage longue durée. Ce substrat a été choisi car il présentait la rugosité la plus faible parmi les substrats sélectionnés, rendant ainsi l'observation des films de germanium dense plus aisée. Nous avons effectué une étude *ex situ* du film de germanium après différents nombres de cycles. Comme nous venons de le voir, le film sur acier inoxydable ne présente que quelques craquèlements disparates suite à une décharge et une charge. La compacité de la couche ne semble pas modifiée (cf. Figure III-46-b), seules quelques « rides » dues au déplacement de matière apparaissent en bord de fissures.

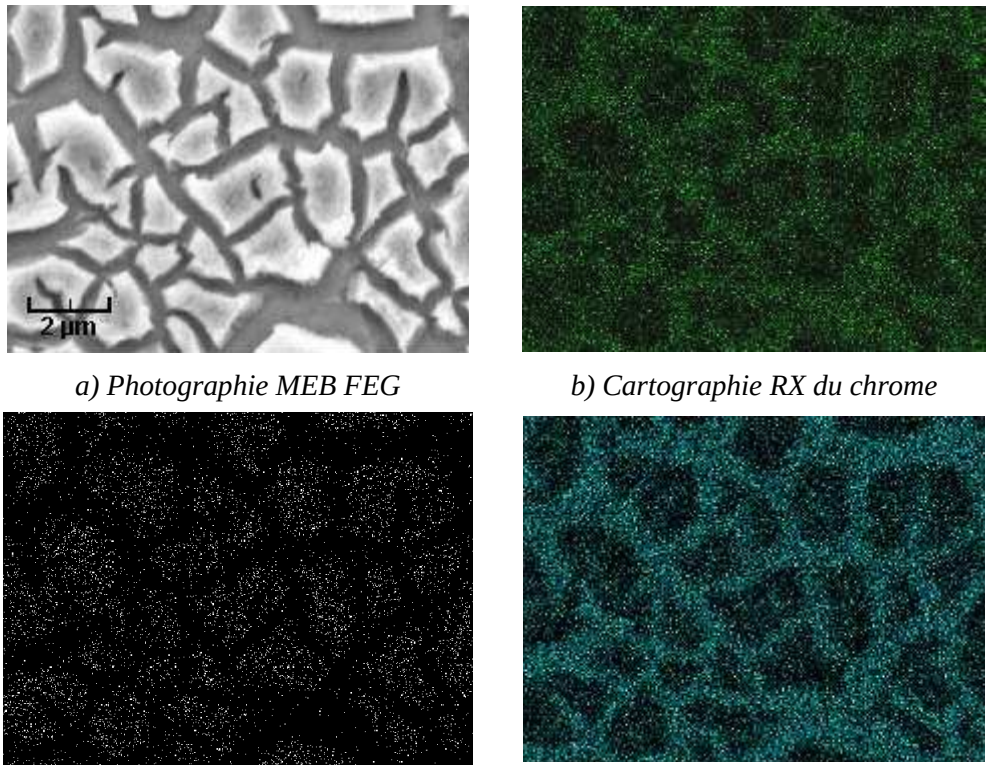


Electrode après 1 cycle | *Electrode après 10 cycles*

Figure III-46 : Evolution morphologique des films de germanium dense sur inox au cours des 10 premiers cycles

Après une dizaine de cycles (c et d), les fissures se sont rejointes pour former des îlots. La taille moyenne des amas formés après 10 cycles est d'environ 2 µm, soit une taille légèrement inférieure à celle des îlots formés sur le substrat en cuivre qui est de 4 à 6 µm alors que les épaisseurs de germanium sont identiques. Entre le 1er et le 10ème cycle, la surface du film de germanium se modifie avec l'apparition d'aspérités (cf. Figure III-46-d) causées probablement par le début du broyage électrochimique.

Les cartographies X effectuées à partir du film déposé sur acier inoxydable et cyclé 10 fois nous permettent de confirmer l'hypothèse que cette fissuration intervient bien sur toute l'épaisseur de la couche de germanium. Bien que la cartographie du germanium ne soit pas très visible, les contributions du fer et du chrome dans les espaces inter îlots sont très nettement discernables (cf. Figure III-47-b et d).



a) Photographie MEB FEG *b) Cartographie RX du chrome*

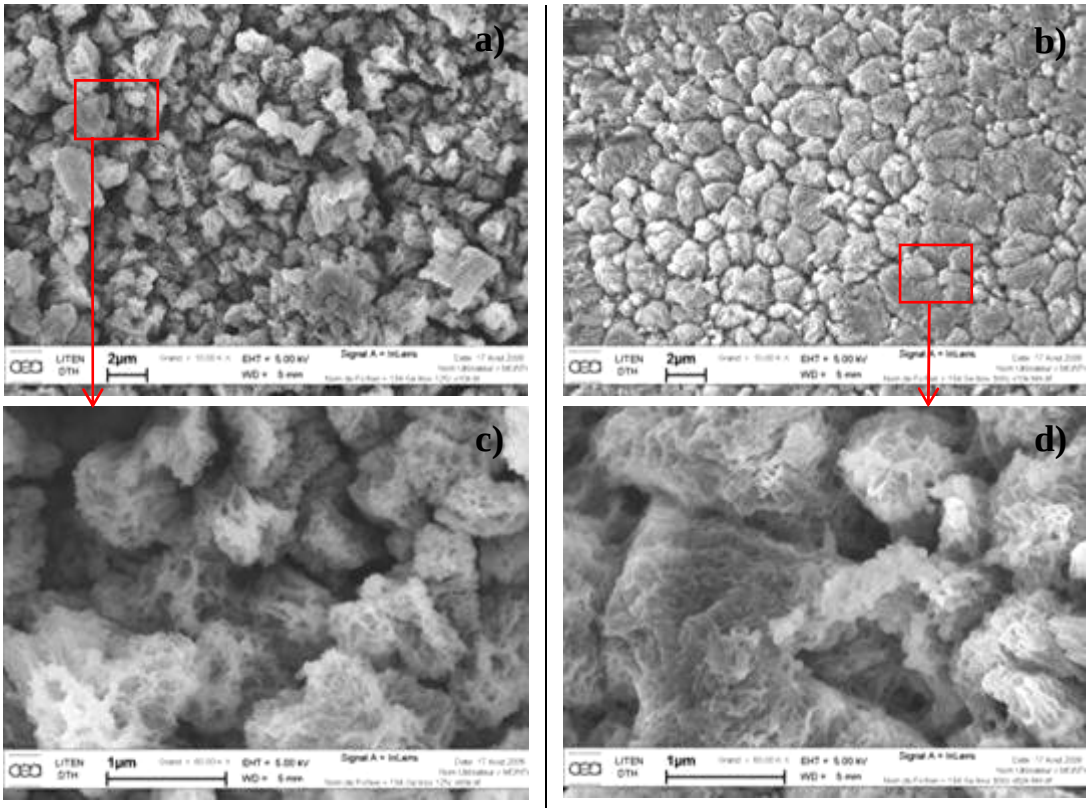
c) Cartographie RX du germanium *d) Cartographie RX du fer*

Figure III-47 : Photographie MEB FEG du film de Ge sur inox après 10 cycles et des cartographies X correspondantes (échelle identique pour toutes les images)

Nous nous sommes ensuite penchés sur l'aspect morphologique du film de germanium déposé sur acier inoxydable avant que sa capacité ne commence à diminuer, soit après 110 cycles (point C sur la Figure III-44) et à la fin du test (D). Ces observations, présentées sur la Figure III-48, montrent une évolution de la densité du film (conséquence du broyage électrochimique).

Après 110 cycles (Figure III-48-a), les îlots ne sont plus visibles et des particules de porosité importante se sont formées. Le film est alors constitué d'un agglomérat de ces particules. La modification morphologique du germanium entre les cycles 110 à 300 (point C à D) est moins marquée qu'elle ne l'est entre les points A à B ou B à C.

Après 300 cycles, les particules ont exactement la même morphologie poreuse que celles formées après 110 cycles; mais elles sont cette fois distinctement séparées les unes des autres (cf. Figure III-48-b). Nous pensons que cette séparation est engendrée par le décollement entre le film et le substrat en acier inoxydable comme le montre la Figure IV-49. Une fois détachées de leur support, les particules n'ont plus d'ancrage sur le substrat. Le film peut alors occuper une surface plus importante, ce qui donne l'impression que les séparations sont plus marquées.



Electrode après 110 cycles

Electrode décollée du substrat après 300 cycles

Figure III-48 : Evolution morphologique des films de germanium dense sur inox après 110 et 300 cycles

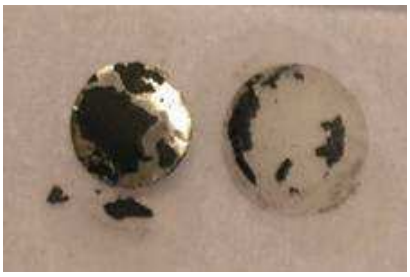


Figure IV-49 : Photographies de l'électrode en germanium dense déposée sur acier inoxydable et démontée en BAG après 300 cycles

Nous avons voulu essayer de résumer les différents phénomènes qui se produisent sur un film dense de germanium et de les attribuer aux variations de capacité et de résistance interne au cours des cycles. La Figure III-50 représente l'évolution de la capacité de charge et de décharge d'un film de Ge dense de 200 nm d'épaisseur déposé sur acier inoxydable ainsi que celle de la résistance interne de l'empilement. Ces capacités de charge et de décharge sont proches, hormis lors du premier cycle. Leur écart par la suite est faible. Nous attribuons le fait

qu'elles ne se superposent pas correctement au manque de précision de mesure du banc Arbin sur lequel les tests ont été réalisés.

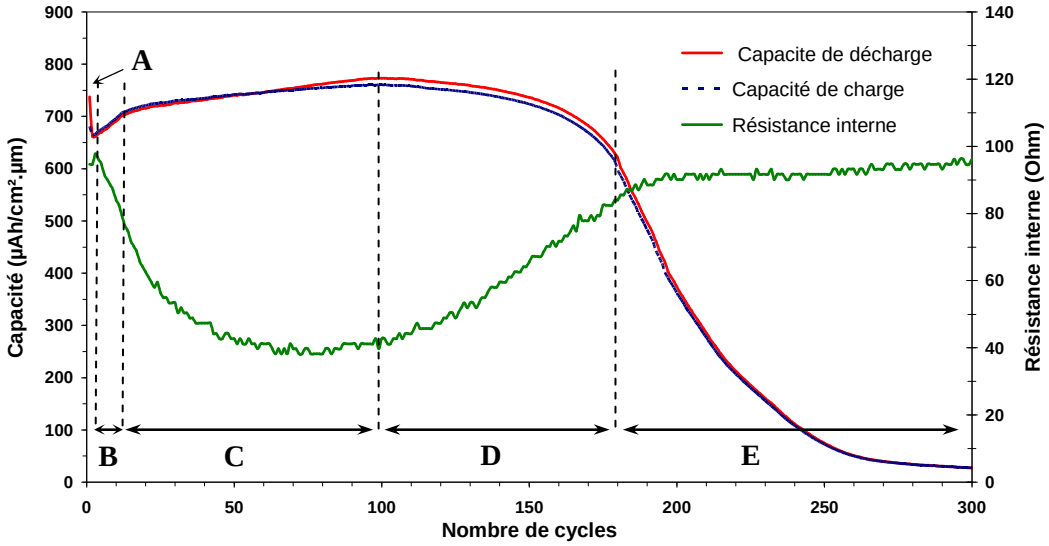


Figure III-50 : Evolution de la capacité et de la résistance interne d'un accumulateur composé d'un film de Ge dense de 200 nm déposé sur inox pendant un cyclage longue durée

Afin de mieux visualiser les différents phénomènes, nous avons séparé le graphique en cinq zones notées de A à E. A chaque zone correspondent des phénomènes plus ou moins distincts qui influent sur les performances électrochimiques des films denses. Nous détaillerons séparément ces manifestations et leurs effets sur les électrodes.

- **<u>Zone A</u>** :

Ce domaine correspond au 1er cycle uniquement. C'est dans cette zone que se produit la 1ère lithiation du film de germanium, causant une expansion volumique de l'électrode et la formation de la couche de passivation initiale en surface de l'électrode. Cela se traduit par un blocage irréversible de lithium majoritairement par la SEI et par une capacité de décharge supérieure à celle des cycles suivants. L'apparition de cette couche superficielle se traduit par une légère augmentation de la résistance interne de l'empilement partiellement causée par une conductivité électronique médiocre de la SEI.

Au cours de la charge (soit la délithiation du matériau), les premières fissures apparaissent suite à la contraction volumique du matériau délithié. Il apparaît alors de nouvelles zones qui n'ont pas été passivées par la décomposition de l'électrolyte au cours de la constitution de la SEI initiale.

- **<u>Zone B</u>** :

On note dans cette zone (entre les cycles 2 à 10), une augmentation relativement rapide des capacités réversibles de l'empilement. Comme nous l'avons observé par microscopie

électronique à balayage *ex situ*, la fissuration du film déposé sur inox n'est pas complète après le premier cycle. D'autres fissures se forment et se rejoignent pour former des îlots entre le 2ème et le 10ème cycle. Durant les lithiations, de nouvelles zones deviennent accessibles à l'électrolyte au niveau des craquelures fraîchement formées. Le lithium peut alors s'insérer avec une quantité plus importante de matière active engendrant ainsi une augmentation de la capacité. Il est également possible que de nouvelles couches de passivation se forment. Dans cette zone la résistance interne de l'accumulateur diminue nettement. Nous attribuons cela à une délithiation incomplète de l'électrode après la charge. Ainsi l'électrode en germanium conserve une certaine quantité de lithium, la conductivité du film augmente et se répercute sur la résistance de l'ensemble de l'empilement.

- **Zone C** :

La capacité de décharge continue toujours d'augmenter mais de manière moins rapide. Nous expliquons cela par une accessibilité plus aisée du lithium à l'intégralité du germanium disponible. Le broyage électrochimique de l'électrode ne se produit pas uniquement quand la densité de courant est élevée mais également à 100 µA/cm² bien qu'il soit réparti sur un plus grand nombre de cycles. La création de chemins de diffusion par les ions lithium n'étant aussi prompte et ne dégageant pas une surface aussi importante que l'apparition des fissures, il est normal que cette augmentation de la capacité suive une pente plus douce que celle observée dans la zone B. La résistance interne continue à baisser au début de cette zone puis finit par atteindre un palier après une soixantaine de cycles. Cette stabilisation peut être affectée à une diminution de la conductivité du film causée par l'augmentation de la porosité qui a lieu depuis le début du cyclage.

- **Zone D** :

Au cours du 100ème cycle, on note une diminution de la capacité, tout d'abord de manière légère puis plus brutale quand les 150 cycles sont dépassés. La chute légère de capacité est attribuée à une perte progressive de matière active en surface du matériau. Certaines particules se détachent totalement mais d'autres gardent un contact électrique avec le film, même si ce contact est moins bon car une couche de passivation a pu se former à la surface de la particule. L'altération plus brutale de la capacité est à imputer au décollement du film avec le substrat. Le contact électrique entre l'électrode et le conducteur de courant étant altéré, certaines parties du film deviennent alors électrochimiquement inactives. La résistance interne de l'accumulateur croît continuellement dans cette zone à cause du broyage du film et de la perte de contact électrique de l'électrode avec le substrat.

- **Zone E** :

Dans cette zone, la capacité continue de décroître très rapidement avant de se stabiliser après 240 cycles à une valeur inférieure à 100 µAh/cm².µm. Cependant, la résistance interne

est désormais constante. Le film de germanium étant décollé de l'acier inoxydable, nous pensons que le contact électrique était maintenu simplement par la pression exercée par le ressort dans la pile bouton. Tant que la pression reste constante, la résistance n'a pas de raison de varier. La diminution brutale de capacité est probablement causée par de nouvelles séparations de matière du film de germanium. Une hypothèse serait que la capacité décroisse continuellement jusqu'à ce que seule une fine épaisseur de germanium garde un contact électrique suffisant pour stabiliser la capacité à une valeur proche de 50 µAh/cm².µm.

Cette étude sur un film de germanium déposé sur un substrat en acier inoxydable de faible rugosité, nous a permis de différencier les différentes étapes de la décohésion des électrodes et les mécanismes associés. Cette meilleure compréhension des phénomènes inhérents aux lithiations et délithiations successives des électrodes de germanium permet d'envisager d'autres solutions pour améliorer leur cyclabilité en travaillant plus sur leur composition ou leur structure.

VII- C. Addition d'un élément d'alliage : l'argent

Nous avons voulu vérifier l'influence de l'ajout d'un élément d'alliage au germanium sur la cyclabilité des électrodes en germanium. Nous avons choisi d'ajouter de l'argent car il s'agit d'un bon conducteur électronique et qu'il est relativement ductile.

VII- C -1) Conditions d'élaboration des films de Ge-Ag

Ces dépôts ont été réalisés par copulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible de germanium non dopé et d'une cible d'argent. Le bâti de pulvérisation Alcatel n'étant pas équipé pour ce type de configuration, les films ont été élaborés dans le réacteur du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de Nancy.

Afin de pouvoir comparer plus facilement l'influence de l'adition d'argent au germanium non dopé (400 nm d'épaisseur), nous avons choisi de ne pas changer la quantité de germanium de ces couches. Ainsi les conditions de pulvérisation de la cible de germanium non dopé sont identiques quelle que soit la teneur en argent, soit avec un courant continu de 0,2 A dissipé sur la cible. Pour faire varier la teneur en argent des films, seule l'intensité dissipée sur la cible a été modifiée. Le générateur utilisé est un générateur de courant pulsé de 1,5 kW (avec 5 µs de temps de coupure). Les intensités (et les tensions correspondantes) sont de 0,05 A (≈ 205V), 0,08 A (≈ 317V) et 0,1 A (≈ 356V). Les notations respectives de ces films seront Ge-Ag (2), Ge-Ag (3) et Ge-Ag (4). La pression de travail dans l'enceinte a été fixée à une valeur constante de 0,3 Pa d'argon pour chaque dépôt.

Etant donné que la quantité de germanium pulvérisé est constante alors que celle d'argent est de plus en plus importante quand l'intensité imposée augmente, l'épaisseur des films va également augmenter. Les capacités de décharge des films seront exprimées en « µAh/cm².µm de germanium » pour comparer l'efficacité du système.

VII- C -2) Caractérisation structurale et morphologique

La Figure III-51, représentant les diffractogrammes des différents films de Ge et Ge-Ag, nous montre que les films de germanium et de germanium-argent sont très peu cristallisés. Seul le film Ge-Ag (4) présente un affinement des raies de diffraction de l'argent. Il est à noter que ces pics sont d'autant plus intenses que l'enrichissement en Ag du film est important. Les contributions du substrat pour 2θ = 25°, 52,5° et 54,5° ainsi que la modulation du fond continu entre 53 et 57° sont de moins en moins visibles lorsque la teneur en Ag et donc l'épaisseur des couches augmente. Par ailleurs, le décalage des pics à 2θ = 25°, 54,5° relatifs au substrat est dû au fait que les wafers de silicium, sur lesquels les films Ge-Ag (2) et (3) ont été déposés, proviennent de différents fournisseurs.

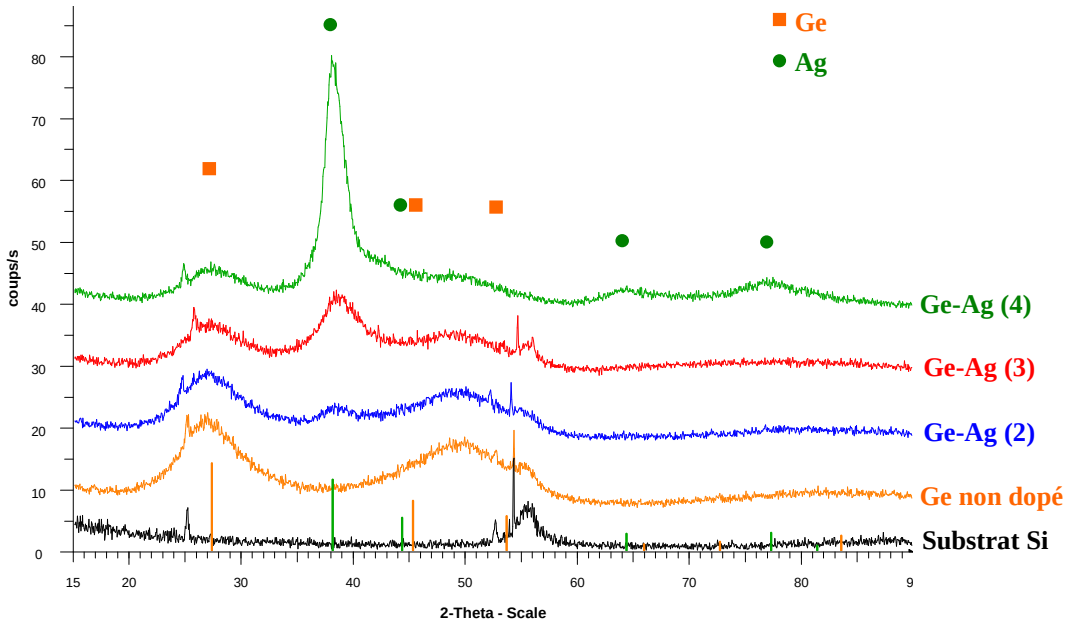


Figure III-51 : Diagrammes DRX de films de Ge non dopé et Ge-Ag avec différents taux d'argent

Afin d'estimer les teneurs en argent dans les films, nous avons réalisé des pointés EDS (Energy Dispersive 'X Ray' Specstroscopy) à l'aide d'un appareil de la marque PGT. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau III-6. Ces teneurs sont données à titre indicatif car la technique EDS ne permet pas une quantification précise même avec des échantillons étalons. Nous estimons que l'incertitude peut être estimée à ± 10 % sur les valeurs données.

	Epaisseur du film (nm)	Teneur en Ge (% at.)	Teneur en Ag (% at.)	Teneur en Ag (% mass.)
Ge (non dopé)	400	100	0	0
Ge-Ag (2)	420	97,5	2,5	3,5
Ge-Ag (3)	440	92,5	7,5	10,5
Ge-Ag (4)	575	84	16	22

Tableau III-6 : Compositions estimées et épaisseurs des films de Ge et de Ge-Ag

Les échantillons Ge-Ag(2), Ge-Ag(3) et Ge-Ag(4) ont des teneurs en argent respectives d'environ 2,5 , 7,5 et 16 % at.. La morphologie de ces couches a été étudiée par fractographie et les photographies des faciès de rupture obtenus sont données sur la Figure III-52. Les quatre films montrent une compacité assez élevée due au fait qu'ils ont été déposés sous faible pression d'argon.

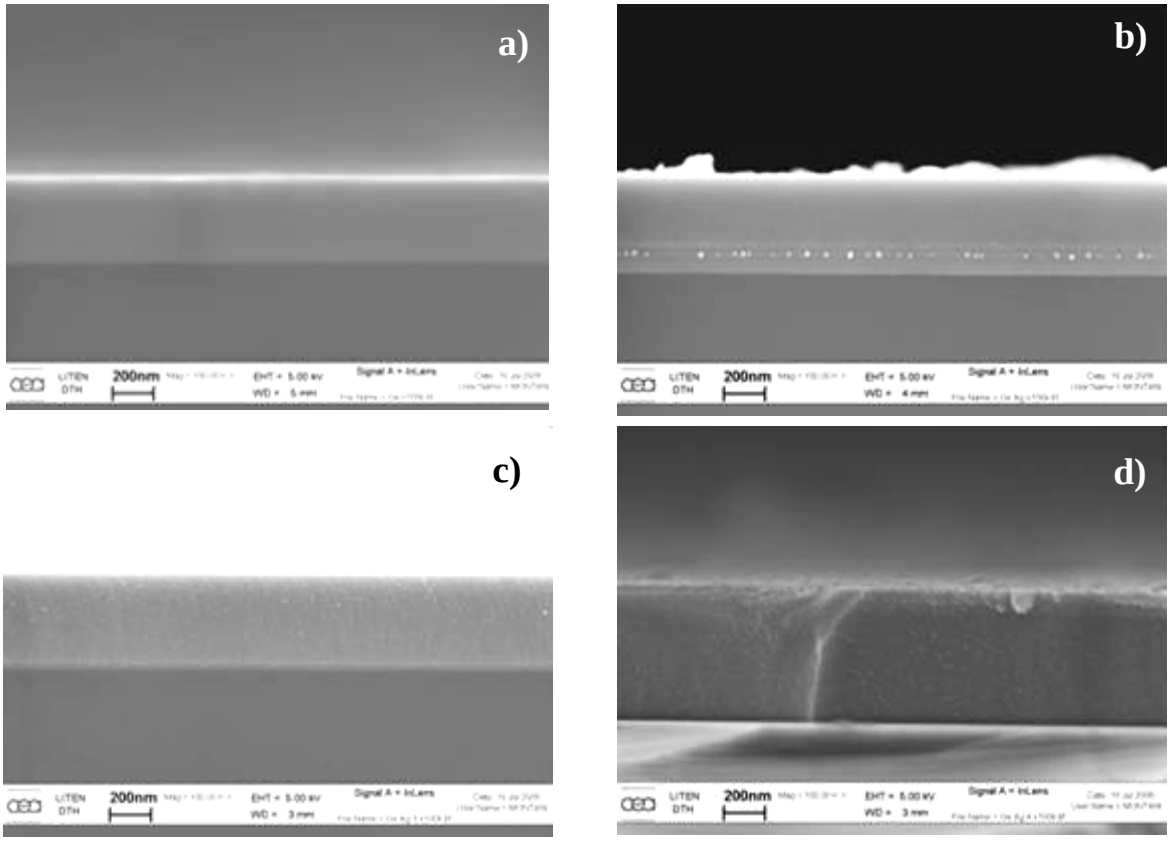
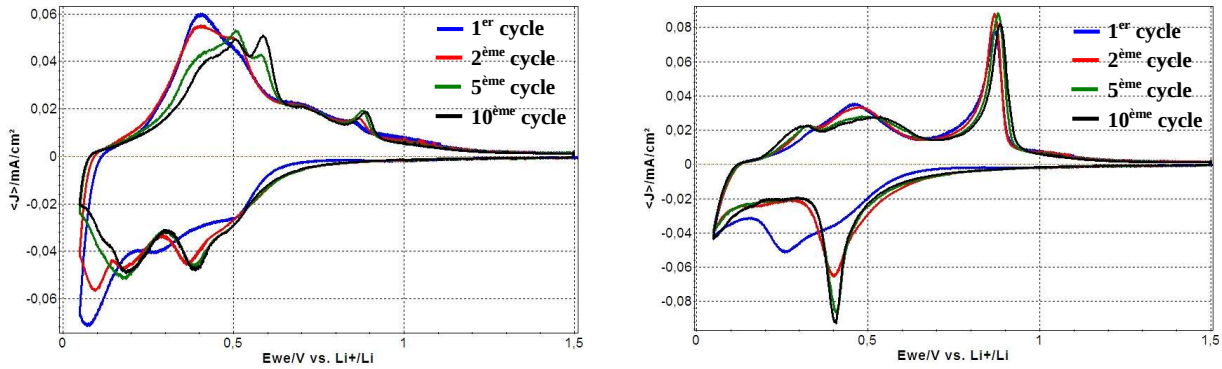


Figure III-52 : Evolution de la morphologie de films minces de germanium avec des taux d'argent de : a) Ge pur, b) 2,5 % at., c) 7,5 %at. et d) 16 %at.

Ces films n'ont été réalisés que sur du silicium. Ce dernier n'étant pas suffisamment isolant, les mesures de conductivité n'ont pu être réalisées. Le film de germanium non dopé ayant une résistivité importante (800 Ω.cm), nous supposerons que les couches Ge-Ag verront leur conductivité électronique améliorer par l'incorporation d'argent.

VII- C -3) Comportement électrochimique

Nous ne reviendrons pas sur le comportement électrochimique du film non dopé qui est similaire à celui des films dopés présentés dans la partie II- B. Des cycles à une vitesse de balayage de 20 µV/s ont été effectués sur les couches de germanium-argent. Les voltampérogrammes des films ayant une faible (2,5 % at.) et une forte teneur (16 % at.) en argent sont regroupés sur la Figure III-53.



a) Ge-Ag (2) *b) Ge-Ag (4)*

Figure III-53 : Voltampérogrammes de films de Ge-Ag denses aux cours des cycles 1, 2, 5 et 10

Sur les voltampérogrammes du film Ge-Ag (2), le même phénomène d'hystérésis apparaît au cours des premiers cycles que sur les films de germanium de 400 nm d'épaisseur. Après 10 cycles, les phénomènes électrochimiques se produisent à des potentiels très proches de ceux du film de germanium pur. Nous parlons, en décharge, des contributions à 0,50 (peu marquée), 0,35 et 0,18 V/Li. En charge, il s'agit de la présence du pic à 0,5 V/ Li et de la contribution minime vers 0,7 V/Li, toutes deux caractéristiques des réactions de désinsertion du lithium dans le germanium.

Compte tenu de la faible teneur en argent du film Ge-Ag (2), les potentiels de réactions de lithiation de l'argent sont difficilement différentiables de celles ayant lieu avec le germanium. En revanche lors des dernières charges, il y a apparition de deux nouveaux pics à 0,6 et 0,9 V/Li. Ils sont probablement engendrés par la désinsertion électrochimique du lithium des phases Li_xAg formées.

Le 10ème cycle du film le plus riche en argent (cf. Figure III-53-b), présente une allure totalement différente. En décharge, il reste une contribution très intense à 0,4 V/Li que nous attribuons partiellement à la lithiation du germanium. Un autre phénomène commence à se produire en dessous de 0,1 V/Li. Ce phénomène est principalement dû à l'insertion du lithium dans l'argent qui se produit pour un potentiel inférieur à 0,07 V/Li [***54***]. Au cours de la 10ème charge, une faible contribution vers 0,3 V/Li (non attribuée) et la participation du germanium à 0,5 V/Li sont visibles mais peu marqués. Le petit pic à 0,9 V/Li, identifié lors de la charge

de l'électrode en Ge-Ag (2), est beaucoup plus intense sur le film Ge-Ag (4). La teneur en argent étant six fois supérieure dans ce dernier, une telle augmentation d'intensité de ce pic signifie probablement que la plus grande partie de la désinsertion du lithium de l'alliage Ge-Ag lithié se produit aux alentours de 0,9 V/Li.

L'argent est électrochimiquement actif avec le lithium. Il présente une capacité théorique de 820 mAh/g pour la phase $Li_{3,3}Ag$. La réaction d'insertion du lithium qui permet de former ce composé est en partie réversible mais elle est accompagnée d'énormes changements volumiques [***55***]. Cette dilatation peut être estimée à ≈ 380 % à partir des caractéristiques cristallographiques de la phase Ag_3Li_{10}. Cette dernière semble présenter une expansion volumique encore supérieure à celle du système germanium-lithium (≈ 270 %).

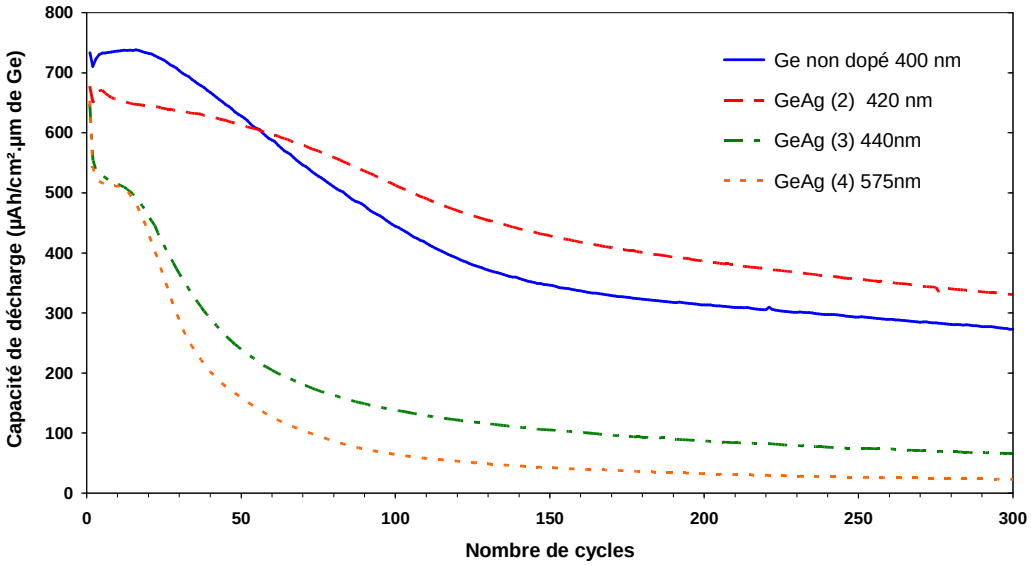


Figure III-54 : Comportement en cyclage longue durée des films de germanium non dopé et de germanium-argent

Si l'on compare les performances électrochimiques de ces films (cf. Figure III-54), on note que le film de germanium possède une capacité de décharge supérieure sur les premiers cycles à celle des films auxquels de l'argent a été ajouté. Ne sachant pas sous quelle forme se trouve l'argent dans les films (nodules, etc.), il est possible de supposer la formation de particules d'alliage Ge-Ag localisées. En suivant cette hypothèse, il est possible que certaines particules de germanium soient comme encapsulées par l'argent. Cette couche « protectrice » limiterait l'accessibilité du germanium aux ions lithium d'où une capacité initialement inférieure.

La meilleure cyclabilité a été atteinte avec la couche titrant 2,5% at. d'argent, soit 330 µAh/cm²/µm de Ge (= 315 µAh/cm²/µm) après 300 cycles. Ce film présente une chute de capacité au cours du cyclage moins brutale que celle observée pour tous les autres films. Ainsi à partir du 60ème cycle, sa capacité devient plus intéressante que celle du germanium

seul. Il pourrait s'agir, en partie, d'un effet de l'amélioration de la conductivité de l'électrode, comme dans le cas des films dopés. Nous pensons que la majorité du gain de cyclabilité est apporté par l'ajout d'une faible quantité d'argent qui permet de maintenir plus longtemps le contact électrique entre les particules de germanium et l'intégrité mécanique de l'électrode lors du cyclage [***56***].

Les électrodes Ge-Ag (3) et Ge-Ag (4) ont un comportement très en dessous des deux autres films. Elles présentent tout d'abord des irréversibilités initiales supérieures à 20 %. Cette perte est principalement due à leur forte teneur en argent. Wang et al. ont mesuré sur des nanopoudres d'argent des pertes d'environ 35 % entre les deux premiers cycles [***55***]. De plus, l'insertion du lithium dans l'argent engendre également de colossales variations volumiques (supérieure à celle de Ge). Nous supposons que des taux d'argent trop importants amplifient ces modifications de volume. L'argent ne suffit pas à compenser ce phénomène menant à la décohésion des électrodes. L'électrode Ge-Ag (4) étant plus épaisse que Ge-Ag (3), il est normal que sa perte de capacité intervienne plus rapidement.

Ainsi l'ajout d'un élément d'alliage ductile nous paraît être une alternative intéressante pour améliorer la cyclabilité des électrodes. En effet, une faible teneur d'argent (2,5 % at.) a permis de limiter la perte de capacité qu'engendrait la décohésion de l'électrode. Cependant, le choix de l'argent comme matériau d'alliage n'est pas des plus judicieux. En effet, le lithium peut également s'insérer dans ce matériau causant des variations volumiques encore plus importantes qu'avec le germanium. Ainsi l'amélioration de la cohésion et du contact électrique entre les particules de germanium pour un faible taux d'Ag se trouve contrebalancée par l'amplification du phénomène de dilatation de l'électrode dès que trop d'argent est ajouté. Il serait intéressant d'essayer d'autres types de matériaux ductiles et bons conducteurs électroniques mais qui soient totalement inactifs vis-à-vis du lithium. Le cuivre pourrait être un candidat potentiel mais sa stabilité à haut potentiel limite le choix des matériaux d'électrode positive associables à une électrode négative Ge-Cu.

VII- D. Etude d'un empilement multicouche Ge/Fe

Les multicouches de germanium et de fer ont également été effectués par pulvérisation cathodique magnétron au LSGS. Les dépôts ont été réalisés à basse pression pour conserver une compacité importante. Les différentes couches sont déposées en alternance sur un porte-substrat tournant. Les conditions de pulvérisation de la cible de germanium non dopé sont identiques à celles des films de Ge-Ag. Les couches de fer ont été déposées à l'aide d'un générateur pulsé (50 kHz) à une puissance de 150 W (soit ≈ 440 V et ≈ 0,34 A). La distance cible – substrat a été fixée à 4,5 cm.

L'empilement débute par une couche de germanium sur le substrat afin de ne pas modifier l'adhérence en changeant la nature de l'interface. Ainsi seul le gain de cyclabilité apporté par l'emploi d'une structure multicouche sera quantifié.

VII- D -1) Caractérisation structurale et morphologique

La structure de l'empilement n'a pas été optimisée. L'épaisseur et le nombre de couches ont été définis en se basant sur des études réalisées par plusieurs groupes de recherche travaillant sur des multicouches à base de silicium [***47,57,58,59***]. La structure de notre empilement est la suivante : Substrat/Ge/Fe/Ge/Fe/Ge/Fe/Ge. Nous avons fait varier l'épaisseur de fer en conservant une épaisseur de germanium constante. La Figure III-55 regroupe les fractographies des deux empilements multicouches Ge/Fe (1) et Ge/Fe (2) que nous avons testés.

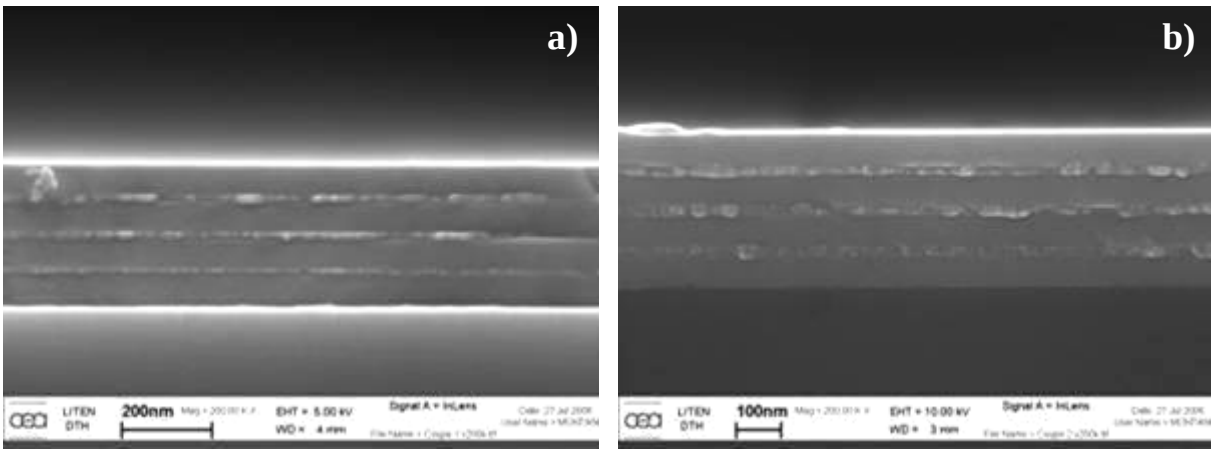


Figure III-55 : Photographies MEB FEG de fractographies de multicouches Ge/Fe avec des couches de Fe d'épaisseur visée a) 10 nm et b) 20 nm

A partir des photographies MEB FEG, de la mesure de marche totale des films et du temps de dépôt de chaque élément, nous sommes remontés à l'épaisseur exacte de chaque couche. Les épaisseurs totales mesurées de ces empilements sont de 270 pour Ge/Fe (1) et de 300 nm pour Ge/Fe (2). Chacune des couches de germanium mesure 60 nm et les épaisseurs respectives de fer sont de 10 nm et de 20 nm. Etant donné que chaque empilement possède 4 couches de Ge, ceci conduit à une épaisseur équivalente de germanium de 240 nm.

L'ajout de couches de fer ne modifie pas le caractère peu cristallisé du germanium comme le montre la Figure III-56. En revanche, le fer semble mieux cristallisé que le germanium. L'intensité des pics du fer augmente quand l'épaisseur de ces couches passe de 10 à 20 nm.

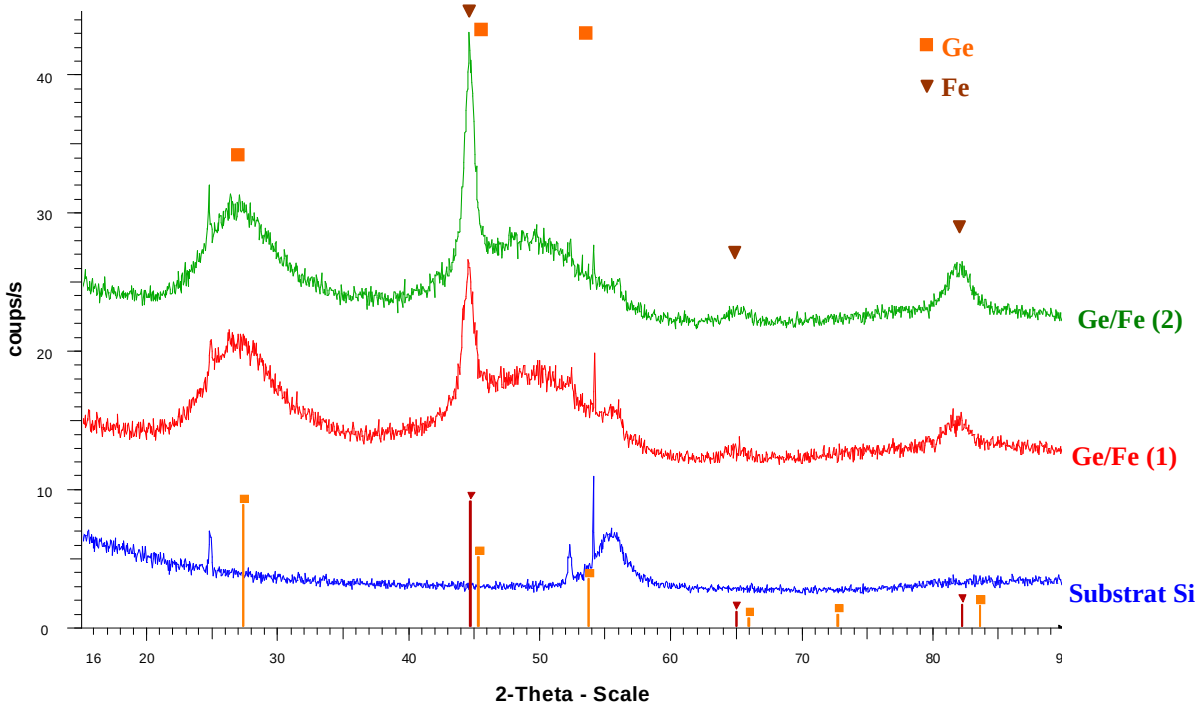


Figure III-56 : Diffractogrammes des multicouches germanium / fer

VII- D -2) Comportement électrochimique

Avant de comparer la tenue en cyclage de ces deux multicouches, nous avons réalisé des cyclages potentiostatiques sur un de ces films. Les voltampérométries cycliques ont été effectuées à une vitesse de 20 µV/s entre 0,05 et 1,5 V/Li. Les voltampérogrammes des cycles 1, 2, 5 et 10 du film Ge/Fe (1) sont représentés sur la Figure III-57.

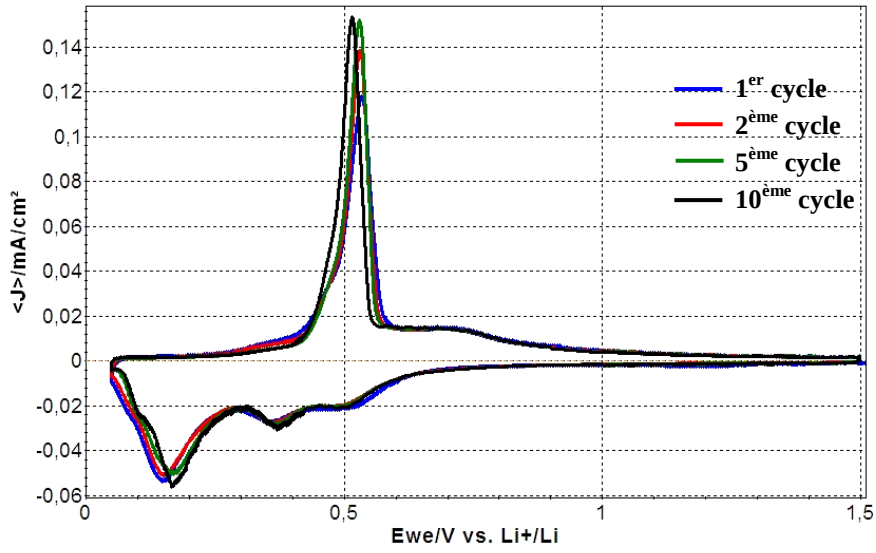


Figure III-57 : Voltampérogrammes du multicouche Ge/Fe (1) aux cours des cycles 1, 2, 5 et 10

Ces multicouches présentent exactement le même comportement que les films de germanium de faible épaisseur (< 100 nm). Il n'y a aucun phénomène d'hystérésis sur les premiers cycles comme pour les films de Ge ou de Ge-Ag de 400 nm. Aucune contribution supplémentaire n'apparaît et les mêmes phénomènes électrochimiques sont discernables que ceux observés sur l'ensemble des films de Ge après 10 cycles. Cette constatation nous permet d'affirmer que le fer est totalement inactif électrochimiquement vis à vis du lithium sur la plage de potentiel que nous avons étudiée.

Nous avons choisi de comparer les tenues en cyclage de ces deux multicouches à un film de germanium dopé P ayant une épaisseur de 200 nm (valeur proche de l'épaisseur équivalente en Ge (= 240 nm) des multicouches). Les comportements en cyclage des ces trois films sont représentés sur la Figure III-58.

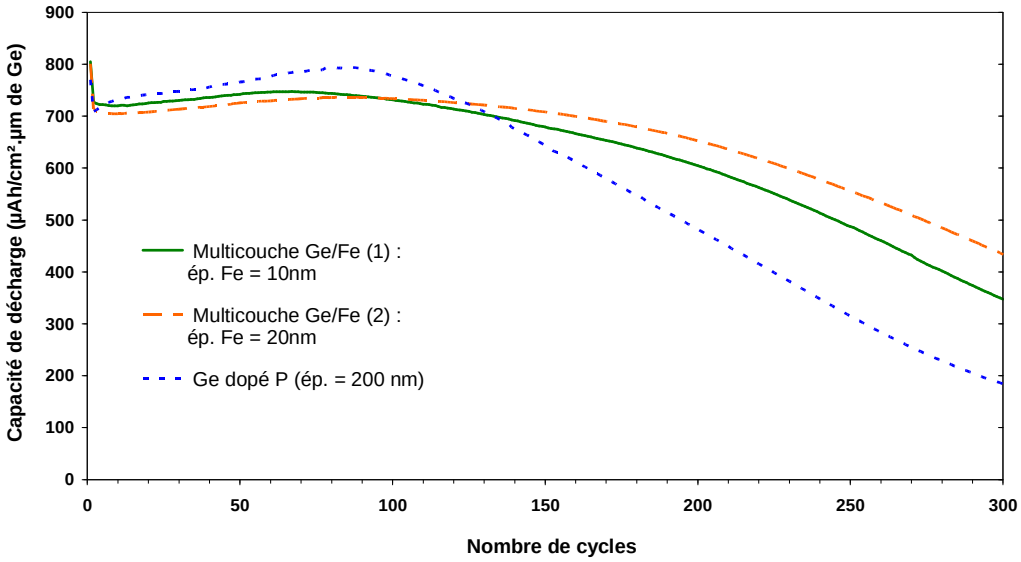


Figure III-58 : Comparaison de la cyclabilité des multicouches Ge/Fe à celle d'un film de germanium dopé P

En comparant l'allure des courbes du film de germanium pur et des multicouches, un gain non négligeable de cyclabilité apparaît grâce à l'adition des couches de fer. Bien que les capacités des multicouches soient inférieures à celle du film de Ge sur les 1ers cycles, cette tendance s'inverse totalement après 130 cycles. Le film de germanium présente toujours cette augmentation de capacité due à la fissuration puis au broyage électrochimique du film qui lui permet d'atteindre les 800 µAh/cm².µm au bout de 90 cycles. En revanche, sur les multicouches cette augmentation est très peu marquée et leurs capacités restent quasiment constantes sur plus de 150 cycles. Il semblerait donc que les films de fer permettent de limiter le broyage électrochimique permettant à l'électrode de conserver son intégrité pendant un nombre de cycles plus conséquent. Certes, cela diminue légèrement la capacité maximale de l'accumulateur. En effet, les capacités réversibles maximales sont respectivement de 750 et

735 µAh/cm².µm pour les multicouches Ge/Fe (1) et Ge/Fe (2). Cependant après 300 cycles, l'empilement Ge/Fe (2) présente une capacité de décharge (430 µAh/cm².µm) plus de deux fois supérieure à celle du germanium seul (180 µAh/cm².µm). Les pertes de capacités au cours de ces tests sont de 0,25 , 0,17 et 0,13 %/cycle pour Ge, Ge/Fe (1) et Ge/Fe (2).

Nous expliquons les meilleures performances des empilements structurés Ge/Fe par rapport au film de Ge dopé par le fait que les couches de fer arrivent à compenser les modifications volumiques des couches de germanium au cours des cycles. Cela permet de retarder le broyage électrochimique grâce à un effet tampon des couches inactives. Ainsi les particules de Ge arrivent à conserver de bons contacts facilitant la conduction électronique et ionique du lithium dans l'électrode [***58***].

Si l'on compare les deux empilements structurés entre eux, il est intéressant de remarquer que, sur les 100 premiers cycles, Ge/Fe (2) possède une capacité plus basse que celle de Ge/Fe (1). Ce phénomène est à relier à l'épaisseur de la couche inactive. Les couches de fer peuvent jouer un rôle de barrière de diffusion vis-à-vis de la pénétration du lithium lors du cyclage de ces multicouches [***60***]. En effet, plus l'épaisseur de fer est importante plus le lithium aura du mal à diffuser au travers pour atteindre les couches suivantes de matière active. Ainsi, tant que les couches de fer ne sont pas dégradées par les variations volumiques successives de l'empilement, le lithium n'arrivera pas à s'insérer dans toute l'épaisseur du film d'où une capacité moindre. Ces strates de fer permettent de retarder la décohésion de l'électrode mais elles ne la suppriment pas. Ainsi après une centaine de cycles, la capacité de l'empilement ayant des couches de fer de 20 nm d'épaisseur devient supérieure à celle de Ge/Fe (1).

L'introduction de couches de matériau inactif électrochimiquement vis à vis du lithium, comme le fer, permet de compenser partiellement la décohésion des électrodes de germanium. Ces couches limitent également la diffusion du lithium sur toute la profondeur de l'électrode si elles sont trop épaisses. Dans le but d'améliorer la tenue en cyclage de tels multicouches, un travail d'optimisation de la structure de l'empilement est nécessaire. La configuration qui nous semble la plus intéressante à réaliser serait des électrodes structurées avec un nombre plus important de couches inactives mais présentant des épaisseurs plus faibles (entre 5 et 10 nm). Ainsi l'insertion du lithium serait moins freinée par une couche de fer fine et un nombre plus important de ces couches permettrait de compenser aussi bien voire même mieux les variations volumiques de l'électrode.

Conclusion

Ce travail sur le comportement des couches minces de germanium en électrolyte liquide a permis de montrer que ces films permettaient d'atteindre des performances très proches de celles théoriquement calculées pour le germanium cristallisé (1600 mAh/g pour $Ge_{4,4}Li$). Sous une densité de courant de 10 µA/cm², une capacité de 830 µAh/cm².µm (≈ 1550 mAh/g) a pu être atteinte avec des électrodes de faible épaisseur (< 200 nm) avec une très faible irréversibilité initiale (< 10 %).

Des études *ex situ* et *in situ* menées respectivement sur des films peu cristallisés et de la poudre cristallisée ont mis en évidence le fait qu'il est très difficile de réaliser une délithiation complète du germanium même à bas potentiel. Certaines phases résiduelles demeurent présentes dans l'électrode après la charge. Ces résultats couplés aux caractérisations électrochimiques laissent supposer qu'il pourrait se produire une recristallisation de la phase $Li_{15}Ge_4$ au début de la désinsertion du lithium. La formation de la phase $Li_{22}Ge_5$ par voie électrochimique n'a pas pu être montrée.

Le coefficient de diffusion du lithium dans le germanium dopé et non dopé semble dépendre de l'état de charge de l'électrode. Il a été estimé par GITT entre 1.10^{-10} et 5.10^{-12} cm²/s et la diffusion du lithium dans l'électrode de germanium apparaît plus aisée quand le film est faiblement lithié.

Des tests à différentes densités de courant ont permis de démontrer une influence de la morphologie et du dopage des couches sur leurs capacités aux régimes de cyclage les plus élevés. Les meilleures performances ont été obtenues sur des films de germanium dense avec un dopage de type N. La perte de capacité demeure acceptable et est inférieure à 50 % sous une densité de 1600 µA/cm², ce qui correspond à un régime de cyclage de 50 C pour une épaisseur de 50 nm de Ge.

Malgré les fortes variations volumiques dues à l'insertion et désinsertion du lithium, les couches minces de germanium dopé N conservent des capacités élevées et relativement stables sur 200 cycles. Ensuite une décohésion de l'électrode intervient et engendre une perte de matière active et donc de capacité en fin de test. Les différents mécanismes concourants à la décohésion des films de germanium ont pu être décrits. Les différentes étapes ont été plus particulièrement étudiées sur des substrats en acier inoxydable et peuvent être résumées, dans l'ordre chronologique, par :

- une passivation de l'électrode (SEI) et l'apparition des premières fissures (cycle 1) à cause des variations volumiques dues à l'insertion/désinsertion du lithium

- les fissures se rejoignent pour former des îlots de germanium (au cours des dix premiers cycles)
- un broyage électrochimique du film conduisant à une meilleure accessibilité du lithium à l'intégralité de la matière active (augmentation lente de la capacité)
- une séparation entre certaines particules de germanium et le reste du film (perte de contact électrique)
- un décollement de l'ensemble de l'électrode et du collecteur de courant

A partir de la compréhension des phénomènes mis en jeux, diverses solutions ont pu être proposés et testées afin de remédier à cette perte de cyclabilité. Il a été montré que la rugosité et la nature de l'interface électrode/ substrat jouer un rôle prépondérant. De même, l'ajout d'éléments ductiles et la réalisation d'électrodes structurées peuvent grandement améliorer la tenue en cyclage. Ces propositions ne sont pas uniquement réservées aux électrodes en germanium. Il est tout à fait envisageable de les adapter à tout autre matériau d'insertion du lithium qui présente de fortes variations volumiques.

Bibliographie du chapitre III

[*1*] W.Weppner, R. Huggins, **Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb**, J. Electroch. Soc. 124, p.1569 (1977)

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

[*3*] E. Peled, **The electrochemical behaviour of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems-The solid electrolyte interphase model**, J. Electrochem. Soc. 126, p. 2047 (1979)

[*4*] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, **Main aging mechanisms in Li ion batteries**, J. Power Sources 146, p.90 (2005)

[*5*] H. Li, J.Z. Li, Z.X. Wang, X.J. Huang, L.Q. Chen, **The interaction between SnO anode and electrolytes,** J. Power Sources 81-82, p. 346 (1999)

[*6*] F. Kong, R. Kostecki, G. Nadeau, X. Song, K. Zaghib, K. Kinoshita, F. McLarnon, **In situ studies of SEI formation**, J. Power Sources 97, p.58 (2001)

[*7*] R. Fong, U. Von Stacken, J.R. Dahn, **Studies of lithium intercalation into carbons using non-aqueous electrochemical cells**, J. Electrochem. Soc. 137, p. 2009 (1990)

[*8*] O. Chusid, Y. Ein-Ely, D. Aurbach, **Electrochemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium battery electrolyte systems**, J. Power Sources 43-44, p. 47 (1994)

[*9*] R. Yazami, **Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite–lithium electrode**, Electrochem. Acta 45, p. 87 (1999)

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

[*11*] X. Wu, Z. Wang, L. Chen,X. Huang, **Ag-enhanced SEI formation on Si particules for lithium batteries**, Electrochem. Comm. 5, p. 935 (2003)

[*12*] R.F. Potter, **Handbook of optical constants of solids**, Ed. Palik, Academic Press New York, p.469 (1998)

[*13*] C. Navone, **Elaboration et étude des propriétés électrochimiques des couches minces de pentoxyde de vanadium pour électrode positive de micro-accumulateur au lithium tout solide**, Thèse, Paris XII (2005)

[*14*] E. Deiss, **Spurious chemical diffusion coefficients of Li^+ in electrode materials evaluated with GITT**, Electrochem. Acta 50, p.2927 (2005)

[*15*] T. Takamura, K. Yoshimura, J. Suzuki, K. Sekine, **Measurement of diffusion rate of Li in Si by the use of bipolar cell**, Proc. of International Meeting on Lithium Batteries, Abst. 322, Bordeaux, France (2006)

[*16*] J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz**, Nanocrystalline and thin film germanium electrodes with high lithium capacity and high rate capabilities**, J. Electrochem. Soc. 151, p. A698 (2004)

[*17*] H. Li, X.J. Huang, L. Chen, **Electrochemical impedance spectroscopy study of SnO and nano SnO anodes in lithium rechargeable batteries,** J. Power Sources 81-82, p. 340 (1999)

[*18*] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudeckeer, B. Wang, **Thin-film lithium batteries (for electronics)**, Energy Storage Systems for Electronics, 1, p.453 (2000)

[*19*] H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y.J. Mo, N. Pei, **The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature**, Solid State Ionics 135, p.181 (2000)

[*20*] M. Obrovac, L.J. Krause, **Reversible cycling of crystalline silicon powder**, Proc. of International Meeting on Lithium Batteries, Abst. 319, Bordeaux, France (2006)

[*21*] M.N. Obrovac, L. Christensen, **Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction**, Electroch. Solid State Lett. 7, p.A93 (2004)

[*22*] P. Limthongkul, Y.I. Jang, N.J. Dudney, Y.M. Chiang, **Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-metal anode**, J. Power Source 119-121, p. 604 (2003)

[*23*] P. Limthongkul, Y.I. Jang, N.J. Dudney, Y.M. Chiang, **Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage**, Acta Mat. 51, p. 1103 (2003)

[*24*] H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y.J. Mo, N. Pei, **The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature**, Solid State Ionics 135, p.181 (2000)

[*25*] J. Mistrik, R. Antos, K. Murakami, M. Aoyama, T. Yamaguchi, Y. Anma, Y. Fukuda, A. Medvid, A. Michko, **Spectroscopic ellipsometry of pulsed laser irradiated c-Ge surfaces**, Thin Solid Films 455-456, p.478 (2004)

[*26*] V.F. Mtin, V.V. Kholevchuk, R.V. Konakova, E.F. Venger, V.A. Odarich, O.V. Rudenko, M.P. Semen'ko, M.V. Khimenko, **Surface structure and electrical properties of Ge films on semi-insulating GaAs substrates**, Proc. 23rd Internat. Conf. on Microelectronics, p.401 (2002)

[*27*] B. Bang, M.H. Kim, H.S. Moon, Y.K. Lee, J.W. Park, **Electrochemical properties of silicon deposited on patterned wafer**, J. Power Source 156, p. 604 (2006)

[*28*] B. Laforge, R. Salot, A. Billard : "**Elaboration et caractérisation d'électrodes négatives en germanium pour microaccumulateurs Li-ion en couche mince**" Proc. Gr. Fr. Etude Comp. Intercal., p. 86 (2006)

[*29*] J. Santos-Pena, T. Brousse, L. Sanchez, J.Morales, D.M. Schleich, **Antimony doping effect on the electrochemical behaviour of SnO_2 thin film electrodes**, J. Power Sources 97-98, p.232 (2001)

[*30*] S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura, **A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life**, J. Power Sources 136, p.303 (2004)

[*31*] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. M. Schleich, **Thin-Film Crystalline SnO_2-Lithium Electrodes,** J. Electrochem. Soc. 145, p.1 (1998)

[*32*] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, **Colossal reversible volume change in lithium alloys**, Electrochem. Solid State Letter 4, A137 (2001)

[*33*] K.F. Chiu, H.C. Lin, T.Y. Lin, D.T. Shieh, **Anode-shielded, sputter deposited nanocrystallites Sn thin-film anodes for lithium-ion batteries**, J. Electrochem. Soc. 153, p.A920 (2006)

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

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

[*36*] H. Guo, H. Zhao, C. Yin, W. Qiu, **A nanosized silicon thin film as high capacity anode material for Li-ion rechargeable batteries**, Mat. Sc. Engin. B 131, p.173 (2006)

[*37*] M.Y. He, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, **The ratcheting of compressed thermally grown thin films on ductile substrates**, Acta Mater. 48, p. 2593 (2000)

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

[*39*] J.P. Maranchu, A.F. Hepp, A.G. Evans, N.T. Nuhfer, P.N. Kumta, **Interfacial properties of the a-Si/Cu: active-inactive thin film anode system for lithium-ion batteries**, J. Electrochem. Soc. 153, p. A1246 (2006)

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

[*41*] M.S. Park, G.X. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou, **Electrochemical properties of Si thin film prepared by pulsed laser deposition for lithium ion micro-batteries**, Electrochem. Acta XXX, In Press (2006)

[*42*] M.L. Zani, **La mesure de rugosité : quelques normes et plusieurs dizaines de paramètres**, Mesures 758, p.59 (2003)

[*43*] K.L. Lee, J.Y. Jung, S.W. Lee, H.S. Moon, J.W. Park, **Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries**, J. Power Source 129, p. 270 (2004)

[*44*] C.G. Bong, L.B. Ki, S.W. Chul, C.K. Koo, A.H. Jun, N.T. Hyun, K.K. Won, **Effect of Cu current collector as a substrate on electrochemical properties of Li/Si thin film cells**, J. Mat. Sc. 41, p.313 (2006)

[*45*] J. Graetz, C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, **Thin film and nanophase Si electrodes**, Proc. of 203rd Electrochemical Society Meeting, Abst. 161, Paris, France (2003)

[*46*] B. Bang, M.H. Kim, H.S. Moon, Y.K. Lee, J.W. Park, **Electrochemical properties of silicon deposited on patterned wafer**, J. Power Source 156, p. 604 (2006)

[*47*] J.B. Kim, B.S. Jun, S.M. Lee, **Improvement of capacity and cyclability of Fe/Si multilayer thin film anodes for lithium rechargeable batteries**, Electrochem. Acta 50, p.3390 (2005)

[*48*] L.Y. Beaulieu, T.D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M.D. Fleischauer, J.R. Dahn, **Reaction of Li with alloy thin films studied by in situ AFM**, J. Electrochem. Soc. 150, p. A1457 (2003)

[*49*] A.R. Miedema, **The heat of formation of alloys**, Philips Tech. Rev. 36, p.217 (1976)

[*50*] B. Predel, D.W. Stein, **Thermodynamische Analyse der binären Systeme des Germaniums mit Kupfer, Silber und Gold**, Z. Naturfosch. 26, p.722 (1971)

[*51*] B. Predel, D.W. Stein, **Thermodynamic investigation of liquid germanium alloys,** 2nd Internat. Conf. Propert. Liquid Metals, Proc. p.495 (1973)

[*52*] A.R. Miedema, **On the heat of formation of solid alloys II**, J. Less Common Metals 46, p.67 (1976)

[*53*] W. Malcom, Jr. Chase, **NIST-JANAF Thermochemical Tables, Part II, Cr-Zr**, 4th edition, American Inst. Phys., New York (1998)

[**54**] S.M. Hwang, H.Y. Lee, S.W. Jang, S.M. Lee, S.J.Lee, H.K. Baik, and J.Y. Lee, **Lithium Insertion in SiAg Powders Produced by Mechanical Alloying**, Electrochem. Solid State Lett. 4, p. A97 (2001)

[***55***] G.X. Wang, Y. Chen, L. Yang, S. Needham, H.K. Liu, J.H. Ahn, **Synthesis of nanocrystalline transition metal and oxides for lithium storage**, J. Power Source 146, p. 487 (2005)

[***56***] X. Yang, Z. Wen, S. Huang, X. Zhu, X. Zhang, **Electrochemical performances of silicon electrode with silver additive,** Solid State Ionics**,** In press, (2006)

[***57***] S.J. Lee, H.Y. Lee, Y. Park, H.K. Baik, S.M. Lee, **Si (-Zr)/Ag multilayer thin-film anodes for microbatteries**, J. Power Sources 119-121, p.117 (2003)

[***58***] J.Y. Joung, M.H. Kim, H.S. Moon, J.W. Park, **Electrochemical characteristics of Si/Mo multilayer anode for microbattery in MEMS**, Mat. Sc. Forum 486-487, p. 558 (2005)

[***59***] J.B. Kim, H.Y. Lee, K.S. Lee, S.H. Lim, S.M. Lee, **Fe/Si multi-layer thin film anodes for lithium rechargeable thin film batteries**, Electrochem. Comm. 5, p. 544 (2003)

[***60***] B.S. Jeon, J.B. Kim, S.M. Lee, **Effects of transition metal layer on Li insertion/extraction reaction kinetics of transition metal/Si multilayer thin film anodes for lithium rechargeable batteries**, Proc. of International Meeting on Lithium Batteries, Abst. 326, Bordeaux, France (2006)

Chapitre IV

Intégration des couches minces de germanium dans un microaccumulateur

Intégration des couches minces de germanium dans un microaccumulateur

Sommaire

I. L'élaboration d'un microaccumulateur *166*
I- A. Configuration de l'empilement 166
I- B. L'électrolyte solide : le LiPON 168
I- C. Le lithium 169
I- D. L'encapsulation 170
II. Etude du système Ge/ LiPON/ Li *170*
II- A. Comportement électrochimique du germanium 171
II- B. Solutions envisageables 173
III. Etude du système Ge pré-lithié/ LiPON/ Li *177*
III- A. Comportement électrochimique du germanium pré-lithié 179
III- B. Optimisation de la capacité de décharge 181
III- C. Tenue en cyclage 183
III- D. Comportement en régime 187
Conclusion *190*
Bibliographie du chapitre IV *192*

Le but de ce chapitre est de valider l'intégration des films de germanium dans des microaccumulateurs Li-ion tout solide. Le matériau, caractérisé dans les chapitres précédents, doit permettre le remplacement du lithium métallique comme matériau d'électrode négative. Par conséquent, le dispositif tout solide final ne devra pas contenir ce métal et une des deux électrodes fera office de source de lithium. La structure de cet accumulateur pourra donc se présenter sous la forme : électrode positive lithiée/ LiPON/ Ge ou électrode positive/ LiPON/ Ge lithié. Cependant, afin de pouvoir comparer les performances des électrodes en germanium entre le dispositif tout solide et en électrolyte liquide, nous avons conservé le lithium métallique comme deuxième électrode tout au long de cette étude.

La qualité de l'interface électrode/électrolyte jouant un rôle important dans les performances des microaccumulateurs tout solide, nous n'avons étudié que des couches minces de germanium dont l'état de surface était lisse (films élaborés à basse pression). De même, nous avons choisi de nous intéresser uniquement aux films de germanium dense dopés N présentant les meilleures performances en électrolyte liquide.

Un descriptif des étapes de l'élaboration des microaccumulateurs sera réalisé au début de ce chapitre. Dans la seconde partie, nous discuterons des problèmes relatifs aux caractérisations électrochimiques des films de germanium ainsi que les solutions envisagées

pour y remédier. La fin de ce travail sera consacrée à l'étude des électrodes de germanium pré-lithié. Dans ce type de configuration, l'électrode négative en germanium fera office de source de lithium et pourra être associée à une électrode positive lithiée ou non.

I. L'élaboration d'un microaccumulateur

Le bâti utilisé pour l'élaboration des microaccumulateurs est celui de l'Alcatel SCM 600 que nous avons présenté dans le chapitre II. Nous ne reviendrons ici que sur les spécifications qui sont propres aux empilements tout solide.

Certaines couches entrant dans la composition de ces systèmes sont très sensibles à l'air (lithium, LiPON). Grâce au sas de chargement horizontal, le dispositif Alcatel a pu être équipé d'une boîte à gants (BAG) évitant ainsi tout contact entre les dépôts et l'air (cf. Figure VI-1). Pour conserver une atmosphère totalement inerte, de l'argon (99,995 %) est introduit en surpression et un système de circulation et de purification de l'atmosphère équipe la boîte à gants. Les teneurs en oxygènes et en eau sont inférieures à 3 ppm. Ainsi il est possible de réaliser les différentes étapes de l'élaboration des accumulateurs tout solide sans aucune pollution des films minces.

Figure VI-1 : Bâti PVD Alcatel SCM 600 équipé d'une boîte à gants

I- A. Configuration de l'empilement

Afin de réaliser les différents motifs du dispositif tout solide, les zones à revêtir sont délimitées par masquage mécanique. Chaque masque est spécifique à un niveau de l'empilement (électrode positive, négative, électrolyte) et est changé entre chaque étape de l'élaboration.

Les substrats sur lesquels sont réalisés les microaccumulateurs sont des wafers de silicium monocristallin. Pour éviter toute diffusion du lithium et les éventuels courts-circuits, chaque wafer est recouvert par une couche de 100 nm de SiO_2 puis de 500 nm de Si_3N_4. Sur chacun des substrats, il est possible d'élaborer une douzaine de microaccumulateurs dont les surfaces sont de 25 mm², 1 et 2 cm² (cf. Figure IV-2). Chaque empilement est testé individuellement à l'aide d'un dispositif de caractérisation à pointes, spécialement élaboré pour cet usage, qui est relié à un banc de cyclage Arbin.

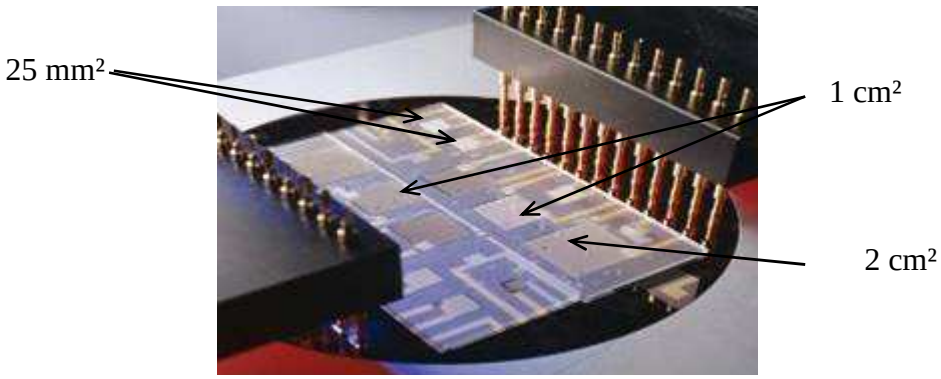


Figure IV-2 : Microaccumulateurs sur wafer lors de leur caractérisation électrochimique

Les collecteurs de courant en or ont été préalablement déposés sur les wafers avant que nous déposions les premières couches de l'empilement. Une couche d'accroche en titane permet d'améliorer l'adhérence entre l'or et le nitrure de silicium.

Afin d'évaluer les différences de comportement des électrodes de germanium entre le dispositif tout solide et en électrolyte liquide, nous avons utilisé du lithium métallique comme source de lithium. Nous avons élaboré les microaccumulateurs selon une configuration classique du type Ge/ LiPON/ Li. Nous entendons par le terme classique que le lithium est déposé en dernier, soit sur le dessus de l'empilement (cf. Figure IV-3). Cette configuration est la même qu'en électrolyte liquide et nous permet de tester le comportement électrochimique du germanium avec le LiPON. Il s'agit là de la première étape dans l'intégration des couches minces de Ge dans le système électrochimique tout solide final.

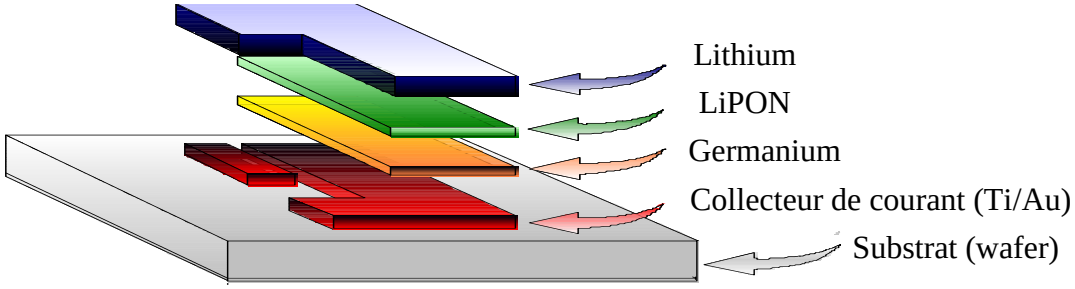


Figure IV-3 : Structure d'un empilement tout solide classique

Après la mise en place du masque, la réalisation de l'empilement commence par la synthèse de l'électrode en germanium directement sur les collecteurs d'or. Il est à noter qu'avec l'emploi du lithium comme deuxième électrode, le germanium est utilisé en tant qu'électrode positive. La deuxième étape de l'empilement est l'élaboration de la couche d'électrolyte solide. Le LiPON est déposé par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de Li_3PO_4 en condition réactive (atmosphère d'azote). Ensuite, l'électrode négative en lithium est déposée par évaporation sous vide et l'encapsulation du dispositif est réalisée afin d'assurer une parfaite étanchéité du système vis-à-vis du milieu extérieur. Ces dernières étapes sont reprises et détaillées dans les paragraphes suivants.

I- B. L'électrolyte solide : le LiPON

L'électrolyte solide que nous avons utilisé pour la réalisation des accumulateurs tout solide est le LiPON. Ce verre de lithium amorphe a été développé par Bates et al. il y a un peu plus d'une dizaine d'année [***1***,***2***]. Sa composition chimique du type $Li_xPO_yN_z$ peut varier de manière sensible mais les teneurs sont généralement comprises dans les fourchettes suivantes : $2,2<x<3,3$; $1,9<y<3,8$ et $0,16<z<1,25$. Il a été démontré qu'il existait une forte corrélation entre la teneur en azote dans le verre et sa conductivité ionique. En effet, l'incorporation d'azote permet d'accroître la mobilité des ions lithium grâce aux modifications structurales apportées par cette addition [***3***]. La teneur en azote peut être contrôlée par la modification de sa pression partielle au sein du réacteur. Cependant, la puissance de pulvérisation peut également modifier la composition de la couche. Bien que le rapport Li/P varie assez peu avec la puissance RF appliquée [***4***], une diminution de cette dernière entraîne une augmentation de la conductivité ionique, probablement à cause d'une incorporation d'azote plus importante dans le film [***5***].

Une étude préliminaire a donc été réalisée au sein du laboratoire dans le but d'optimiser les conditions de dépôt de l'électrolyte solide afin de combiner une teneur élevée en azote et une vitesse de dépôt importante pour un composé électriquement isolant [***6***].

La pulvérisation a été effectuée avec une cathode équipée d'un dispositif magnétron en atmosphère réactive d'azote sous une pression de 2 Pa. L'introduction du gaz est faite par une arrivée située sous la cible de phosphate de lithium (Li_3PO_4) permettant une diffusion homogène de N_2. La puissance envoyée par le générateur radiofréquence (13,56 MHz) a été fixée à 350 W (2 W/cm²). Dans ces conditions, la vitesse de dépôt du LiPON est de 0,35 $\mu m.h^{-1}$. L'épaisseur de l'électrolyte pour la réalisation des microaccumulateurs est de l'ordre de 1,4 µm. Ces conditions de dépôt permettent d'obtenir un bon compromis entre vitesse de dépôt, homogénéité de la couche et conductivité ionique. Le ratio phosphore/azote de ce

LiPON a été déterminé par des analyses RBS et NRA. Des teneurs surfaciques respectives de $2{,}05.10^{17}$ et de $1{,}67.10^{17}$ at./cm² ont été mesurées respectivement pour le phosphore et le bore, correspondant à un rapport P/N de 1,23. La conductivité ionique de l'électrolyte a été déterminée sur une couche de 1 µm d'épaisseur par spectroscopie d'impédance complexe et a conduit à une valeur de $0{,}6.10^{-6}$ S/cm.

I- C. Le lithium

Le dépôt de lithium se fait par évaporation sous vide par effet thermique. Une masse de lithium d'environ 0,17 g est placée dans le creuset après ouverture de l'enceinte. Une microbalance à quartz permet de contrôler en temps réel la vitesse de dépôt et l'épaisseur de matière déposée (cf. Figure IV-4). Après chargement, le réacteur est immédiatement remis sous pompage pour minimiser l'oxydation et la nitruration en surface du lithium.

Figure IV-4 : Creuset pour l'évaporation du lithium

La montée en température du creuset se fait par effet Joule en augmentant graduellement l'intensité par paliers de 10 A. Pendant cette étape, un cache est placé entre l'évaporateur et le substrat, ce qui permet d'éviter le dépôt du lithium contaminé sur les empilements. Une fois la vitesse de dépôt stabilisée à environ 10 µm/h, ce qui correspond à une intensité de 110 à 120 A, le cache est retiré. Afin de ne pas limiter la quantité de lithium disponible dans le système électrochimique, l'épaisseur a été fixée à 3,5 µm. Cette étape est délicate dans l'élaboration de l'accumulateur tout solide. Le masque doit être correctement positionné afin d'éviter la mise en court circuit de l'ensemble des empilements.

I- D. L'encapsulation

Une fois le dispositif achevé et sorti du réacteur, il doit être protégé de l'air pour effectuer les caractérisations électrochimiques. Le système est alors encapsulé en boîte à gants par un film de Parafilm sur lequel sont déposées des plaques de verre afin d'assurer une parfaite étanchéité. Le tout est ensuite pressé et chauffé modérément pour que le Parafilm atteigne sa température de transition vitreuse sans dégrader le lithium. Une fois l'encapsulation réalisée, les microaccumulateurs peuvent être sortis de la boite à gants pour être testés électrochimiquement (cf. Figure IV-2).

II. Etude du système Ge/ LiPON/ Li

Comme nous l'avons déjà exposé, le but final du développement d'un nouveau matériau d'électrode est de réaliser des empilements tout solide sans lithium métallique. Ainsi les films de germanium seront associés dans le dispositif final à un matériau d'électrode positive présentant lui aussi des performances limitées par sa capacité d'insertion du lithium.

L'un des matériaux les plus prometteurs en tant qu'électrode positive qui soit actuellement développé dans notre laboratoire est le pentoxyde de vanadium. Des capacités parfaitement stables de 50 µAh/cm² (j=10 µA/cm²) ont été obtenues sur un empilement V_2O_5 (1 µm)/ LiPON (1,4 µm)/ Li (3,5µm) [7]. Dans la finalité de l'élaboration d'un microaccumulateur Li-ion avec des électrodes en Ge et V_2O_5, la capacité de notre électrode négative doit être capable d'au moins égaler celle de l'électrode positive qui lui est associée.

Ainsi, l'objectif en terme de performances électrochimiques est un microaccumulateur permettant de fournir des capacités réversibles supérieures à 50 µAh/cm². En se basant sur les capacités fournies par les couches minces de germanium dense en électrolyte liquide (≈ 830 µAh.cm².µm), une épaisseur d'électrode comprise entre 50 et 100 nm permettrait d'atteindre les performances désirées. De plus, le fait de travailler avec des électrodes fines présente un grand avantage en système tout solide. En effet, les tests en électrolyte liquide ont démontré que l'insertion/ désinsertion du lithium dans les films minces de germanium s'accompagnait d'importantes variations volumiques. Ce phénomène engendre une perte d'intégrité du film et peut mener jusqu'au décollement de l'électrode du collecteur de courant. Dans le cas d'un dispositif tout solide (en configuration classique), les contraintes créées par les expansions volumiques peuvent se propager à l'ensemble de l'empilement. Ainsi d'autres composants du système électrochimique peuvent être soumis à ces contraintes, ce qui peut avoir des répercutions désastreuses sur la durée de vie de l'accumulateur en couches minces si, par exemple, l'électrolyte solide était touché.

II- A. Comportement électrochimique du germanium

Les tests de cyclage ont été effectués sur des empilements Ge/ LiPON/ Li avec des électrodes de germanium dopé N de 50 nm d'épaisseur déposées à une pression de travail de 0,1 Pa d'argon.

II- A -1) Plage de potentiel : 0,05 – 1,5 V/Li

Les premiers essais ont été effectués dans des conditions identiques à celles utilisées en électrolyte liquide. La fenêtre de potentiel explorée a été fixée entre 0,05 et 1,5 V/Li sous une densité de courant de 10 µA/cm². Chaque wafer contenant douze microaccumulateurs, plusieurs des ces empilements ont été testés dans ces conditions. Cependant aucun d'eux n'a pu réaliser une décharge complète jusqu'à 50 mV/Li. La Figure IV-5 montre une courbe de cyclage typique d'une électrode en germanium (1 cm²) de 50 nm d'épaisseur.

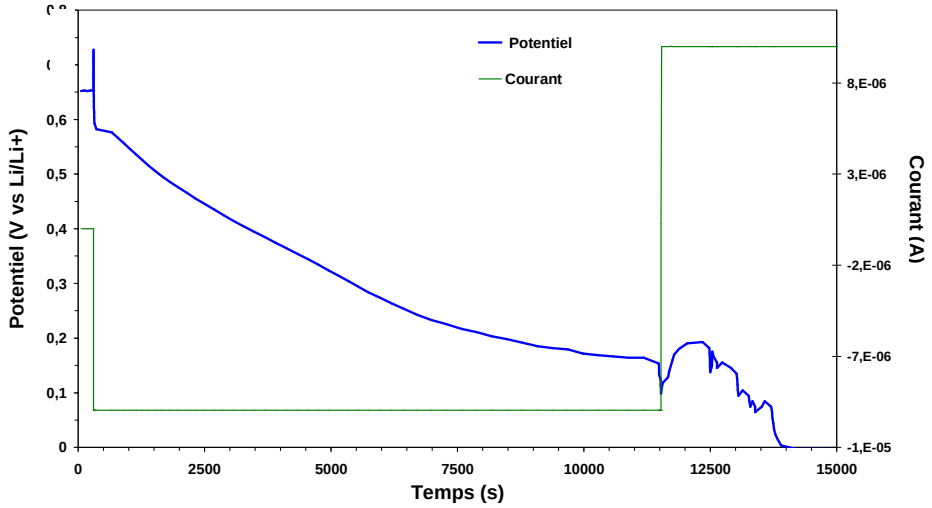


Figure IV-5 : Allure typique d'une décharge d'un empilement Ge (50 nm)/ LiPON/ Li cyclé entre 0,05 et 1,5 V/Li

L'allure de cette courbe est proche de celles enregistrées au cours des premiers cycles en électrolyte liquide (cf. Figure III-4). Le potentiel varie de façon continue en fonction du taux de lithium inséré (ou du temps) jusqu'à ce qu'il chute brutalement lorsqu'il atteint une valeur comprise entre 250 et 180 mV/Li. Nous ne connaissons pas la cause exacte de cette chute de potentiel mais nous pensons qu'il est possible de la relier à l'expansion volumique causée par la lithiation de l'électrode durant la décharge.

La capacité de décharge équivalente atteinte avant sa dégradation est d'environ 31 µAh/cm², soit environ 600 µAh/cm².µm. Une fois que le potentiel a brusquement diminué jusqu'à la borne inférieure de cyclage, l'imposition d'un courant positif ne permet pas de

recharger le système. Sa tension commence à augmenter jusqu'à une amorce de palier à 200 mV/Li, puis redescend à 0 V/Li après quelques fluctuations.

II- A -2) Plage de potentiel : 0,3 – 1,5 V/Li

Afin de minimiser les expansions volumiques subies par notre assemblage et ainsi augmenter sa cyclabilité, nous avons relevé la borne de cyclage inférieure à 0,3 V/Li. La Figure VI-6 dévoile l'allure générale d'une courbe de cyclage d'un film de Ge de 50 nm d'épaisseur dans la plage de cyclage réduite. L'empilement présenté maintient une capacité d'environ 10 µAh/cm² (≈ 200 µAh/cm².µm) pendant seulement deux cycles avant d'être mis en court circuit.

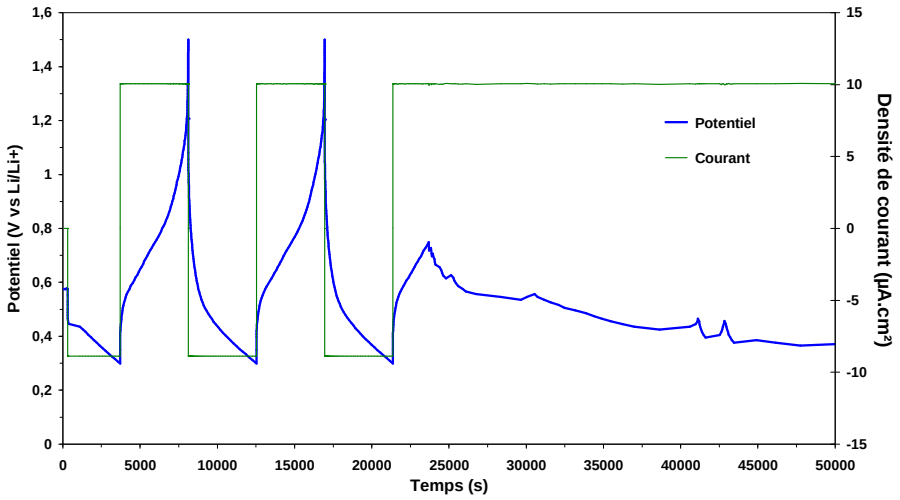


Figure VI-6 : Allure typique des courbes de cyclage d'un empilement Ge (50 nm)/ LiPON/ Li cyclé entre 0,3 et 1,5 V/Li

Les autres accumulateurs testés fournissaient des capacités de décharge similaires. Cependant sur cette plage de potentiel, les capacités réversibles obtenues sont plus de cinq fois inférieures aux spécifications désirées (50 µAh/cm²). De plus, la cyclabilité de ces empilements reste trop faible par rapport à nos attentes.

Nous attribuons ce manque de cyclabilité probablement à la fissuration de la couche d'électrolyte solide. Le LiPON est déposé par-dessus le film de germanium de telle manière que sa surface soit supérieure à celle de l'électrode en germanium pour éviter tout contact entre Ge et Li. Ainsi, son bord extérieur repose directement sur le substrat. Lors de la décharge, l'insertion du lithium faisant augmenter le volume du film de germanium, l'électrolyte solide déposé sur ce dernier verra sa hauteur relative augmenter alors que le LiPON directement en contact avec le substrat ne subira pas d'élévation. En bordure de l'électrode de Ge, une fissuration du LiPON peut alors apparaître. L'expansion volumique étant isotrope, d'autres fissures peuvent se former à la surface de l'électrolyte solide (cf.

Figure IV-7). Au cours de la charge suivante (désinsertion de Li), le lithium risque de se redéposer au niveau de ces fractures et ainsi créer un contact électrique entre les deux électrodes. Il se produit alors un court circuit fatal à l'accumulateur

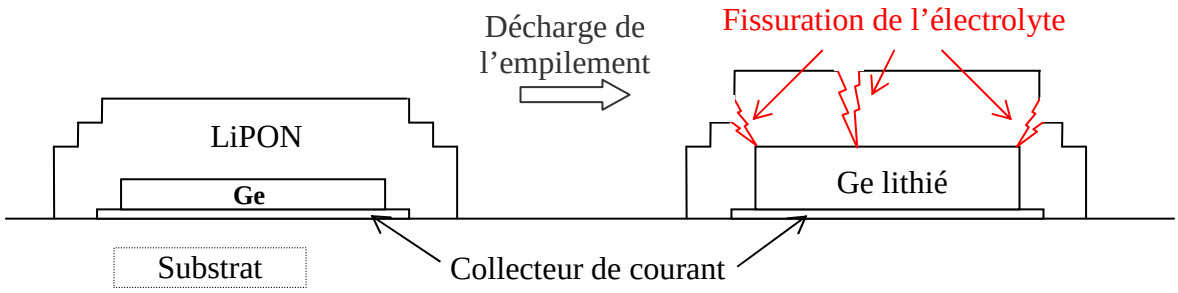


Figure IV-7 : Représentation schématique de la fissuration de l'électrolyte solide suite à l'augmentation volumique de l'électrode de germanium

La limitation de la fenêtre de potentiel ne suffisant pas à limiter les contraintes auxquelles est soumis l'électrolyte solide, nous avons dû réfléchir à d'autres solutions afin d'améliorer la cyclabilité de ce type d'empilement avec une électrode négative en germanium.

II- B. Solutions envisageables

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la majorité des fissures (et des îlots) apparaissaient majoritairement lors du premier cycle. En faisant un parallèle entre le comportement de films testés en électrolyte liquide et les problèmes relatifs à leur intégration dans un dispositif tout solide, il semblerait que le principal inconvénient soit à relier à la première insertion du lithium dans le germanium. Cette dernière engendre une détérioration de l'empilement. Plusieurs moyens ont été envisagés afin de diminuer les contraintes subies par le LiPON :

1. Modifier la configuration de l'empilement. En plaçant l'électrode de germanium sur le dessus de l'empilement, les contraintes n'affecteront pas les couches situées en dessous du film subissant les variations volumiques.
2. Utiliser une électrode d'épaisseur importante. Ainsi, pour atteindre les capacités de décharge désirées (50 à 100 µAh/cm²), une quantité de matière active plus importante permettrait de ne pas lithier le germanium à un taux aussi élevé que si une électrode plus fine était utilisée. Les expansions de volumes de l'électrode (et les contraintes engendrées) seraient alors diminuées. Pour cela, il est possible d'envisager une limitation soit de la fenêtre de cyclage, soit directement de la capacité de décharge.
3. Lithier partiellement l'électrode pour augmenter son épaisseur avant de réaliser le dépôt de LiPON. Une fois lithiée partiellement, l'électrode présentera une épaisseur

intermédiaire entre l'état chargé et l'état déchargé. Ainsi l'amplitude des expansions volumiques de l'électrode sera diminuée et le LiPON sera soumis à moins de contraintes au cours du 1er cycle.

Nous avons testé ces trois propositions afin de déterminer la plus prometteuse dans le but de prévenir la fissuration de l'électrolyte solide.

II- B -1) Modification de la configuration

La première solution testée a été de déposer le germanium sur le dessus de l'empilement afin que les variations volumiques ne se transmettent pas aux autres éléments actifs de l'empilement (électrolyte, etc.). L'encapsulation étant réalisée à partir d'un film polymère, ce dernier pourrait accommoder plus facilement les variations d'épaisseurs qu'un élément solide. Mais dans cette configuration inversée, le lithium se retrouve en dessous de l'électrolyte et son dépôt par évaporation rend sa surface très rugueuse. L'évaporation thermique ne permet pas de réaliser des dépôts aussi homogènes que la pulvérisation cathodique. Il se produit souvent des projections de matière formant des microgouttelettes en surface. Les aspérités (supérieures à plusieurs centaines de nanomètres) sont trop importantes pour que le LiPON puisse les recouvrir parfaitement. De plus, le dépôt de LiPON se fait en condition réactive sous atmosphère d'azote. Avec ce type de configuration, le lithium risque de subir une nitruration en surface causée par le plasma et le gaz de décharge qui pourrait nuire au transfert des Li^+ et dégrader les performances électrochimiques. La quasi-totalité des batteries élaborées étaient en court circuit. Cette solution engendrant trop de problème, nous avons décidé de conserver la configuration classique des empilements pour la suite de l'étude.

Il faut cependant noter que ce type de configuration inversée garde toute sa pertinence dans l'optique d'un microaccumulateur Li-ion. Bien que faute de temps, nous n'ayons pu tester un tel système, le dépôt d'une électrode positive source de Li présentant une surface peu rugueuse permettrait de limiter les problèmes de court circuit rencontrés avec le lithium.

II- B -2) Utilisation d'électrode d'épaisseur importante

La deuxième solution a consisté à réaliser des microaccumulateurs avec des électrodes de germanium d'épaisseur plus élevée (typiquement 1 µm) puis de les cycler en limitant le taux de lithium inséré.

Nous avons, dans un premier temps, limité la plage de potentiel entre 0,3 et 1 V/Li. Cependant, contrairement aux électrodes de 50 nm d'épaisseur qui arrivaient à faire quelques cycles avant d'être mises en court circuit, aucun des empilements testés n'a pu effectuer la première charge. L'allure de la première décharge était assez semblable à celle des films de

50 nm d'épaisseur (cf. Figure IV-8) mais l'imposition d'un courant positif ne permettait pas de recharger l'accumulateur ; le potentiel fluctuait autour de 350 mV/Li.

Avec une électrode de cette épaisseur (1 µm), la capacité atteinte en fin de décharge à 0,3 V/Li est d'environ 200 µAh/cm².µm, ce qui correspond à un taux de lithium de 1 at. Li/ at. Ge. En se basant sur les variations volumiques données par le Tableau III-1, cette teneur en lithium coïncide avec une dilatation volumique de 40 %, soit une augmentation de l'épaisseur de l'électrode de Ge de 400 nm par rapport à son état initial.

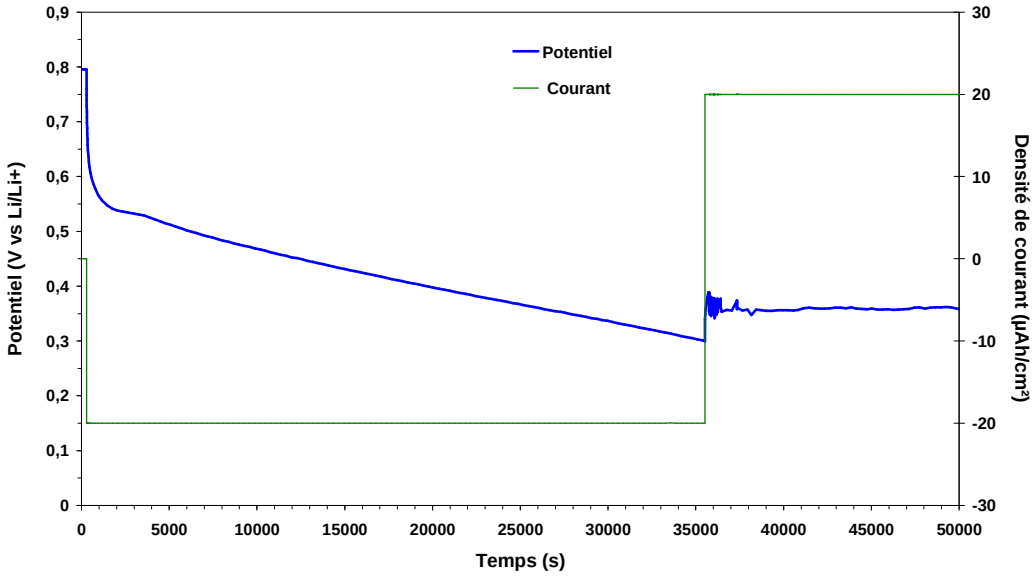


Figure IV-8 : Allure d'une courbe U = f (t) d'un empilement Ge (1 µm)/ LiPON/ Li cyclé entre 0,3 et 1,5 V/Li

A titre comparatif, l'électrode de 50 nm d'épaisseur qui présentait le même comportement (impossibilité de la recharger en fin de décharge) a inséré 3,1 at. Li/ at. Ge une fois déchargée à 0,05 V/Li (cf. Figure IV-5). Cela correspond à une augmentation d'épaisseur de seulement 90 nm (≈ 185 %) par rapport à son épaisseur non lithiée. Il est alors possible de dire qu'une augmentation d'épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètre suffit à détériorer de manière définitive ces empilements en couche mince.

Afin d'en comprendre la cause de cette détérioration, nous avons observé un de ces empilements en fin de test. Les fractographies ont été réalisées après avoir retiré délicatement la couche d'encapsulation (parafilm + lame de verre) sans abîmer la microbatterie. Le clivage a été effectué sans azote liquide pour éviter de détériorer le LiPON qui a tendance à se fissurer suite au choc thermique. La Figure IV-9 présente une vue en coupe d'un empilement tout solide avec une électrode de germanium de 1 µm d'épaisseur après court circuit suite à une décharge à 0,3 V/Li.

La morphologie du film de germanium partiellement déchargé semble moins dense qu'après dépôt. L'épaisseur de l'électrode lithiée est comprise entre 2 et 3 µm, correspondant à une augmentation volumique de 100 à 200 %, ce qui est supérieur aux 40 % calculés. Nous

supposons que lors de la préparation de cette fractographie, notre échantillon est demeuré trop longtemps à l'air et le lithium contenu dans l'électrode a pu s'oxyder et ainsi faire augmenter le volume de l'électrode.

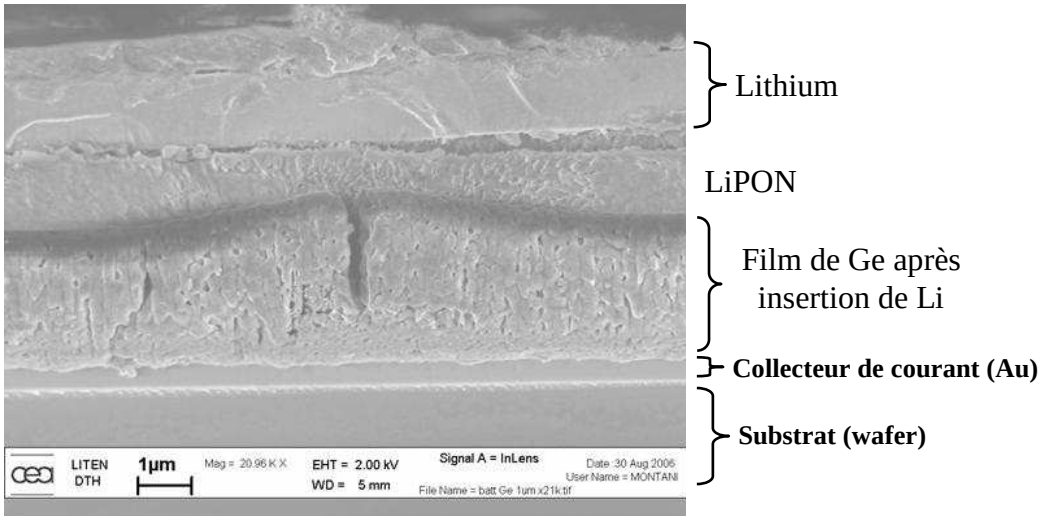


Figure IV-9 : Fractographie MEB FEG d'un microaccumulateur avec une électrode en germanium (non lithié) après décharge

Sur l'ensemble de la fractographie, l'épaisseur est généralement homogène sauf à certains endroits, comme celui montré sur la Figure IV-9. Là où l'expansion volumique est la plus importante, une fissuration semble apparaître au niveau du germanium. Bien que nous n'ayons pas pu observer de fissures dans la couche d'électrolyte solide, ce dernier présente une épaisseur plus faible au-dessus des craquelures de l'électrode qu'ailleurs. Cela ne permet pas d'affirmer que le manque de cyclabilité des empilements soit directement lié à une rupture de l'électrolyte mais cela montre l'importance des contraintes subies par le LiPON.

Nous avons donc essayé de limiter la capacité de décharge et de voir jusqu'à quelle capacité l'empilement arrivait à cycler avant sa détérioration. Sous une densité de courant de 10 µA/cm², la capacité de décharge a été progressivement augmentée tous les 5 cycles à des valeurs de 10 µAh/cm² puis 20, 25, 30, 35, 40, 45, etc. Le potentiel de charge a été fixé à 1 V/Li. La Figure VI-10 montre les courbes de cyclage d'un empilement de 1 cm² lors de cette augmentation progressive de capacité.

Le cyclage se passe correctement pour les trois premières valeurs de capacité de décharge. Le potentiel ne descend pas en dessous de 550 mV/Li. Lorsque la capacité de décharge atteint 30 µAh/cm², les premiers cycles ne présentent pas une allure différente mais au cours de la 4ème charge, le potentiel décroît brusquement et ne varie plus. Aucun des empilements testés n'a pu dépasser la capacité limite de 30 µAh/cm² (≈ 0,15 at. Li/ at. Ge). En procédant de la même manière que précédemment pour estimer l'augmentation volumique

liée au taux de Li inséré, on trouve une augmentation d'épaisseur de l'électrode d'approximativement 60 nm. Ainsi, même une faible modification de l'épaisseur de l'électrode de germanium suffit à détériorer les dispositifs après seulement quelques cycles.

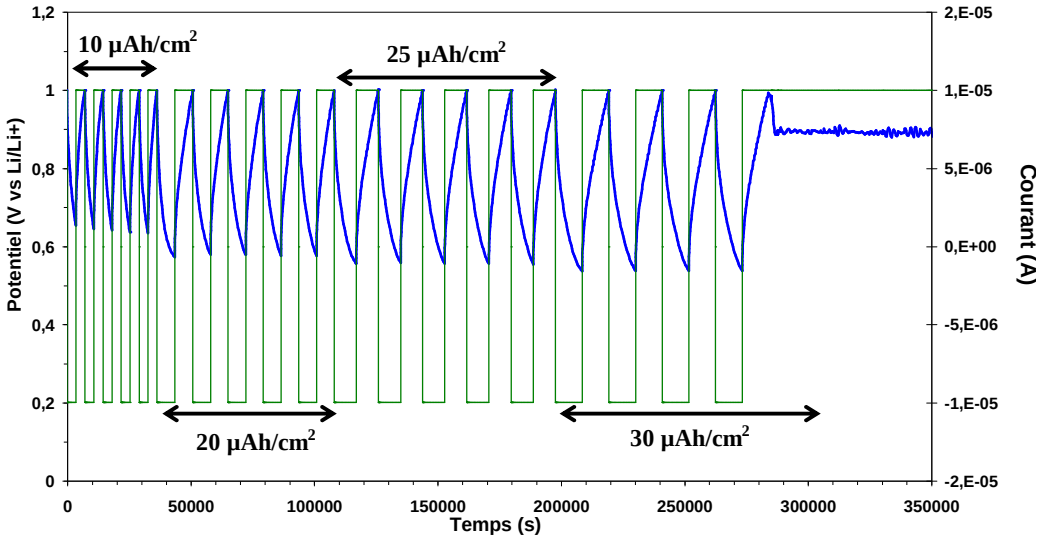


Figure VI-10 : Augmentation progressive de la capacité de décharge d'un microaccumulateur Ge (1 µm)/ LiPON/ Li

Il semblerait que les expansions volumiques de l'électrode de 1 µm deviennent trop importantes à partir de cette capacité (30 µAh/cm²) pour que l'empilement puisse y résister. Cette capacité limite est inférieure de 40 % à la capacité minimum que nous avions fixée comme objectif. Ainsi la solution de déposer une épaisseur importante de germanium et de limiter l'expansion volumique soit en augmentant la borne de potentiel inférieure, soit en fixant la capacité de décharge, ne permet pas d'améliorer suffisamment la cyclabilité des empilements.

III. Etude du système Ge pré-lithié/ LiPON/ Li

Dans la suite de ce travail, nous avons étudié de manière plus approfondie la dernière solution : la lithiation partielle de l'électrode avant le dépôt de l'électrolyte solide. Les films de germanium ont été « pré-lithiés » physiquement juste après leur synthèse. Une fois le lithium déposé en surface de l'électrode par évaporation, le substrat est conservé quelques minutes dans le réacteur afin de laisser le lithium diffuser. Une technique de lithiation des électrodes a été développée dans le cadre de ce travail et a fait l'objet d'un brevet [***8***].

Nous avons été contraints de conserver la configuration classique des empilements, ce qui nous a imposés de travailler sur une faible épaisseur de germanium (50 nm) afin de minimiser l'amplitude des variations volumiques de l'électrode. Avant d'étudier le comportement électrochimique des électrodes en germanium « pré-lithié », nous avons effectué un travail d'optimisation sur l'épaisseur de lithium déposée par évaporation. L'intérêt de cette technique est de limiter le gradient de contrainte dès les premiers cycles. Il faut donc pré-lithier l'électrode de telle manière que son épaisseur soit comprise entre son épaisseur initiale et celle entièrement lithiée. La phase la plus riche en lithium engendrant une dilatation de volume de l'ordre de 270 %, il faut viser une teneur en lithium équivalente à environ 150 % d'augmentation volumique. Pour estimer le taux de lithium correspondant, nous nous sommes basés sur les expansions volumiques en fonction du taux de Li (x) dans la phase Li_xGe calculées dans le Tableau III-1. Ainsi une pré-lithiation à un taux de 2,5 at. Li/ at. Ge permettrait d'atteindre cette épaisseur intermédiaire.

Etant donné la faible quantité de germanium déposé et la difficulté à contrôler précisément l'épaisseur de lithium déposé par évaporation, le taux de lithium pré-inséré réellement dans les films minces est d'environ 3 at. de Li/ at. de Ge. Après l'évaporation, les électrodes pré-lithiées présentent une surface parfaitement lisse d'aspect brillant. Le lithium diffuse assez rapidement dans toute la profondeur de l'électrode. Pour une teneur plus importante, le lithium pourrait lithier entièrement l'électrode et nous rencontrerions les mêmes problèmes que pour les films non lithiés (même amplitude de variation volumique).

Pour les caractérisations électrochimiques de cette partie, nous avons travaillé avec des couches de germanium dont l'épaisseur initiale (avant lithiation) était de 60 nm. Afin de confirmer l'ampleur des modifications volumiques dues à la pré-lithiation des films, nous avons essayé d'observer les microaccumulateurs par MEB FEG après clivage. Cependant, le manque de propreté des fractographies (le lithium ayant tendance à se superposer aux autres couches) et la faible épaisseur des électrodes ne nous ont pas permis de réaliser des observations correctes. Par conséquent, nous avons observé des électrodes pré-lithiées d'épaisseur initiale de 1 µm. Les conditions de préparation des fractographies sont les mêmes que celles décrites précédemment pour les microaccumulateurs cyclés.

La Figure IV-11 permet de distinguer les éléments constitutifs du microaccumulateur pré-lithié avant les caractérisations électrochimiques. L'électrode pré-lithiée de germanium présente une épaisseur d'environ 3 µm qui est homogène sur l'ensemble du film. Cela correspond à une dilatation de 200 % par rapport au film déposé. En se basant sur les données du Tableau III-1, cette expansion volumique pourrait correspondre à une teneur en lithium inséré légèrement supérieure à 3 at. Li/ at. Ge. Bien que ce calcul soit approximatif, nous retrouvons une teneur en Li proche de celle estimée à partir de l'épaisseur déposée par évaporation. Le LiPON a lui aussi une épaisseur constante et proche de celle désirée (≈ 1,4 µm).

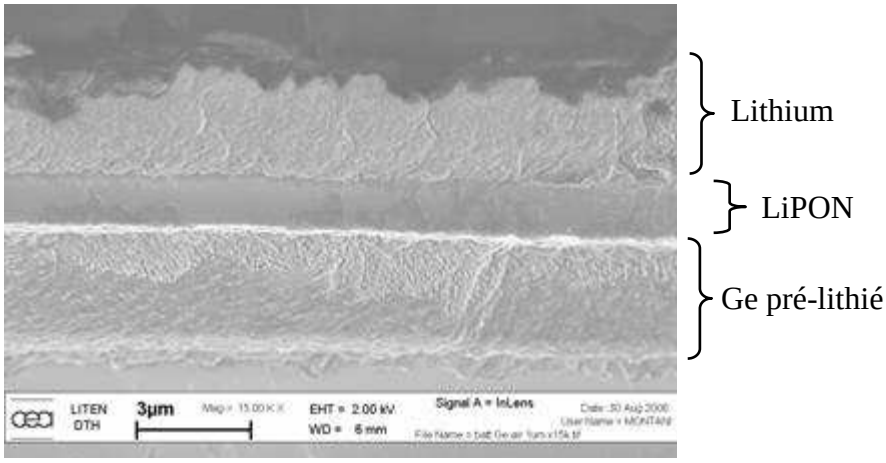


Figure IV-11 : Fractographie d'un microaccumulateur avec une électrode en germanium (1µm) « pré-lithié » avant cyclage

Seul le lithium semble relativement inhomogène en surface avec une épaisseur comprise entre 1,5 et 3 µm. La partie supérieure de cette couche est assez irrégulière et semble partiellement dégradée. Nous pensons que cette couche a été partiellement arrachée en surface lorsque nous avons retiré le Parafilm faisant office de protection vis-à-vis de l'atmosphère.

III- A. Comportement électrochimique du germanium pré-lithié

Le comportement électrochimique des films de germanium de 50 nm d'épaisseur pré-lithié a été étudié sur une plage de potentiel légèrement inférieure à celle explorée en électrolyte liquide. Suite aux problèmes rencontrés avec les films minces non lithiés, nous avons limité la décharge à un potentiel de 0,15 V/Li et la charge à 1 V/Li. La densité de courant imposée a été fixée à 10 µA/cm². La Figure IV-12 montre l'allure de la courbe de cyclage au cours des premiers cycles de charge / décharge d'un film de germanium pré-lithié. L'électrode étant partiellement lithiée, nous avons commencé les tests par une charge de l'accumulateur. Cette méthode présente l'avantage de permettre d'atteindre une capacité de décharge élevée sur le 1er cycle mais également de préparer le système. Nous avons remarqué que les microaccumulateurs dont le cyclage débutait par une charge étaient moins fréquemment mis en court-circuit lors des 1ers cycles que ceux initialement déchargés. Nous supposons que cette 1ère délithiation permet d'initier la fissuration de l'électrode de manière plus atténuée que si le film était entièrement lithié. Les modifications volumiques et la fissuration se faisant moins brutalement, les contraintes subies par le film de LiPON sont supposées avoir le temps de se relaxer entre les deux premiers cycles.

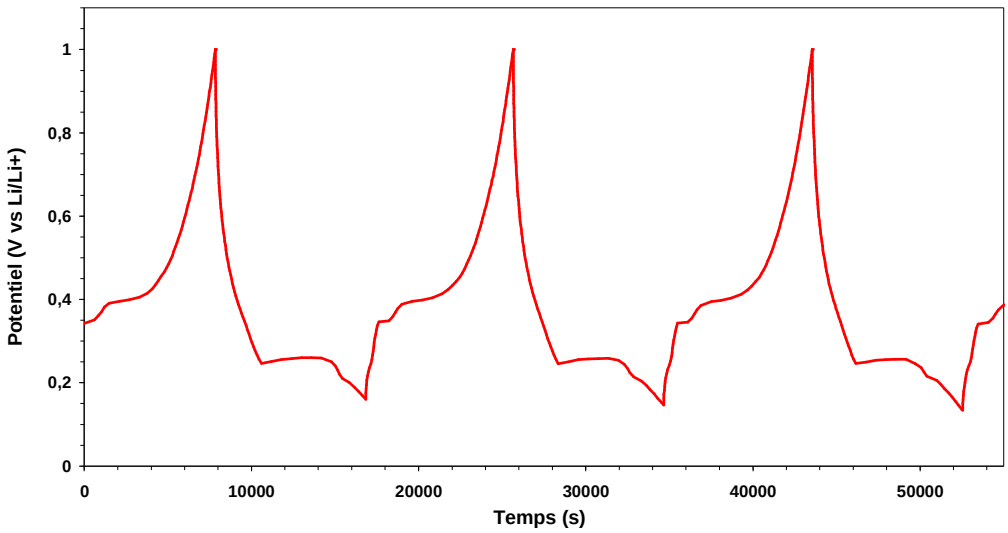


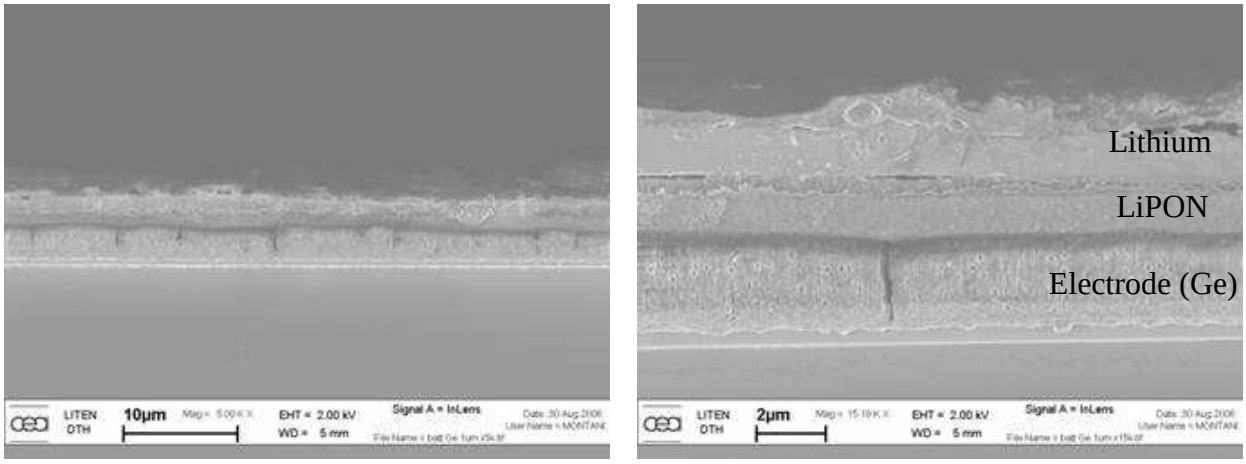
Figure IV-12 : Evolution des courbes charge/décharge lors des premiers cycles d'un microaccumulateur : Ge (épaisseur initiale : 60 nm) pré-lithié / LiPON/ Li

L'allure générale de ces courbes de cyclage est différente de celles observées avec les films non pré-lithiés en électrolytes solide ou liquide. Au cours de la décharge, un plateau à 250 mV/Li apparaît et c'est à ce potentiel que semble s'insérer la majorité du lithium. Ensuite le potentiel décroît plus ou moins linéairement jusqu'à 150 mV/Li. Lors de la charge, un premier plateau apparaît à 350 mV/Li mais il est relativement restreint. Entre 400 et 410 mV/Li se forme un autre plateau avant que le potentiel ne remonte assez rapidement jusqu'à la borne de potentiel supérieure. La capacité obtenue est de l'ordre de 50 µAh/cm² sur cette plage de cyclage.

Il est à noter l'apparition de plateaux mieux définis avec les empilements Ge pré-lithié/ LiPON/ Li. Au cours des premiers cycles en pile bouton, les films présentaient une variation continue du potentiel en fonction du taux de lithium inséré. Le passage à des empilements tout solide semble modifier le comportement électrochimique du système. Ce phénomène a déjà été observé sur des matériaux d'électrode positive tels que TiO_yS_z [***9***] ou V_2O_5 [***7***] qui présentaient une modification notable de l'allure de leurs courbes de cyclage en électrolyte liquide et avec du LiPON. Diverses explications ont été fournies comme une modification de l'interface électrode/électrolyte ou de la conductivité ionique de l'électrolyte. Ces hypothèses pourraient éventuellement s'appliquer à notre cas mais un autre paramètre est à prendre en compte. Il s'agit de la pré-lithiation des électrodes. Ce paramètre pourrait également jouer un rôle dans la modification du comportement électrochimique de ces dispositifs tout solide.

Afin de visualiser l'évolution de la morphologie de l'électrode au cours des premiers cycles, nous avons interrompu le cyclage d'un empilement (1µm de Ge + pré-lithiation) au cours de la 1ère charge complète (≈ milieu du palier à 400 mV/Li). La fractographie à

différents grossissements de l'échantillon au cours de sa délithiation est représentée sur la Figure IV-13. Sur l'image a), il est possible de voir l'apparition de fissures plus ou moins prononcées sur presque la totalité de la longueur de l'électrode. Malgré ces craquelures, le film de LiPON ne semble pas détérioré. Son épaisseur demeure constante et aucune amorce de fissures n'apparaît au-dessus de celle de l'électrode (cf. Figure IV-13-b). Il semblerait que la pré-lithiation du germanium permette de limiter les contraintes (ou modification d'épaisseur) subies par le LiPON, au moins sur les premiers cycles.



a) x 5000 *b) x 15000*

Figure IV-13 : Vues en coupe d'un microaccumulateur avec une électrode en germanium pré-lithié après 1 cycle

La couche de lithium, toujours dégradée en surface, présente un aspect plus dense près de l'interface avec le LiPON que celle observée après son dépôt par évaporation (cf. Figure IV-11). Nous pensons que la zone de compacité supérieure est due au dépôt électrochimique du lithium. Du fait de la faible vitesse de désinsertion de ce dernier, il semble se redéposer de manière plus ordonnée que pendant sa synthèse par évaporation.

III- B. Optimisation de la capacité de décharge

Nous avons voulu déterminer la capacité maximale qu'il était possible d'atteindre avec une électrode de 50 nm d'épaisseur avant que les augmentations volumiques ne dégradent définitivement l'empilement. Pour cela, nous avons fixé le potentiel de charge à 1 V/Li et limité la décharge en capacité. Le test a été effectué à 10 µA/cm² avec une capacité de décharge initiale de 10 µAh/cm², soit ≈ 170 µAh/cm².µm. Cette capacité a été augmentée

graduellement tous les cinq cycles à des valeurs respectives de 20, 30, 35, 40, 45, 50, 55 et 60 µAh/cm².

Cette méthode présente l'avantage d'éviter d'imposer des contraintes trop importantes sur l'électrolyte solide dès le début du cyclage. L'augmentation de capacité s'est déroulée normalement jusqu'à une valeur de 55 µAh/cm². Lors du passage à une capacité de 60 µAh/cm², le microaccumulateur a été mis en court circuit. Afin d'en comprendre la cause, les courbes de cyclage des derniers cycles ont été tracées sur la Figure IV-14.

Il est à noter l'apparition d'un nouveau palier à 120 mV/Li bien visible lors de la première décharge à 60 µAh/cm² (cf. encadré). Si on s'intéresse aux cycles précédents, il est possible de voir que ce plateau commence à se former dès le passage à 55 µAh/cm². Pour une électrode d'une épaisseur avant lithiation de 50 nm, cette valeur équivaut à une capacité de 915 µAh/cm².µm, soit une capacité de décharge supérieure à celle des films cyclés sous la même densité de courant en électrolyte liquide. La capacité de décharge de 50 µAh/cm² (soit 830 µAh/cm².µm) est égale à la capacité maximale atteinte lors des tests en pile bouton. Cette dernière valeur de capacité est très proche de la capacité maximale correspondant à la phase la plus riche en lithium ($Li_{4,4}Ge$). Il est donc probable qu'un autre phénomène électrochimique soit responsable de l'apparition de ce palier et permette d'atteindre une capacité supérieure à celle du germanium cristallisé entièrement lithié.

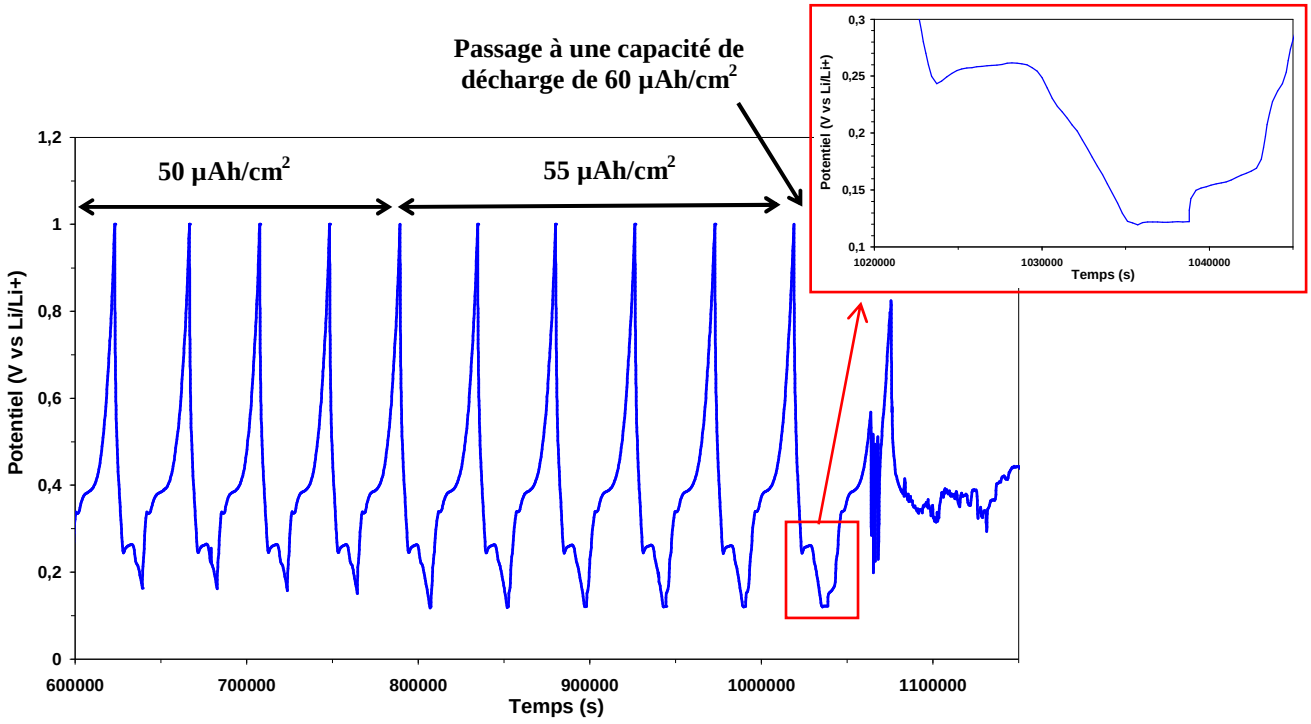


Figure IV-14 : Courbes de cyclage en fin d'augmentation de capacité d'un microaccumulateur : Ge (50 nm d'épaisseur) pré-lithié / LiPON/ Li

La nouvelle contribution apparaissant à 120 mV/Li semble être néfaste à la durée de vie de notre microaccumulateur. Lors des augmentations successives de capacité de décharge, le

matériau devra insérer une quantité de plus en plus importante de lithium. Pour cela, l'accumulateur devra diminuer progressivement son potentiel de décharge afin d'adapter le taux de lithium inséré à la capacité de consigne imposée. L'évolution du potentiel en fin de décharge a été tracée sur la Figure IV-15 pour les quatre dernières capacités de décharge imposées avant la mise en court circuit de l'accumulateur. Pour les capacités de 40 et 45 µAh/cm², ce potentiel peut être considéré comme presque stable. En revanche, à 50 µAh/cm², le système doit compenser une légère perte de capacité entre les cycles par une diminution progressive de la borne inférieure de la plage de cyclage pour conserver sa capacité de décharge constante. Il est possible qu'une faible quantité de lithium soit piégée de manière irréversible dans l'électrode qui est probablement à relier avec l'extraction incomplète de Li qui a été mise en évidence lors des études *ex situ* et *in situ* des films délithiés. Une fois la capacité augmentée à 55 µAh/cm², le potentiel de décharge se stabilise à 120 mV/Li (apparition d'un plateau).

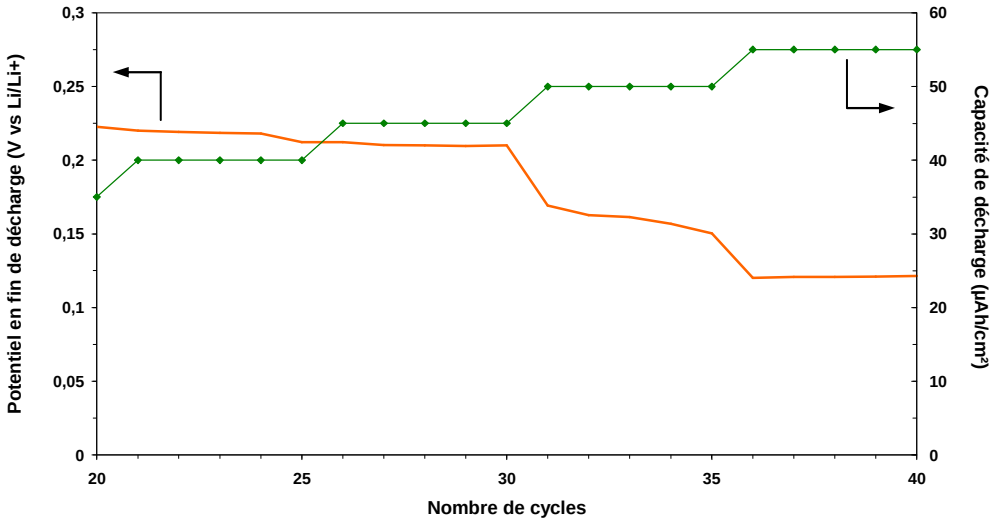


Figure IV-15 : Evolution du potentiel en fin de décharge lors de l'augmentation progressive de capacité d'un microaccumulateur avec une électrode Ge (50 nm d'épaisseur) pré-lithiée

Jusqu'à la capacité de décharge de 50 µAh/cm², la borne de potentiel inférieure ne descend pas en dessous des 150 mV (cf. Figure IV-15). Ainsi, pour les essais de cyclabilité, nous avons limité la capacité de décharge à 50 µAh/cm², étant donné que le phénomène lié au palier à 120 mV/Li ne semble pas se produire pour cette capacité.

III- C. Tenue en cyclage

Pour les essais de cyclabilité du film de germanium de 60 nm d'épaisseur (avant pré-lithiation), nous avons imposé une densité de courant de 20 µA/cm². Le cyclage commence

par une charge initiale à 1 V/Li. Ensuite, les décharges sont effectuées jusqu'à ce que la capacité atteigne 50 µAh/cm². Dans ces conditions de test, les empilements arrivent à tenir une quarantaine de cycles. L'accumulateur, dont la courbe U =f (t) est présentée sur la Figure IV-16, a vu son potentiel chuter brutalement à 0,32 V/Li au cours de la charge du 40ème cycle et ne plus évoluer.

En comparant les courbes de cyclage en début et en fin des essais de cyclabilité, nous nous sommes aperçus que la borne inférieure de potentiel diminuait progressivement au cours des cycles. Comme nous venons de le rappeler, il n'est pas exclu qu'une faible quantité de lithium soit insérée irréversiblement dans l'électrode de germanium au cours du cyclage.

Lors des 10 derniers cycles, il y a de nouveau l'apparition du palier à 120 mV/Li représenté sur la Figure IV-16 et que nous supposons responsable du court-circuit fatal au microaccumulateur.

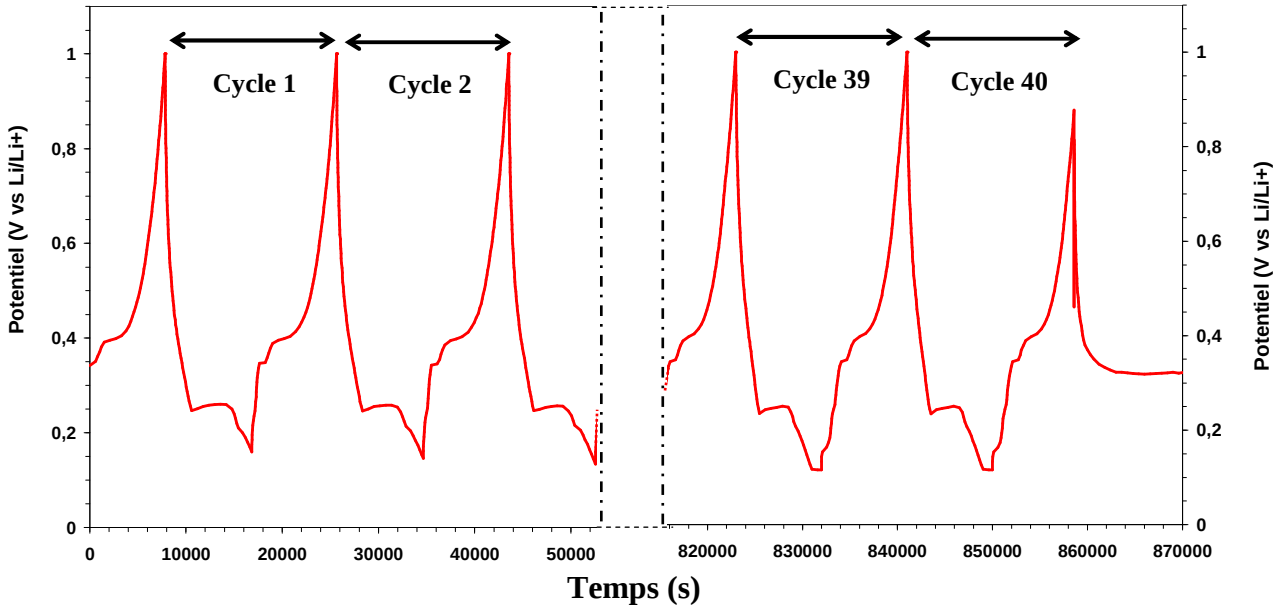


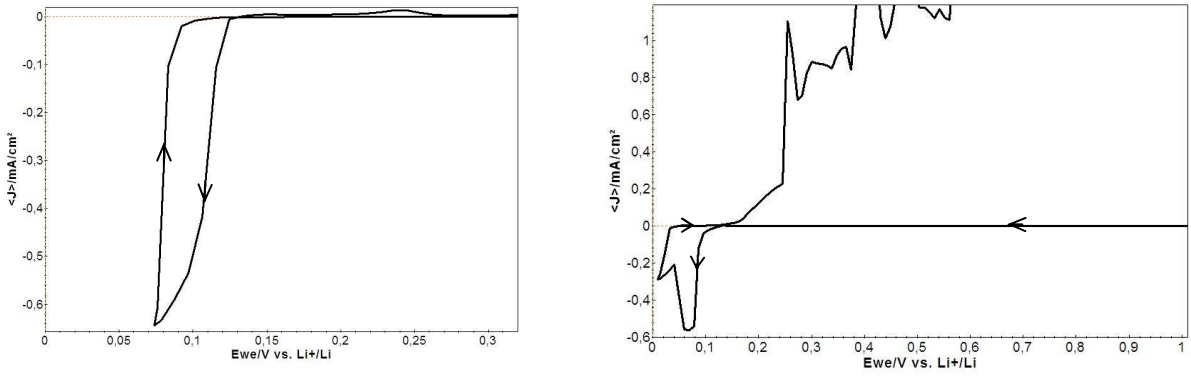
Figure IV-16 : Evolution des courbes U= f (t) d'un microaccumulateur : Ge (50 nm d'épaisseur) pré-lithié / LiPON/ Li au cours d'un cyclage limité en capacité

La présence de ce palier ne s'est jamais manifestée lors des tests en électrolyte liquide réalisés précédemment. Hormis la nature de l'électrolyte, une des différences majeure entre les caractérisations électrochimiques en pile bouton et en tout solide provient de la nature du collecteur de courant. Dans le premier cas, nous avions utilisé du cuivre et dans le second, il s'agit de collecteurs en or. On pourrait alors émettre l'hypothèse d'une éventuelle insertion du lithium dans l'or. Ces collecteurs sont couramment utilisés dans notre laboratoire pour les caractérisations électrochimiques des électrodes positives avec du lithium. En configuration

classique, le lithium se retrouve en contact direct avec l'or sans que cela ne pose de problème de tenue en cyclage.

Il est reconnu que le lithium peut s'allier avec l'or pour des températures relativement élevées. Une étude par spectroscopie de désorption à température programmée (TPD) a permis de montrer la formation des composés Au_4Li_{15}, $AuLi_2$ et AuLi au dessus de 600 K [***10***]. Ces composés sont connus et leur stabilité en température en fonction de la proportion de Li est en accord avec le diagramme de phase du système Au-Li [***11***]. Dans un article récent relatifs aux contacts thermiques entre divers éléments (Cu, Ag et Au) et le lithium, il a été démontré que ce dernier pouvait s'allier avec l'or à température ambiante [***12***]. Les alliages formés n'ont pas été caractérisés. Peu de recherches ont été effectuées sur l'insertion électrochimique du lithium dans des couches d'or. Ce matériau présente un coût de revient trop important pour être utilisé en tant que matériau d'insertion dans des accumulateurs Li-ion. Cependant une étude sur le dépôt électrochimique de lithium sur de l'or [***13***] a pu mettre en évidence le phénomène d'insertion de Li dans ces couches. Une voltampérométrie cyclique enregistrée à 20 mV/s sur une électrode en or plongée dans une solution de $LiAsF_6$ (0,1M) + PC (polypropylène carbonate) a permis de déterminer que les phénomènes d'alliage entre Li et Au se produisaient pour des potentiels strictement inférieurs à 200 mV/Li.

Nous avons voulu vérifier si le palier apparaissant à 120 mV/li pouvait être relié à une insertion de lithium dans l'or dans les dispositifs tout solide. Pour cela, nous avons réalisé des voltampérométries à une vitesse de balayage de 50 µV/s sur des empilements Au/ LiPON/ Li. Lors de la décharge initiale, aucun phénomène d'insertion ne se produit aux potentiels supérieurs à 0,15 V/Li (cf. Figure IV-17). Nous avons réalisé un agrandissement des phénomènes se produisant aux faibles potentiels durant le premier cycle effectué entre 0,075 et 1 V/Li. La Figure IV-17-a met en évidence que le courant ne commence à varier qu'à partir de 125 mV/Li et un important pic se forme aux alentours de 70 mV/Li. Au cours de la désinsertion du lithium (charge), une contribution apparaît à un potentiel d'environ 240 mV/Li, certainement causée par le début de désinsertion du Li.



a) Décharge initiale à 75 mV/Li *b) Décharge initiale à 10 mV/Li*

Figure IV-17 : Voltampérogrammes à 50 µV/s d'un empilement Au/ LiPON/ Li (1er cycle)

Une autre voltampérométrie, réalisée à un potentiel de décharge inférieure (10 mV/Li), a montré la mise en court-circuit de l'empilement dès la 1ère charge (cf. Figure IV-17-b). Lors de la décharge, la même contribution apparaît à partir de 120 mV/Li et un deuxième pic se forme en dessous de 40 mV/Li avant que le balayage en potentiel ne s'inverse. Au cours de la désinsertion du lithium, lorsque le potentiel atteint 0,25 V/Li, le courant mesuré se met à fluctuer de façon aberrante, ce que nous expliquons par la dégradation de l'empilement. Comme pour la plupart des éléments formant un alliage avec le lithium, la lithiation de l'or s'accompagne de variations volumiques. A partir des données cristallographiques des phases Li_xAu, nous avons calculé l'ampleur de ces modifications structurales. Il est envisageable qu'une expansion de volume de plus de 260 % ait lieu pour la phase la plus riche en lithium (Li_3Au). Nous pensons que l'empilement n'a pas supporté l'importante dilatation volumique engendrée par la lithiation du collecteur et que le film d'électrolyte s'est fissuré, comme pour les films de germanium non lithiés étudiés au début de ce chapitre.

A partir de ces constatations, nous pouvons affirmer que le palier apparaissant à 120 mV/Li lors de la décharge des microaccumulateurs Au/Ge pré-lithié/LiPON/Li est bien dû à l'insertion du lithium dans le collecteur de courant. Cette dilatation du collecteur, s'ajoutant à celle du germanium, pourrait alors causer la fissuration du LiPON et la destruction de l'accumulateur. Il est également possible que l'insertion du lithium dans l'or modifie l'interface détériorant ainsi l'adhérence entre le collecteur et l'électrode et réduisant la tenue en cyclage de notre accumulateur.

Ces caractérisations confirment que la formation d'alliages or/lithium est préjudiciable vis-à-vis de la tenue en cyclage des dispositifs en configuration classique. Afin de s'affranchir de ce phénomène, il faudrait également limiter le potentiel de décharge des empilements Ge pré-lithié/ LiPON/ Li à des valeurs strictement supérieures à 150 mV/Li. Une autre solution envisageable serait d'utiliser un autre élément pour réaliser les collecteurs de courant sur les wafers de silicium. Cet élément doit s'avérer totalement inactif électrochimiquement vis à vis du lithium et ce, même à très bas potentiel pour prévenir toute lithiation de ce dernier. L'utilisation de collecteur en cuivre ou en inox, par exemple, aurait permis de pousser un peu plus loin les caractérisations électrochimiques de ces empilements tout solide. Mais des raisons techniques ne nous ont pas permis de tester les films minces de germanium sur d'autres types de collecteurs de courant.

III- D. Comportement en régime

Nous avons effectué une étude rapide sur le comportement à différentes densités de courant de la chaîne électrochimique Ge (50 nm d'épaisseur) pré-lithié/LiPON/ Li. Ce test s'effectuant sur une centaine de cycles, nous ne désirions pas que des dégradations morphologiques des différentes couches ne se produisent. Nous avons donc restreint la plage de cyclage étudiée, au détriment de la capacité, afin de limiter au maximum les variations volumiques. Les empilements tout solide ont été testés entre 0,30 et 1 V/Li. Une densité de courant constante de 10 µA/cm^2 a été imposée pendant les trente premiers cycles avant d'être augmentée à 20, 50, 100, 200, 400 et 800 µA/cm^2 tous les 10 cycles. En fin d'essai, une densité de courant de 10 µA/cm^2 a été de nouveau maintenue sur 10 cycles.

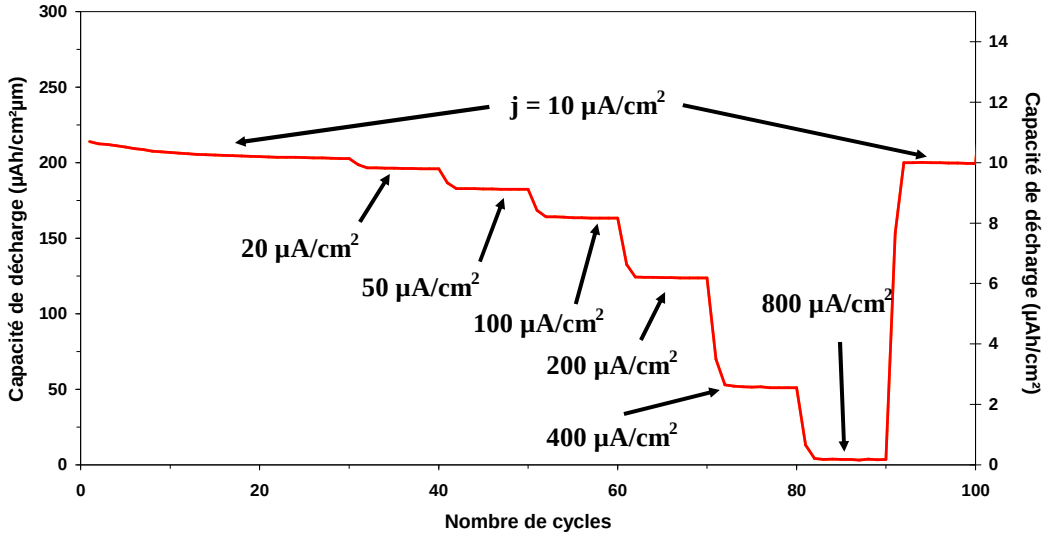


Figure IV-18 : Comportement en régime d'un microaccumulateur : Ge (50nm d'épaisseur) pré-lithié/ LiPON/ Li entre 0,3 et 1 V/Li

La Figure IV-18 représente l'évolution de la capacité d'un film mince de germanium en fonction de la densité de courant imposée au système tout solide. Au cours des trente premiers cycles sous densité constante, la capacité de décharge décroît légèrement. Elle passe d'une valeur initiale de 210 µAh/cm².µm (≈ 1,1 at. Li/ at. Ge) à 200 µAh/cm².µm sous une densité de courant constante. Ce phénomène traduit une insertion irréversible de lithium au sein de l'électrode. Nous attribuons cette irréversibilité à une désinsertion non complète du lithium de l'électrode en fin de charge. Nous supposons qu'une proportion de plus en plus importante de phase(s) lithiée(s) demeure dans l'électrode au cours des 1ers cycles. La perte de matière ne semble pas être responsable de cette diminution de capacité sur ces trente premiers cycles. En effet, lors des tests en électrolyte liquide, la perte de matière active ne se produit qu'après plus

d'une centaine de cycles pour les films dopés N et qui plus est sur une fenêtre de cyclage plus importante, augmentant les expansions volumiques de l'électrode.

Lorsque la densité de courant passe de 10 à 20 µA/cm², la perte de capacité est quasiment négligeable (≈ 2%). Au cours des augmentations d'intensité suivantes, les performances ont tendance à diminuer de manière plus marquée. Cela correspond à des pertes respectives de capacité de 10, 20, 40, 75 et 90 % pour les densités de 50, 100, 200, 400 et 800 µA/cm^2. En comparaison avec les mêmes films en électrolyte liquide, on obtient une perte de 15 % en liquide contre 75 % en tout solide sous 400 µA/cm^2. Il apparaît une importante différence de comportement entre les deux chaînes électrochimiques étudiées. Il est possible d'exposer plusieurs raisons à cela :

- La conductivité ionique du LiPON (≈ 10^{-6} S.cm^{-1}) est inférieure de plus de trois ordres de grandeur à celle d'un électrolyte liquide (≈ 10^{-3} S.cm^{-1}). Néanmoins, de bonnes performances ont pu être atteintes à fortes densités de courant (jusqu'à 3 mA/cm²) sur des couches minces de TiOS. Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Composants Hybrides en empilement tout solide avec du lithium métal. Il semblerait donc que la cause d'un tel comportement à fort régime ne soit pas uniquement due à la faible conductivité ionique de l'électrolyte.
- La résistance interfaciale entre l'électrode et le LiPON peut influencer la cinétique d'insertion du lithium dans le matériau [***14***]. Si l'interface n'est pas parfaitement propre, cela peut augmenter la résistance de transfert de charge, d'où une chute ohmique plus importante pour les régimes de cyclage élevés.
- La longueur du parcours de diffusion des ions lithium dans l'électrode peut également jouer un rôle. Comme nous l'avons montré en électrolyte liquide, l'augmentation de la densité de courant engendre un broyage électrochimique du film et augmente la porosité du film. L'électrolyte liquide, et donc les ions Li^+, ont accès facilement à la matière active. En tout solide, le LiPON ne peut pas se propager dans les fissures de l'électrode par exemple. Le lithium devra donc diffuser sur une distance plus importante pour lithier entièrement le film. Ainsi, aux régimes de cyclage élevés, une plus grande longueur de diffusion du lithium ne permettra pas à ce dernier de s'insérer dans l'intégralité du germanium, causant une perte de capacité importante.

Après 90 cycles, le retour à une densité de 10 µA/cm² permet de retrouver une capacité de décharge identique à celle mesurée après trente cycles (200 µAh/cm².µm). Dans ces conditions de cyclage, il est possible de dire que les forts régimes ne détériorent pas de manière significative le matériau d'électrode. Nous pensons que les diminutions de capacité sont principalement liées à des problèmes de cinétiques et de longueur de parcours de diffusion.

La perte de capacité en fonction du régime pour un film de germanium testé en électrolyte solide est supérieure à celle mesurée en électrolyte liquide. En comparant nos valeurs à celles obtenues avec des films de V_2O_5 testés avec le même électrolyte solide, on s'aperçoit que cette diminution de capacité reste acceptable. Un empilement V_2O_5 (1µm)/LiPON/Li a été cyclé sous différentes densités de courant entre 3,8 et 2,15 V/Li [*7*]. Les capacités obtenues pour des densités de courant de 10 puis de 100 µA/cm² sont respectivement de 50 et de 20 µAh/cm², correspondant à une réduction de 60 % des performances. Pour une variation de densité de courant similaire, le système Ge (pré-lithié)/LiPON/Li ne perd que 20 % en passant d'une capacité de 200 à 165 µAh/cm².µm. Un tel comportement n'a donc rien de rédhibitoire pour une électrode négative dont l'objectif est d'être intégrée dans un microaccumulateur sans lithium métallique. En effet, l'électrode négative sera associée avec une électrode positive qui présentera également des limitations en fonction du régime de cyclage. Le facteur limitant proviendra de l'électrode dont les performances sont les plus basses, qu'il s'agisse de capacité ou de cyclabilité. Il devient alors nécessaire d'équilibrer les performances d'un système en jouant sur les propriétés des différentes couches (nature du matériau, épaisseur, etc.).

En reprenant les travaux relatifs au pentoxyde de vanadium comme électrode positive, un film de 1 µm d'épaisseur présente une capacité de décharge stable de 50 µAh/cm², équivalente aux performances des films de germanium lithiés d'épaisseur initiale de 60 nm en tout solide. Ainsi, l'élaboration d'un dispositif du type V_2O_5 (1 µm)/LiPON/Ge (60 nm) pré-lithié permettrait d'atteindre les objectifs initialement fixés au début de ce chapitre. De plus, l'utilisation du germanium comme électrode négative présente un certain nombre d'avantages :

- Le remplacement du lithium, dont la forte réactivité et la faible température de fusion interdit la réalisation d'empilements pour des applications sur circuit intégré (ex : passage en Solder Reflow).
- Avec ce type de configuration inversée, les problèmes de cyclabilité liés aux variations volumiques du germanium seraient réduits significativement.
- La faible rugosité de surface de l'électrode en germanium pré-lithiée (par rapport au lithium déposé par évaporation) faciliterait la réalisation d'une encapsulation en couche mince du dispositif final qui demeure problématique à l'heure actuelle.

Certes, l'optimisation d'un tel empilement nécessiterait une étude plus approfondie qui n'a pu être effectuée faute de temps. Cependant ce travail préliminaire a pu démontrer la faisabilité et les bonnes performances d'un microaccumulateur avec une électrode négative en germanium, ce qui n'a jamais été retranscrit dans la littérature jusqu'à présent.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré qu'il était possible d'élaborer des couches minces de germanium en vue d'une utilisation comme électrode négative dans des microaccumulateurs. Les performances de ces films sont très prometteuses dans les systèmes tout solide. Certes, il existe un problème lié aux expansions volumiques importantes du matériau lors du cyclage, mais la pré-lithiation des électrodes permet de contourner cette difficulté causée par la configuration de l'empilement (Ge placé sous l'électrolyte solide). Cette technique permet de minimiser les gradients de contraintes imposés au LiPON et d'améliorer grandement la durée de vie des accumulateurs.

Il a été possible d'atteindre des capacités de décharge équivalentes à celle obtenues en électrolyte liquide. De plus, nous avons obtenu une capacité réversible de 830 µAh/cm².µm (≈ 1550 mAh/g), très proche de la capacité maximale du germanium cristallisé (1600 mAh/g). Pour des électrodes pré-lithiées de 60 nm d'épaisseur, il a été possible de maintenir cette capacité sur une quarantaine de cycles.

Nous attribuons l'origine des mises en court circuit des microaccumulateurs aux expansions volumiques qui restent inévitables. En effet, nous pensons que le manque de cyclabilité est majoritairement causé par l'insertion du lithium dans les collecteurs de courant en or. Nous avons montré qu'en dessous de 120 mV/Li, le lithium pouvait s'allier avec l'or et engendrer d'importantes variations volumiques, détruisant ainsi la structure de l'empilement. La tenue en cyclage pourrait être grandement améliorée en utilisant des collecteurs de courant électrochimiquement inactifs vis à vis du lithium aux faibles potentiels (ex : inox, etc.). La modification de la nature des collecteurs peut également jouer sur l'adhérence entre ces derniers et l'électrode comme nous avons pu le constater au cours du chapitre III. L'affinité chimique entre le germanium et l'or ($\Delta H_{Ge\text{-}Au}$ = -1100 cal./g.at.), caractérisée par l'enthalpie de mélange équimolaire, est quasiment identique à celle entre le germanium et le cuivre ($\Delta H_{Ge\text{-}Cu}$ = -1200 cal./g.at.) [***15***]. Il n'est pas exclu de supposer que des liaisons plus fortes entre l'électrode en germanium et un collecteur en acier inoxydable puissent participer à améliorer la cyclabilité des microaccumulateurs comme pour les films testés en électrolyte liquide,

La durée de vie des microaccumulateurs peut également être améliorée en modifiant la configuration des couches et en déposant l'électrode de germanium sur le sommet de l'empilement. Ainsi les contraintes liées aux variations de volume ne seront pas transmises à l'empilement mais pourront être compensées par la couche d'encapsulation. Nous avons testé cette configuration en déposant le lithium en premier, mais la forte rugosité de ce dernier ne permettait pas de réaliser des empilements fonctionnels. Afin de s'affranchir de ces problèmes

de planéité, il est possible d'envisager l'association entre une électrode positive déposée sur les collecteurs de courant du substrat et une électrode négative en germanium. Le matériau d'électrode employé devra être choisi de manière à ce que ces performances s'équilibrent avec celles des films de germanium pré-lithié.

Cette étude a montré qu'il était possible d'utiliser des électrodes de germanium en conservant de bonnes performances électrochimiques ainsi qu'un comportement en régime acceptable. Le choix du germanium comme matériau alternatif au lithium présente un grand nombre d'avantages et son emploi en empilement tout solide est relaté pour la première fois dans le cadre de ce travail. Outre le gain en cyclabilité apporté, les électrodes en germanium pré-lithié témoignent de la possibilité d'élaborer des microaccumulateurs sans lithium métal avec la plupart des matériaux d'électrode positive (lithiée ou non). Les différentes étapes nécessaires à leur réalisation sont effectuées par des procédés de dépôt sous vide à faible température (< 200°C). Ainsi, de telles sources d'énergie sont tout à fait compatibles avec les contraintes imposées par une application « Above IC ».

Bibliographie du chapitre IV

[*1*] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, **Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries,** J. Power Source 43-44, p. 103 (1993)

[*2*] J.B. Bates, N.J. Dudney, **Method of making an electrolyte for an electrochemical cell**, United State Patent US5512147 (1996)

[*3*] B. Wang, B.S. Kwak, B.C. Sales, J.B. Bates, **Ionic conductivities and structure of lithium phosphorus oxynitride glasses**, J. Non Cryst. Solids 183, p. 297 (1995).

[*4*] N.S. Roh, S.D. Lee, H.S. Kwon, **Effects of deposition condition on the ionic conductivity an structure of amorphous lithium phosphorous oxynitride thin film**, Scripta Mater. 42, p.43 (2000)

[*5*] C.H. Choi, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Kim, Y.S. Yoon, Y.S. Tak, **Radio-Frequency Magnetron Sputtering Power Effect on the Ionic Conductivities of Lipon Films**, Electrochem. Solid State Lett. 5, p. A14 (2002)

[*6*] S. Roche, R. Salot, F. Sanchette, **Réalisation d'une micro batterie au lithium**, Rapport technique interne CEA (2003)

[*7*] C. Navone, **Elaboration et étude des propriétés électrochimiques des couches minces de pentoxyde de vanadium pour électrode positive de micro-accumulateur au lithium tout solide**, Thèse, Paris XII (2005)

[*8*] R. Salot, B. Laforge, H. Boucher, **Method of producing a lithium-bearing electrode, electrode thus produced and uses thereof**, Worldwide Patent WO02006021718 (2006)

[*9*] M.H. Lindic, **Etude des mécanismes d'insertion du lithium dans les couches minces amorphes d'oxysulfures de titane pour une utilisation dans les microbatteries au lithium**, Thèse, Bordeaux (2003)

[*10*] H. J. Jänsch, C. Polenz, C. Bromberger, M. Detje, H. D. Ebinger, B. Polivka, W. Preyß, R. Veith, D. Fick, **The interaction of CO and Li at a Ru(0 0 1) surface—a thermal desorption study,** Surf. Sc. 495, p.120 (2001)

[*11*] A.D. Pelton, **Bull. Alloy Phase Diagram 7**, p. 228 (1986)

[*12*] J. Tuoriniemi, K. Juntunen, J. Uusvuori, **Thermal contact to lithium metal**, Physica B 329-33, p.1294 (2003)

[*13*] Y. Mo, Y. Gofer, E. Hwang, Z. Wang, D.A. Scherson, **Simultaneous microgravimetric and optical reflectivity studies of lithium underpotential deposition on Au(111) from propylene carbonate electrolytes**, J. Electroanal. Chem. 409, p. 87 (1996)

[*14*] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, **Reduction of charge transfer resistance at the lithium phosphorus oxynitride/lithium cobalt oxide interface by thermal treatment**, J. Power Sources 146, p.745 (2005)

[*15*] B. Predel, D.W. Stein, **Thermodynamische Analyse der binären Systeme des Germaniums mit Kupfer, Silber und Gold**, Z. Naturfosch. 26, p.722 (1971)

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons développé un procédé de dépôt de films minces de germanium peu cristallisé par pulvérisation cathodique magnétron, utilisables en tant qu'électrode négative pour des accumulateurs Li-ion.

Parmi les différents paramètres de dépôts, seule la pression de travail modifie notablement la morphologie et certaines propriétés des couches de germanium. Les films élaborés à des pressions inférieures à 0,3 Pa d'argon présentent une densité importante avec des faciès de rupture parfaitement lisses et un fort état de contrainte en compression. Les films de germanium déposés sous une pression 2 Pa présentent une morphologie colonnaire et très peu de contraintes résiduelles. En revanche, ni la pression d'argon dans l'enceinte ni les autres paramètres de dépôt ne permettent de modifier l'état cristallin des films ; seul est présent un ordre à courte distance.

Le germanium, qu'il soit dopé N ou P, présente des concentrations en éléments dopants parfaitement homogènes sur toute l'épaisseur de la couche et leurs teneurs sont élevées ($\approx 10^{19}$ at./cm^3). Cependant, leur faible cristallinité et l'absence de recuit d'activation des dopants ne leur permettent pas d'atteindre des valeurs de conductivité électronique importantes.

Ces différentes caractéristiques physico-chimiques ont ensuite été mises en relation avec les propriétés électrochimiques en électrolyte liquide des électrodes de germanium en couche mince. Cette étude a permis de mette en évidence l'influence primordiale sur la tenue en cyclage de certaines spécificités des électrodes, comme leur épaisseur ou le taux de dopage, mais également de facteurs extérieurs au film comme la nature ou la rugosité du substrat. Les meilleures performances ont été obtenues avec des électrodes denses de germanium dopé N pour des épaisseurs inférieures ou égale à 200 nm. Une capacité de décharge réversible d'environ 800 µAh.cm²/µm (≈ 1500 mAh/g) a pu être maintenue sur plus de 200 cycles sous 10 µA/cm², avec moins de 5 % de perte. Cette cyclabilité est plus qu'acceptable pour un élément présentant d'aussi importantes variations volumiques causées par les insertions et désinsertions successives du lithium.

Les films dopés présentent également un bon comportement quand ils sont cyclés sous des régimes plus élevés. Leur perte de capacité n'excède pas 30 à 50 % (selon le type de dopage) sous une densité de courant de 1600 mA/cm². Cette intensité correspond à un régime de cyclage supérieur à 50 C pour les films les plus minces (50 nm d'épaisseur). Le coefficient de diffusion du lithium dans le germanium a été estimé entre 1.10^{-10} et 5.10^{-12} cm²/s et semblerait dépendre du taux de lithiation de l'électrode.

Des méthodes d'analyse par diffraction des rayons X des électrodes au cours du cyclage ont été conduites sur les films minces quasiment amorphes et sur du germanium cristallisé. Il a été montré que certaines phases Li_xGe demeuraient présentes dans les électrodes même après délithiation (charge). En recoupant les informations obtenues lors de l'étude DRX *in situ* avec les données électrochimiques, il serait éventuellement possible qu'une recristallisation de la phase $Li_{15}Ge_4$ puisse avoir lieu au cours de la désinsertion du lithium.

Les différentes étapes menant à la décohésion de l'éléctrode et engendrant une perte de cyclabilité de l'accumulateur ont pu être différenciées. A partir de ces observations, diverses solutions ont pu être mises en application, comme par exemple en travaillant sur la rugosité et la nature du substrat-collecteur de courant. Ceci permet d'améliorer l'accroche entre l'électrode et le substrat et de retarder le décollement du film du collecteur de courant à long terme. Des propositions, portant sur l'électrode en elle-même, ont aussi été testées en ajoutant un élément ductile à la matrice de germanium ou en jouant sur la structure du film en élaborant des multicouches à base de germanium et un élément inactif électrochimiquement. Ces deux dernières solutions permettent de compenser les variations volumiques et minimisent le broyage électrochimique conduisant à une détérioration de l'électrode.

Ces différentes solutions ont été étudiées séparément les unes des autres mais il n'est pas exclu de pouvoir les combiner afin de prolonger la durée de vie des dispositifs. Il serait possible d'envisager de déposer une électrode à base de germanium sur des collecteurs en acier inoxydable après une optimisation de sa composition (ajout d'éléments ductiles), le tout couplé à une structure multicouche de l'électrode négative.

Finalement, nous avons montré la faisabilité d'une intégration des films de germanium dans un microaccumulateur tout solide comme matériau d'électrode négative. L'utilisation de ce matériau alternatif au lithium dans des microsources d'énergie en couche mince est rapportée pour la première fois dans la littérature au cours de ce travail. Le problème inévitable des matériaux formant un alliage avec le lithium est leur forte expansion volumique au cours du cyclage. Néanmoins, la pré-lithiation du germanium permet de limiter le gradient de contrainte subi par le reste de l'empilement. Ainsi, en configuration tout solide, il a été possible d'atteindre des capacités de décharge équivalentes à celles des films testés en électrolyte liquide. Une capacité de plus de 800 $\mu Ah.cm^2/\mu m$ a pu être conservée sur une quarantaine de cycles par une électrode de germanium pré-lithié de 60 nm d'épaisseur à un taux d'environ 3 at. Li/ at. Ge. La tenue en cyclage des empilements tout solide est bien inférieure à celle des films en électrolyte liquide mais plusieurs propositions ont été envisagées afin de l'améliorer.

Une première étape pour accroître la cyclabilité des films en germanium en tout solide était la résolution des problèmes relatifs à la configuration de l'empilement et aux collecteurs de courant. En effet, le passage d'une configuration classique à une configuration inversée (Ge déposé en dernier) permettrait au système final d'accommoder plus facilement les

variations volumiques. De même, la modification de la nature des collecteurs de courant et une optimisation de leur rugosité contribueraient à améliorer la durée de vie des empilements. Dans un second temps, il serait envisageable de s'orienter vers des solutions destinées à l'électrode à proprement parler. Il serait intéressant de combiner certaines des méthodes développées au cours de l'étude en électrolyte liquide pour maintenir la cohésion des électrodes de microaccumulateurs sur un nombre de cycles plus important. Les voies qui nous semblent les plus encourageantes et les plus facilement transférables aux empilements tout solide sont :

- la limitation de la plage de cyclage (principalement aux faibles potentiels) couplée avec une optimisation de l'épaisseur de matière active afin de conserver une capacité équivalente et stable sur un grand nombre de cycles,
- l'adjonction d'une faible teneur en éléments ductiles au germanium. Cela permet de conserver un contact électrique entre les particules malgré le broyage électrochimique. Comme nous l'avons vu, l'argent forme un alliage avec le lithium et un taux trop élevé engendre l'effet inverse de celui escompté. Ainsi, le choix d'un matériau ductile ne présentant pas de modification volumique lors du cyclage pourrait s'avérer plus approprié pour augmenter la cyclabilité.
- l'utilisation de multicouches permet de conserver l'intégrité des électrodes. L'insertion de fines couches d'un élément électrochimiquement inactif (Fe, Mo, etc.) engendre un effet tampon sur les changements de volume des phases Li_xGe et maintient un bon contact entre les particules durant le processus d'insertion et de désinsertion du lithium.

Grâce à la pré-lithiation des électrodes de germanium par évaporation thermique, cette étude a non seulement permis d'améliorer la tenue en cyclage des empilements tout solide en configuration classique, mais autorise également leur utilisation comme source de lithium. Ainsi, il devient possible de réaliser des microaccumulateurs sans lithium métal avec l'ensemble des matériaux d'électrode positive qu'ils soient lithiés ou non. La synthèse des électrodes lithiées se faisant par des procédés basse température, ces dépôts sont tout à fait compatibles avec les techniques Above IC.

Annexe

Annexe : Résolution de l'équation de Fick pour la méthode GITT

En se basant sur la relation de Fick pour décrire le coefficient de diffusion chimique de Li^+ ($\tilde{D}$), on peut écrire l'équation différentielle suivante :

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

où x : épaisseur de la couche de solide

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

Les conditions aux limites sont les suivantes :

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

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

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

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

z_i : nombre de charge de l'espèce i

q : charge élémentaire

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

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

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

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

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

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

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

$$dC_i = \frac{N_A}{V_M}d\delta \quad (4)$$

où N_A : nombre d'Avogadro

V_M : volume molaire du composé

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

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

Donc, en sortant D,

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

Si I est suffisamment petit et t suffisamment court, on obtient :

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi}\left(\frac{m_B V_M}{M_B S}\right)^2 \left[\frac{\Delta E_s}{\tau\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}}\right)}\right]^2 \tag{7}$$

Qui peut également s'écrire,

$$D_{Li} = \frac{4L^2}{\pi}\left(\frac{\Delta E_s}{\tau(dE_\tau / d\sqrt{t})}\right)^2 = \frac{4L^2}{\pi\tau}\left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t}\right)^2 \tag{8}$$

où D_{Li} : coefficient de diffusion de Li+ dans le matériau d'électrode (cm^2/s)

L : parcours moyen des ions lithium dans le matériau (cm)

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

ΔE_s : variation de potentiel après relaxation lors d'un seul saut GITT (V)

ΔE_t : variation de potentiel totale (hors chute ohmique) après un saut GITT (V)

Résumé :

Parmi les différentes sources d'énergie, les microaccumulateurs tout solide au lithium sont de bons candidats pour l'alimentation de systèmes miniaturisés. Afin d'outrepasser les limitations actuelles de ces microsources, les films minces de germanium sont prometteurs comme matériau d'électrode négative de par leurs meilleures stabilités chimique et thermique, comparées à celles du lithium métal. Ce travail de thèse a consisté à développer et à optimiser le procédé de synthèse par pulvérisation cathodique magnétron d'électrodes de germanium en couches minces, dont les propriétés physiques ont été mises en relation avec les performances électrochimiques. L'analyse du comportement électrochimique en régime et sur la tenue en cyclage a mis en évidence l'influence de la morphologie et du dopage des films de germanium. Malgré d'importantes variations volumiques de l'électrode, une étude a permis de montrer la faisabilité d'une intégration de ces couches minces dans des microaccumulateurs tout solide Ge pré-lithié/ LiPON/ Li par des procédés basse température (compatibles Above IC). Avec ce type d'empilement, une capacité spécifique élevée de 50 µAh/cm² (≈ 800 µAh/cm².µm) a été maintenue sur une quarantaine de cycles sous 10 µA/cm². Diverses propositions ont été envisagées afin d'accroître la cyclabilité de ces dispositifs et de permettre la réalisation de microaccumulateurs Li-ion pour des applications en microélectronique.

Mots clefs :

Microaccumulateurs tout solide, pulvérisation cathodique, germanium, Li-ion, couches minces

Abstract:

Among the different energy sources, all solid state lithium microbatteries are the most promising candidates for the alimentation of miniaturised systems. In the aim of overcoming the current limitations of these micro power sources, germanium thin films prove to be a promising material as a negative electrode, due to their better chemical and thermal stability in comparison with metallic lithium. This PhD work was devoted to the development of germanium electrode coatings and the optimisation of their synthesis by magnetron sputtering. Their physical properties have been correlated to their electrochemical performances. The influence of the morphology and doping of the films on their electrochemical behaviour at different current densities and on the cyclability was established. Despite huge volumic variations of the electrode, this study showed the feasibility of integrating these films in Ge lithiated/ LiPON /Li microbatteries deposited by low temperature processes (Above IC compatibility). With this stack configuration, a stable specific capacity of 50 µAh/cm² (≈ 800 µAh/cm².µm) has been maintained during forty cycles. Different solutions have been suggested to improve the cyclability of all solid state microbatteries and the techniques used for directly depositing them on the electronic microcomponents.

Key words:

All solid state microbatteries, sputtering, germanium, Li-ion, thin films