

N° d'ordre : 3127

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR **Anass BENAYAD**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : **PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE**

.....
**Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) de
matériaux potentiels d'électrode positive pour microaccumulateurs au lithium**
.....

Soutenue le : 14 décembre 2005

Après avis de :

M.	T. BROUSSE	Professeur (LGMA – Polytech'Nantes)	Rapporteurs
M.	A. ETCHEBERRY	Directeur de Recherche CNRS (IREM-Versailles)	

Devant la Commission d'examen formée de :

M.	C. DELMAS	Directeur de Recherche CNRS	Président
M.	T. BROUSSE	Professeur	Rapporteurs
M.	A. ETCHEBERRY	Directeur de Recherche CNRS	
Mme	D. GONBEAU	Directeur de Recherche CNRS	Examineurs
M	A. LEVASSEUR	Professeur	
M.	P. MARCUS	Directeur de recherche CNRS	
M.	H. MARTINEZ	Maître de conférences	Invités
Mlle	B. PECQUENARD	Maître de conférences	

A mes parents,

A mes grands parents,

A Nabil et Younès

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le groupe « Ionique du Solide », interface entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, et le Laboratoire de Chimie Théorique et Physico-Chimie Moléculaire (UMR5624) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Je tiens en premier lieu à adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Alain Levasseur, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, pour la confiance qu'il m'a accordée pour mener à bien ce travail de recherche, pour sa disponibilité et pour les nombreuses discussions scientifiques et administratives que nous avons eues. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Danielle Gonbeau, Directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour avoir dirigé cette thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir fait profiter de ses connaissances et compétences scientifiques, pour ses nombreux conseils, sa disponibilité malgré ses obligations administratives. Je la remercie vivement pour son enthousiasme permanent et pour ses qualités humaines que j'ai pu apprécier lors de nombreuses conversations et qui nous ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je remercie Monsieur Claude Delmas - Directeur de Recherche CNRS - pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Thierry Brousse – Professeur (LGMA Polytech'Nantes) - et Arnaud Etcheberry - Directeur de Recherche CNRS (IREM-Versailles) - pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie également Monsieur Philippe Marcus - Directeur de Recherche CNRS - d'avoir accepté de juger ce travail en consacrant une partie de son temps et pour sa participation à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Hervé Martinez – Maître de Conférences à l’Université de Pau – pour m’avoir soutenu tout au long de ces trois années, mais aussi pour sa disponibilité et ses qualités humaines.

Mes sincères remerciements vont également à Mademoiselle Brigitte Pecquenard - Maître de Conférences à l’Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux - avec qui ce fut un plaisir de collaborer tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie Astrid Gies pour avoir collaboré étroitement à ce travail et pour avoir fait preuve de patience et de rigueur pour l’élaboration des couches minces analysées dans ce travail. Je tiens à la remercier pour sa sympathie et pour tous les moments que nous avons partagés au cours de cette thèse.

Je ne saurais pas oublier Marie-Hélène Lindic pour les travaux menés sur les couches minces oxysulfurées, pour la qualité de son travail et ses qualités humaines.

Je remercie Monsieur Claude Guimon et Marie-Françoise ; je retiens de tous deux leur sympathie, leur disponibilité, leurs conseils et nos conversations. Je remercie également l’ensemble des membres du LCTPCM.

Merci à tous ceux que j’ai côtoyés au quotidien pour l’ambiance agréable qui a toujours régné dans le laboratoire et a contribué au bon déroulement de ces années de recherche. Je remercie JC pour ses qualités humaines et son sens de l’organisation au labo et sur un terrain de foot, puis Rémi pour ses jeux de mots ! et son sens de l’orientation ! Je ne saurais oublier de remercier, pour leur formidable esprit d’entraide et de camaraderie, les jeune’s du labo : Laurent le grand spécialiste de la chimie des solutions alcoolisées, Stéphane Leroy... roi de la recherche bibliographique ! Christophe et sa principale qualité... Naoual pour son soutien, Dom pour sa sympathie, Abdelwahed (l’Ami) le roi de la RMN, Jean-Bernard le spécialiste du KRATOS, mes nouveaux collègues Abdelkarim, Stéphane Verdier, Loubna, Laurence, et sans oublier Yann, Julien, Steeve, les Virginies, Mai et tout les thésards du LCTPCM, du LRMP et du Groupe Ionique du Solide.

Je tiens à remercier mes amis d'ailleurs « Larbi, Zouhair, Fouad, Younes, Hamada... » et de Pau « Majid, Tarik... » pour les supers moments partagés et d'avoir toujours été présents pour nous.

Merci à toute ma famille qui m'a soutenu au quotidien, à mon père pour la confiance qu'il m'a toujours accordée, à ma mère pour son éternelle affection et amitié, à Nabil, Younès et Didou pour notre solide attachement.

Je remercie vivement, le Conseil Régional d'Aquitaine dont le soutien financier m'a permis de mener à bien ce travail.

INTRODUCTION GENERALE.....3

Chapitre I

Généralités et bibliographie

I. Généralités sur les batteries.....9

 I.1. Principe de fonctionnement des batteries au lithium.....9

 I.2. Grandeurs caractéristiques d'une batterie.....11

 I.3. Les matériaux d'électrode et les électrolytes.....12

 I.3.1. Matériaux d'électrode négative.....13

 I.3.2. Matériaux d'électrode positive.....14

 I.3.3. Les électrolytes.....15

 I.4. Microbatteries au lithium.....16

II. Le pentoxyde de vanadium en tant que matériau cathodique.....18

 II.1. Structure cristalline de V_2O_518

 II.2. Etude des différentes phases $Li_xV_2O_5$20

III. V_2O_5 en couches minces.....29

IV. Conclusion.....33

Références bibliographiques

Chapitre II

Oxydes de vanadium, composés de référence et V_2O_5 massif

I. Introduction.....41

II. Quelques notions essentielles.....41

 • Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X.....41

 • Calculs quantiques en méthode FP-LAPW.....44

III. Composés de référence V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et Vanadium métal.....45

 III.1. Structures cristallographiques.....45

 III.2. Analyses par XPS.....48

 III.2.1. Pics de cœur.....48

III.2.2. Analyse des bandes de valence.....	50
IV. Etude de l'intercalation du lithium dans V₂O₅ massif.....	54
IV.1. Analyse par XPS du processus redox au cours du.....	54
premier cycle d'une batterie Li/V ₂ O ₅	
IV.2. Structures électroniques des composés Li _x V ₂ O ₅	58
V. Conclusion.....	66

Références bibliographiques

Chapitre III

Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) des couches minces à base de V₂O₅

I. Introduction.....	71
II. Couches minces à base de V₂O₅ – influence de la pression partielle en oxygène.....	72
II.1. Elaboration.....	72
II.2. Caractérisations physico-chimiques des couches.....	74
minces à base de V ₂ O ₅ (p _{totale} = 1 Pa, p (O ₂) variable)	
• Analyses structurales.....	74
• Morphologie.....	76
• Etude par XPS des caractéristiques électroniques.....	77
II.3. Propriétés électrochimiques des couches minces à.....	79
base de V ₂ O ₅ (p _{totale} = 1 Pa, p (O ₂) variable)	
II.4. Analyses par XPS de couches minces à base de V ₂ O ₅ cyclées (p _{totale} = 1 Pa,.....	84
p (O ₂) variable) - Etude du processus redox au cours du premier cycle	
II.4.1. Couche mince cristallisée.....	84
II.4.2. Couche mince amorphe.....	87
II.4.3. Comparaison surface / cœur du matériau dans les couches minces.....	89
Confrontation avec V ₂ O ₅ massif	
II.5. Analyse par XPS de couches minces à base de V ₂ O ₅ cyclées (p _{totale} = 1 Pa,.....	92
p (O ₂) variable) – Evolution du processus redox au cours du cyclage	

III. Couches minces à base de V₂O₅ – Influence de la pression totale	94
III.1. Etude structurale et morphologique.....	94
III.2. Propriétés électrochimiques des couches minces à base de V ₂ O ₅	97
élaborées sous différentes pressions totales	
III.3. Analyses par XPS de couches minces à base de V ₂ O ₅ cyclées.....	98
(p _{totale} = 0,5 Pa, 2,5 Pa)	
III.3.1. Couches minces déposées sans oxygène (p (O ₂) = 0%).....	98
III.3.2. Couches minces déposées en présence d’oxygène (p (O ₂) = 14%).....	101
IV. Couches minces à base de V₂O₅ – Influence du dopage à l’argent	104
IV.1. Caractéristiques physico-chimiques des couches minces dopées.....	106
IV.1.1. Structure et morphologie.....	107
IV.1.2. Etude par XPS des caractéristiques électroniques.....	110
IV.1.3. conductivité électronique.....	113
IV.2. Propriétés électrochimiques.....	114
IV.3. Analyse par XPS de couches minces dopées à l’argent.....	117
(Ag _{0,26} V ₂ O ₅ et Ag _{0,32} V ₂ O ₅)	
• Couches minces déposées sous une pression partielle de 14%.....	117
• Couches minces déposées sous une pression partielle de 0%.....	120
V. Conclusion	123

Références bibliographiques

Chapitre IV

Etude des couches interfaciales électrode (couches minces V₂O₅) /électrolyte

I. Introduction	131
II. Synthèse bibliographique	132
II.1. Anodes en lithium.....	132
II.2. Anodes en matériau carboné.....	133
II.3. Interface cathode/électrolyte.....	137
II.4. Conclusion.....	139

III. Etude de l'interface cathode/électrolyte liquide – (cathode : couche mince de V₂O₅ élaborée sous une pression totale de 1 Pa)	140
III.1. Etude au premier cycle	140
• <i>Couche mince amorphe</i>	144
• <i>Couche mince cristallisée</i>	148
III.2. Etude au cours du cyclage : 10 ^{ème} et 30 ^{ème} cycles	152
IV. Couches minces déposées sous différentes pression totale (0,5 et 2,5 Pa), influence de la morphologie	153
IV.1. Couches minces cristallisées	153
IV.2. Couches minces amorphes	156
IV.3. Conclusion	157
V. Etude de l'interface cathode (V₂O₅ massif)/électrolyte	158
V.1. Analyse des pics V2p et O1s	158
V.2. Analyse du pic de cœur C1s	160
VI. Conclusion	162

Références bibliographiques

CONCLUSION GENERALE	169
Annexe I : La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS ou ESCA)	175
Annexe II : La méthode FP-LAPW (Full Potential Augmented Wave)	199
Annexe III : La Pulvérisation cathodique	213

Introduction générale

Le développement récent et spectaculaire du marché des appareils portables (téléphones mobiles, micro-ordinateurs, caméras vidéo...) ainsi que les perspectives de nouveaux besoins dans le domaine des transports (véhicules électriques ou hybrides) ont provoqué une intensification de la recherche dans le domaine des accumulateurs.

La demande en systèmes toujours plus performants et plus fiables ne cesse de croître depuis plusieurs années et concerne également la miniaturisation de ces systèmes.

Dans ce contexte, aux enjeux économiques importants, les microaccumulateurs au lithium ont suscité de nombreux travaux axés sur la recherche de nouveaux matériaux d'électrode et de modes de conditionnement spécifiques.

Parallèlement, différentes approches ont été mises en œuvre (DRX in situ, RMN, XAS, Mössbauer, XPS...), afin de mieux comprendre les évolutions des matériaux d'électrode cyclés, et de les corréler au comportement électrochimique des batteries.

C'est dans ce cadre général que s'inscrit ce travail de thèse, développé sur la base d'une collaboration étroite entre le Groupe Ionique du Solide (ICMCB-ENSCP) de Bordeaux et le LCTPCM (UMR 5624-IPREM) de Pau. Il est axé sur l'étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) de couches minces, élaborées par pulvérisation cathodique radio-fréquence et utilisables comme électrode positive dans des microaccumulateurs au lithium.

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X renseigne de façon privilégiée sur la structure électronique et la structure chimique (ordre à courte portée) de matériaux. Elle est à ce titre bien adaptée pour l'analyse des mécanismes redox mis en jeu lors du cyclage et permet l'étude tant de systèmes cristallisés que de phases amorphes.

Un de ses atouts est la possibilité de suivre les évolutions à la fois des espèces cationiques et anioniques, en disposant de sondes complémentaires à vision locale (pics de cœur) et plus globale avec visualisation expérimentale (bandes de valence) des DOS (Density of States).

Ces potentialités sont illustrées dans le cadre de travaux communs menés sur des films oxysulfurés MO_yS_z bruts et cyclés.

C'est ainsi que l'étude par XPS de couches minces MoO_yS_z , WO_yS_z et TiO_yS_z a mis en évidence des points communs : coexistence de différents environnements (sulfurés, oxygénés, oxygène/soufre) et degrés d'oxydation des éléments métalliques – présence conjointe d'ions " S^{2-} " et " S_2^{2-} ", mais également des différences. En effet, dans le cas du titane, une proportion importante des environnements mixtes (oxygène/soufre) et/ou d'ions (S_2^{2-}) a été observée, données interprétées sur la base des caractéristiques électroniques différenciées des métaux de transition (Ti : d^4 ; Mo, W : d^6).

Des études approfondies avec analyses systématiques à différents stades des cycles décharge-charge ont également permis de proposer un processus global d'évolution dans chaque cas. L'étude comparative des processus d'intercalation/désintercalation du lithium dans les couches minces MO_yS_z (M = Mo, W, Ti) a ainsi révélé des processus similaires pour les couches minces à base de molybdène et de tungstène et un comportement spécifique pour celles à base de titane. A côté du rôle attendu du métal (pouvant aller jusqu'à la formation d'espèces réduites M^0 en fin de décharge), un rôle majeur des anions sulfurés a été mis en évidence dans les couches minces à base de titane, en relation avec la présence d'une forte proportion d'ions S_2^{2-} . Par contre, pour les couches à base de tungstène (et de molybdène), l'implication des anions est essentiellement liée à une variation du caractère ionocovalent des liaisons W-S (ou Mo-S).

Dans le cadre de cette thèse, le choix a été fait d'étendre les investigations à des oxydes de métaux de transition et plus précisément à des couches minces à base de V_2O_5 . En effet, parmi les matériaux d'électrode positive de batterie au lithium métal opérant à 3 V, V_2O_5 (ω) est l'un des plus performants en terme de compromis entre capacité élevée et bonne cyclabilité. Il faut noter également que si de nombreuses études ont été réalisées sur V_2O_5 massif, les travaux concernant ce matériau en couche mince sont en nombre plus limité.

Dans ce mémoire, l'exposé des études menées sur des couches minces à base de V_2O_5 est articulé en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente quelques généralités concernant les batteries et microbatteries au lithium (principe, description des divers constituants...) et une étude bibliographique ciblée sur V_2O_5 , sa structure, celle des phases lithiées ainsi que son comportement électrochimique permettant de situer les données essentielles de base de ce travail.

Le deuxième chapitre correspond à une étape préliminaire nécessaire pour aborder les travaux sur les couches minces. Il regroupe les données XPS relatives à des oxydes de référence ainsi qu'une étude détaillée du processus d'intercalation/désintercalation du lithium dans V_2O_5 massif. Dans ce dernier cas, les informations d'ordre électronique obtenues en XPS ont été confrontées aux données structurales disponibles. Conjointement, nous avons tenté, au travers d'une approche quantique, de rationaliser les résultats obtenus.

Le troisième chapitre est entièrement consacré aux couches minces à base de V_2O_5 . Les caractéristiques physico-chimiques des films bruts en fonction des conditions d'élaboration sont tout d'abord examinées. Par la suite, l'accent est mis sur l'étude de différents types de couches lithiées électrochimiquement. L'objectif est ici de mieux apprécier, pas à pas, l'évolution des processus redox associés à l'intercalation/désintercalation du lithium au cours du premier cycle mais également après plusieurs cycles.

Le travail a été étendu à l'analyse de l'influence du dopage, avec une première étude sur des couches minces de V_2O_5 dopées à l'argent.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés aux couches interfaciales électrode/électrolyte. Ces couches sont considérées comme importantes vis-à-vis de la tenue en cyclage et des phénomènes de vieillissement, mais elles demeurent mal connues en particulier en ce qui concerne les électrodes positives. Dans ce travail, nous avons cherché à dégager quelques caractéristiques sur le processus de formation et la nature de ces interfaces au niveau des couches minces de V_2O_5 .

CHAPITRE I

Généralités et Bibliographie

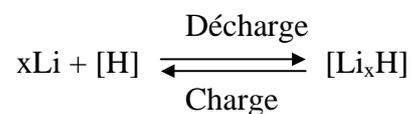
I. Généralités sur les batteries

I.1. Principe de fonctionnement des batteries au lithium

Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique repose sur la restitution, sous forme électrique, de l'énergie stockée sous forme chimique, grâce à des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes, avec échanges ioniques via l'électrolyte et échanges électroniques via le circuit extérieur. Si les réactions électrochimiques ne sont pas réversibles, le système ne peut être rechargé et on parlera d'une pile. Dans le cas contraire, on a un accumulateur, communément appelé batterie.

De façon générale, un générateur électrochimique est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte.

Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique au lithium est présenté sur la figure I.1. L'électrode négative est constituée de lithium métallique et l'électrode positive d'un matériau hôte ([H]) d'intercalation d'ions Li^+ . La réaction globale s'écrit alors :



Pendant la décharge, l'anode (électrode négative) est le siège d'une oxydation, les ions lithium (Li^+) traversent l'électrolyte pour s'insérer dans le matériau hôte ; les électrons ainsi produits alimentent en énergie le circuit extérieur et participent à la réduction du matériau d'électrode positive. Durant la charge, la réaction inverse intervient, l'électrode positive est le siège d'une oxydation tandis que la réduction, cette fois-ci, s'effectue au sein de l'électrode négative.

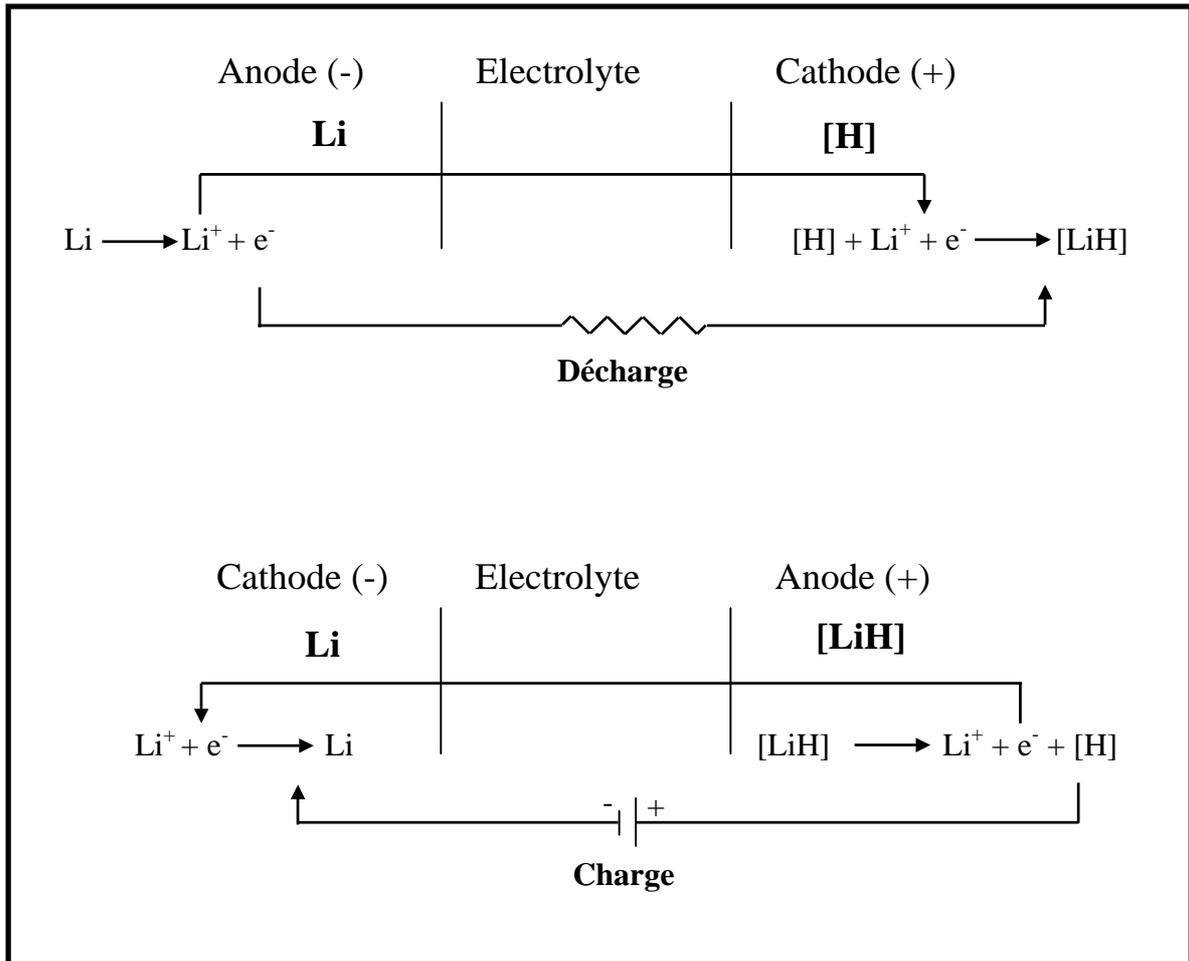


Figure I.1 : Principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique au lithium.

Malgré les caractéristiques très intéressantes des accumulateurs de type lithium-métal, leur développement est limité par un faible rendement anodique qui altère leur tenue en cyclage. En outre, lors de la recharge, le dépôt de lithium est granulaire, augmentant la réactivité de l'interface anode/électrolyte. Il en résulte la croissance de dendrites lors du cyclage posant de graves problèmes de sécurité (courts circuits...).

Le deuxième type d'accumulateur au lithium dit accumulateur lithium-ion ou « rocking-chair » permet de s'affranchir de ces problèmes. Le principe consiste à remplacer l'anode en lithium métal par un matériau d'intercalation d'ions lithium fonctionnant à bas potentiel. Au cours d'un cycle (décharge/charge), les ions lithium sont transférés d'un matériau d'intercalation à l'autre (électrode).

I.2. Grandeurs caractéristiques d'une batterie

D'une manière générale, une batterie doit satisfaire aux exigences imposées par le consommateur. Elle doit être caractérisée par une haute densité d'énergie, assurant une bonne autonomie pour un poids et un encombrement réduits, un rapport qualité/prix convenable ; elle doit également répondre aux normes de sécurité. Au niveau des performances, la batterie doit fournir une énergie massique et volumique importante, une puissance disponible convenable et avoir une longue durée de vie en cyclage. Rappelons brièvement les grandeurs caractéristiques d'une batterie :

L'énergie de la batterie (E) dépend de la capacité (Q) et du potentiel moyen (V) de chaque matériau d'électrode (positive et négative) par la relation :

$$E = \left(\frac{1}{Q^+} + \frac{1}{Q^-} \right)^{-1} \times (V^+ - V^-)$$

Le potentiel moyen, lié au potentiel chimique du lithium dans la structure, contient une contribution ionique, liée à l'énergie du site de l'ion Li^+ et une contribution électronique, liée au niveau de Fermi. L'unité d'énergie massique est Wh.Kg^{-1} et celle de l'énergie volumique est Wh.dm^{-1} .

La capacité des matériaux (Q) dépend de la quantité d'électricité fournie pendant une durée de temps (t) ; elle est exprimée en ampères-heures (Ah) :

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

I (en A) est le courant traversant le générateur.

t (en h) est la durée de passage du courant.

La loi de Faraday permet d'exprimer la capacité en fonction de la quantité d'électricité Δx stockée par groupement formulaire, de la masse du matériau actif (m) et de sa masse molaire (M).

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

F constante de Faraday (96484,5 Coulombs).

La puissance (en Watt) représente l'aptitude du générateur à fournir rapidement de l'énergie. Elle dépend de la cinétique de la réaction, donc de la conductivité électronique et de la mobilité des ions lithium dans la structure. Elle est définie comme étant l'énergie fournie par unité de temps :

$$P = \int_0^t \frac{V.I}{t}.dt$$

V (en V) est la tension du générateur par rapport au potentiel du couple Li/Li⁺.

I (en A) est le courant traversant le générateur.

t (en h) est la durée du passage du courant.

La cyclabilité des batteries est liée au degré de réversibilité de la réaction d'intercalation et de désintercalation du lithium dans le matériau hôte.

Dans le cas des microbatteries au lithium, ces grandeurs sont rapportées à la surface du matériau actif pour évaluer les performances de l'ensemble du système électrochimique.

I.3. Les matériaux d'électrode et les électrolytes

Une recherche active s'est développée ces dernières années pour améliorer les performances des batteries à différents niveaux : matériaux d'électrodes négative et positive, électrolyte. En effet, si la capacité d'un accumulateur est gouvernée par la structure électronique et cristallographique des matériaux d'électrode, sa tenue en cyclage et son vieillissement sont également liés aux caractéristiques des interfaces électrode/électrolyte.

I.3.1. Matériaux d'électrode négative

Le lithium a été le premier matériau d'électrode négative utilisé dans les générateurs électrochimiques, le potentiel du couple Li^+/Li étant le plus faible de tous les couples oxydo-réducteurs ($E_0 = -3,05$ V par rapport à ENH). Il présente une capacité massique théorique de l'ordre de 3828 A.h.Kg^{-1} . Cette capacité est largement supérieure à celle de tous les autres matériaux d'électrode négative. Cependant, dans le cas des électrolytes liquides la croissance de dendrites à la recharge peut engendrer des courts-circuits et donc de graves problèmes de sécurité.

Les composés d'intercalation carbonés (le graphite, les carbones hydrogénés et les carbones durs) [1], qui peuvent intercaler réversiblement jusqu'à un atome de lithium pour 6 carbones (LiC_6) et présentent des capacités massiques de l'ordre de 200 à 900 A.h.Kg^{-1} , sont très largement utilisés. Le faible potentiel d'intercalation du lithium dans le carbone constitue un avantage indéniable, même si le risque de dépôt de lithium métal sur le carbone lors de charges rapides de l'accumulateur ne peut être négligé [2].

Les recherches actuelles s'orientent vers d'autres matériaux d'intercalation à des potentiels voisins de celui du lithium.

Les alliages de différents métaux (Si, Sn, Sb, Al...) avec le lithium, longtemps délaissés à cause d'une expansion volumique importante, suscitent depuis quelques années un nouvel intérêt [3]. En effet, ils présentent des capacités massiques de l'ordre de 300 à 2000 A.h.Kg^{-1} , et leurs potentiels de fonctionnement sont relativement bas (0,15 à 0,9 V). La première stratégie adoptée pour surmonter l'expansion volumique et la dégradation physique de l'électrode consiste à mélanger deux métaux réagissant à des potentiels différents avec le lithium de telle sorte que l'un reste inactif servant de « matrice tampon ». Une approche du même type a été développée avec les oxydes d'étain [4,5,6] tel que SnO, SnO_2 , SnSiO_3 , ou des oxydes composites à base d'étain (TCO) qui délivrent des capacités spécifiques de l'ordre de 500 mA.h.g^{-1} . Ces matériaux ont été commercialisés par la société Fuji en 1996.

Dans le même registre que les alliages avec le lithium ou les oxydes d'étain, c'est-à-dire mettant en jeu des réactions de conversion^{*}, on trouve des oxydes simples de métaux de transition (CoO, NiO, FeO...) [7] associés à des capacités particulièrement intéressantes (~ 700 à 900 mA.h.g⁻¹)

Des oxydes mixtes de vanadium amorphes, tels que LiMVO₄ (M = Ni, Co, Cd, Zn) [8] et MV₂O_{6+δ} (M = Mn, Fe, Co ; 0 < δ < 1) [9] qui présentent des capacités réversibles initiales supérieures à 800 mA.h.g⁻¹ à des potentiels moyens au delà de 1 V sont également étudiés. Après environ 100 cycles, la capacité atteint des valeurs comprises entre 400 et 800 mA.h.g⁻¹.

Citons aussi certains oxydes mixtes tels que Li₄Ti₅O₁₂ [10] qui insèrent réversiblement le lithium à des potentiels de l'ordre de 1,5 V/Li (capacités réversibles de l'ordre de 100 à 300 mA.h.g⁻¹) et qui sont prometteurs.

1.3.2. Matériaux d'électrode positive

Les matériaux pour électrodes positives doivent présenter une conductivité ionique et électronique élevée, une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte, un potentiel standard élevé par rapport au couple Li/Li⁺, une réversibilité de la réaction d'intercalation qui nécessite la stabilité du réseau hôte, et un rapport nombre de sites cationiques disponibles sur masse molaire aussi grand que possible permettant ainsi un large domaine d'intercalation.

Dans le domaine des matériaux cathodiques, les premières recherches se sont orientées vers les composés à structure lamellaire tels que les dichalcogénures d'éléments de transition des groupes IV, V, VI, X. Le disulfure de titane, TiS₂ [11,12,13], a été le premier matériau d'électrode positive pour les batteries au lithium.

A l'heure actuelle, dans le secteur des électrodes positives pour batteries lithium-ion, les oxydes de métaux de transition tels que LiCoO₂ [14], LiMn₂O₄ [15], LiNiO₂ [16] sont largement préférés en raison de leur potentiel élevé de l'ordre de 4 V.

^{*} Ce mécanisme est rencontré au cours de la réaction du lithium avec des composés de départ ionocovalents de type Aⁿ⁺Bⁿ⁻ ou intermétalliques A⁰B⁰ de structures compactes NaCl ou NiAs.

Dans ce domaine, les études s'orientent de plus en plus vers des substitutions effectuées au niveau des sites cationiques des composés LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Co}$), afin de combiner les avantages des divers éléments de transition. Différentes stratégies ont été adoptées pour améliorer la stabilité structurale et chimique de ces matériaux ainsi que leur comportement en cyclage. Des systèmes mono et bi-substitués sont ainsi à l'étude tels que $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ [17,18,19,20].

Grâce à l'élaboration de nouveaux électrolytes qui résistent mieux à l'oxydation, il est maintenant possible d'utiliser des électrodes positives fonctionnant à des potentiels de l'ordre de 5 V par rapport au lithium, comme les oxydes à structure spinelle de type LiNiVO_4 [21,22], $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$) [23,24,25] qui présentent des capacités réversibles de l'ordre de 100 mA.h.g^{-1} .

Les oxydes de métaux de transition polyanioniques construits à partir de polyèdres (MO_n) ($M = \text{élément de transition}$) et de polyanions $(\text{XO}_p)^{m-}$ (X (cation polarisant) = P, S, V, As, Mo, W...) peuvent également servir de structure d'accueil pour les ions lithium. Ils présentent un potentiel de fonctionnement en général largement supérieur à celui du système redox $M^{\alpha+}/(M-1)^+$ dans un oxyde (anions O^{2-}) et d'autant plus élevé que le cation X est plus polarisant. Ainsi, LiFePO_4 , est capable d'insérer, à 3,5 V, un lithium par atome de fer (capacité de 170 mA.h.g^{-1}) [2]. Cependant ils présentent l'inconvénient d'une conductivité électronique faible pour des applications à température ambiante.

Les matériaux d'électrode positive des batteries au lithium métal sont typiquement des oxydes de vanadium et des oxydes de manganèse opérant autour de 3V. Les oxydes de vanadium donnant les performances les plus intéressantes sont : V_6O_{13} [26], $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ [27], V_2O_5 (α , ω , xérogel, aérogel...) [28,29,30,31,32] et les vanadates $\text{M}_y\text{V}_2\text{O}_{5+y/2}$ ($M = \text{Fe}, \text{Cr}$) [33,34].

I.3.3. Les électrolytes

Le rôle de l'électrolyte est d'assurer le transfert ionique entre les électrodes positive et négative constituant le générateur électrochimique. En contact avec des matériaux très oxydants (cathode) et très réducteurs (anode), son domaine de stabilité électrochimique doit être suffisamment étendu (de 0 à 5 V) de manière à éviter sa trop forte dégradation au cours du

fonctionnement [35]. Il doit être non toxique tout en possédant une conductivité ionique élevée (supérieure à 10^{-8} S.cm⁻¹ à température ambiante) et une conductivité électronique très faible. On distingue les électrolytes solides et les électrolytes liquides. Ces derniers sont constitués d'un sel de lithium (LiPF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂) dissout dans des solvants organiques, polaires et aprotiques (éthylène carbonate (EC), diéthyl carbonate (DEC), diméthyl carbonate (DMC) ou encore ethyl methyl carbonate (EMC)) [36]. Le sel de lithium le plus utilisé à l'heure actuelle est LiPF₆ [37].

Les électrolytes solides sont constitués de verres à base d'oxydes ou de polymères. Dans ce dernier cas, il s'agit de complexes entre un polymère et un sel de lithium, soit par exemple les systèmes (PEO)-LiBF₄ et PEO-LiCF₃SO₃ [38] (PEO : poly (oxyéthylène)).

I.4. Microbatteries au lithium

Une microbatterie est définie comme étant un accumulateur d'une épaisseur de quelques micromètres, dont les électrodes et l'électrolyte sont préparées par des techniques spécifiques de couches minces : pulvérisation cathodique, évaporation thermique...

Les matériaux utilisés pour la fabrication des microbatteries au lithium sont généralement les mêmes que ceux employés dans les batteries au lithium. Toutefois, leur élaboration sous forme de couches minces leur confère certaines spécificités. Leurs compositions chimiques peuvent s'écarter de celles des matériaux massifs et leurs structures sont souvent moins organisées, aboutissant à des propriétés électrochimiques sensiblement différentes. C'est ainsi, qu'au Groupe Ionique du Solide (ICMCB-ENSCP) de nouveaux matériaux en couches minces ont été élaborés qui ont conduit à la mise en œuvre de microbatteries TiOySz/verre de borate de lithium/Li aux performances particulièrement intéressantes. Un brevet CNRS a été déposé [39].

D'un point de vue technique, le lithium métallique utilisé dans les microbatteries au lithium est déposé par évaporation thermique, alors que l'électrolyte et l'électrode positive sont déposés par d'autres méthodes (PVD...). Le remplacement du lithium par un matériau carboné n'est pas envisageable au niveau des microbatteries ce qui a conduit à d'autres alternatives au niveau des matériaux anodiques.

Le premier microaccumulateur « rocking-chair » ($\text{Li}_4\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{4,5}\text{O}_{11,75}/\text{LiBO}_2/\text{LiCoO}_2$) [40] a été cyclé entre les potentiels 2,6 et 1,0 V, sous une densité de courant de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Il présentait une capacité surfacique de l'ordre de $35 \mu\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Des travaux récents ont porté sur des couches minces d'oxydes de métaux de transition comme LiCoO_2 , LiMn_2O_4 [41,42] et V_2O_5 [43], cristallisées ou amorphe. Ces matériaux d'électrode positive ont été testés dans des systèmes électrochimiques tout solide. Le matériau anodique dans ce cas est constitué soit de lithium métal soit de nitrures tels que, Sn_3N_4 , Zn_3N_2 ou Cu et l'électrolyte solide un verre de type LiPON.

Des couches minces de type LiNiVO_4 [44], cyclées en électrolyte liquide, présentent des capacités de l'ordre de $1100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. D'autres oxydes de vanadium amorphes tels que $\text{Li}_x\text{M}_y\text{V}_{1-y}\text{O}_z$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}\dots$), $\text{MV}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$), RVO_4 ($\text{R}=\text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Y}$), MV_xO_y ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$), et LiMVO_4 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Ni}$) ont également été étudiés pour une application en tant que matériaux pour électrode négative de microbatteries au lithium.

Dans le domaine des microbatteries au lithium, les électrolytes solides jouent un rôle très important. Les principaux électrolytes sont des matériaux inorganiques, en général des verres à base d'oxydes ou de verres sulfurés déposés par pulvérisation cathodique.

Levasseur et coll. [45] ont ainsi utilisé des électrolytes LiBSO testés en microbatterie ($\text{Li}/\text{LiBSO}/\text{TiS}_2$) ; ils présentent des conductivités ioniques de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$.

Il est également possible d'incorporer un sulfure au verre oxyde. Un verre du système $\text{P}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$ a ainsi une conductivité ionique de $5 \cdot 10^{-5} \text{ S}/\text{cm}$ à température ambiante.

Parmi les électrolytes solides prometteurs, citons le phosphate de lithium communément appelé LiPON [46]. Le verre $\text{Li}_3\text{PO}_{2,5}\text{N}_{0,3}$, obtenu par pulvérisation cathodique réactive sous pression partielle d'azote à partir d'une cible Li_3PO_4 , possède ainsi une conductivité ionique de $3 \cdot 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$ à température ambiante et un domaine de stabilité électrochimique très intéressant [43].

II. Le pentoxyde de vanadium en tant que matériau cathodique

L'intérêt du pentoxyde de vanadium V_2O_5 comme matériau d'intercalation a été reconnu dès les années soixante suite aux travaux effectués sur les bronzes de vanadium $Li_xV_2O_5$.

Les premières études sur l'intercalation du lithium par des techniques de « chimie douce » ont été réalisées par Whittingham et coll. [47] en 1976. De nombreux travaux ont été menés, par la suite, sur ce matériau qui paraissait prometteur comme électrode positive de batterie au lithium, de par sa bonne capacité en décharge et sa densité d'énergie élevée [48,49].

Ces dernières années, les synthèses par voie sol-gel ont ouvert de nouvelles perspectives et des xérogels et aérogels $V_2O_5.nH_2O$ ont été largement étudiés [29,30,31,32,49,50].

Différents travaux ont également eu pour but l'élaboration, par différentes techniques, de couches minces à base de V_2O_5 et l'analyse des caractéristiques intrinsèques de ces films en fonction des conditions d'élaboration.

Nous rappelons brièvement les caractéristiques structurales de V_2O_5 , les résultats obtenus sur les phases $Li_xV_2O_5$ et les études effectuées sur les couches minces à base de V_2O_5 .

II.1. Structure cristalline de V_2O_5

La structure de V_2O_5 a été résolue par H.G. Bachman et al [51] et affinée par J. Galy [52]. Elle peut être décrite à partir de deux types de blocs unitaires : soit par des pyramides VO_5 à base pseudo-carrée (figure I.2-a et I.2-b) soit par des pseudo-octaèdres VO_6 irréguliers (figure I.2-c). En effet, le vanadium forme avec l'oxygène une distance $V=O$ courte (liaison vanadyle : 1,57 Å), et quatre liaisons V-O (liaisons "basales" : entre 1,7 et 2,0 Å). Une sixième liaison V-O (2,8 Å) peut être considérée afin de compléter la coordinence pseudo-octaédrique (figure I.2-c). Le pentoxyde de vanadium cristallise dans une structure orthorhombique ; le groupe d'espace est $Pmmn$. Les paramètres de maille déterminés par Galy sont $a = 11,512$ Å, $b = 3,564$ Å et $c = 4,368$ Å [52]. La maille contient deux groupements formulaires.

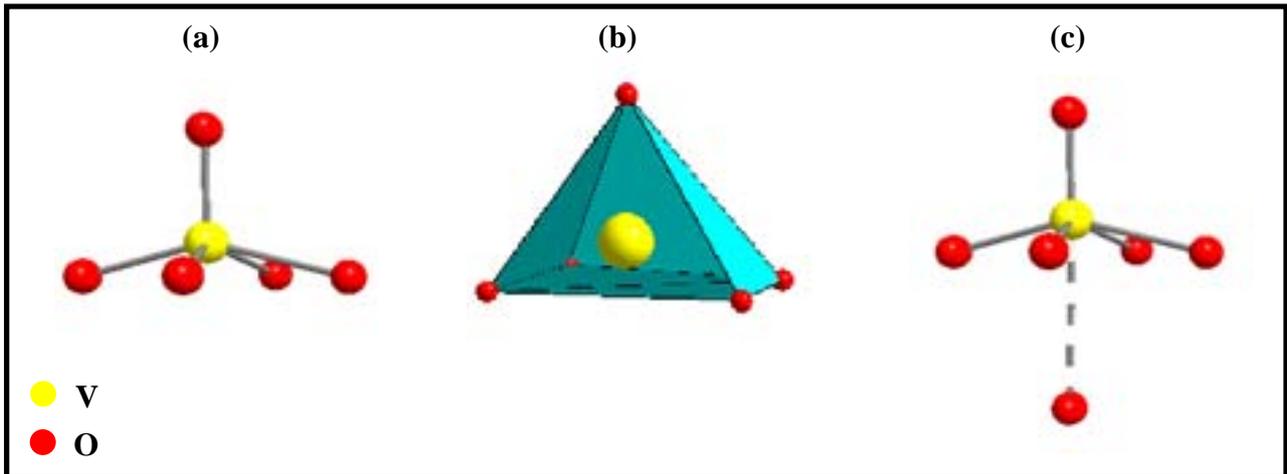


Figure I.2 : a) et b) Polyèdres de coordination VO_5 à base pseudo-carrée, c) coordination pseudo-octaédrique du vanadium dans V_2O_5 .

Le caractère fortement anisotrope de la structure – empilement selon l’axe c de feuillet V_2O_5 interagissant faiblement entre eux par des liaisons de types Van der Waals [53] – permet de décrire V_2O_5 en utilisant les deux types de polyèdres. Le motif de base est constitué par deux polyèdres joints par une arête. Ces polyèdres forment des doubles chaînes en zig-zag le long de l’axe b . Ces chaînes sont reliées les unes aux autres par des sommets le long de l’axe a (figure I.3).

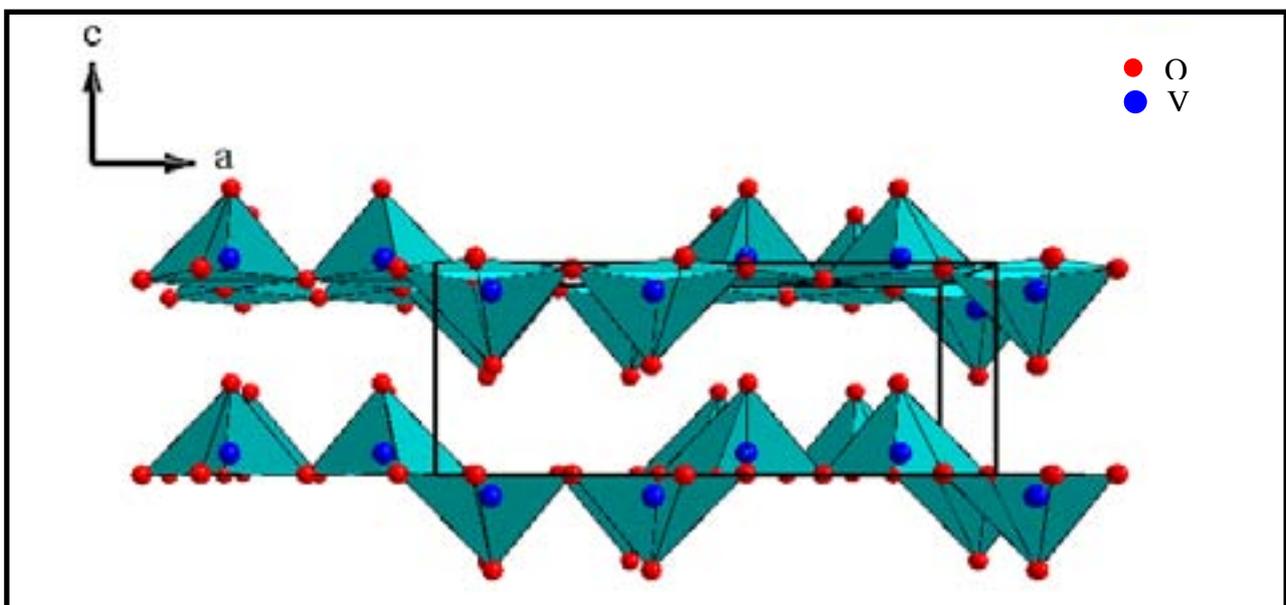


Figure I.3 : Représentation de la structure V_2O_5 à partir de polyèdres de coordination VO_5 [52].

II.2. Etude des différentes phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

L'intercalation par voie électrochimique du lithium dans V_2O_5 a fait l'objet de plusieurs études. Delmas et coll. [54] ont mis en évidence les différentes transformations de phase ayant lieu lors de l'intercalation et de la désintercalation des ions lithium dans la phase $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$. Ils ont également étudié le comportement électrochimique de la phase $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ et ont été les premiers à insérer 3 ions lithium dans une structure V_2O_5 , donnant lieu à la formation de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Des bronzes de vanadium $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ont également été synthétisés par voie chimique [55] et ont fait l'objet d'études approfondies [56,57,58,59,60,61,62]. Ils présentent une bonne stabilité et une meilleure qualité cristalline que ceux obtenus par voie électrochimique. Les différentes phases synthétisées par voie chimique peuvent différer de celles obtenues par intercalation électrochimique (phase métastable), car les températures de synthèse, ainsi que les énergies d'activation sont différentes.

Lors de l'intercalation du lithium dans V_2O_5 par voie électrochimique, différentes transformations de phases sont observées. Celles-ci sont caractérisées par des plateaux de potentiel lors du tracé de la courbe de la première décharge en fonction du nombre d'ions lithium insérés, chacun d'eux étant caractéristique d'un domaine biphasé (figure I.4).

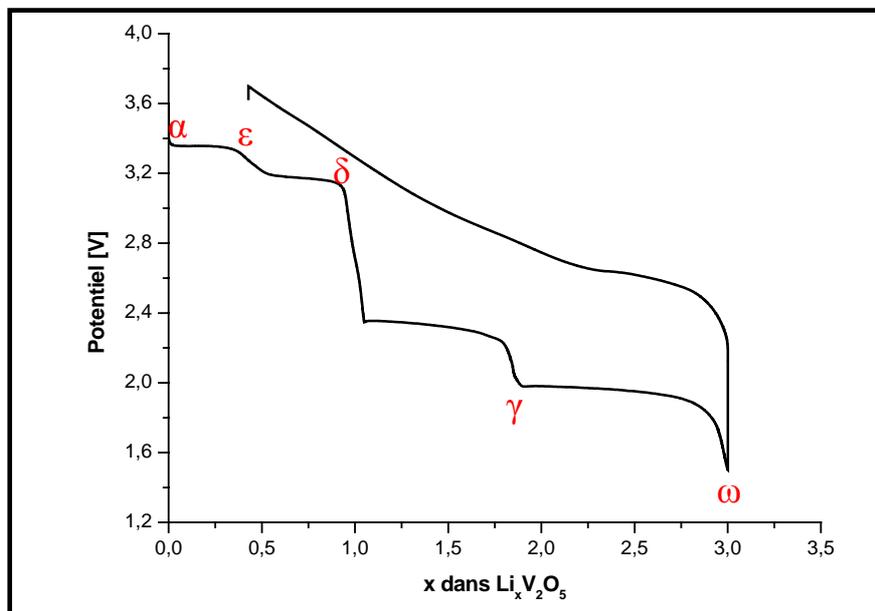


Figure I.4 : Courbe du premier cycle de décharge et charge d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ (densité de courant $j = 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et les différentes phases formées lors de l'intercalation du lithium dans la structure V_2O_5 [54].

L'intercalation du lithium dans V_2O_5 peut être scindée en trois grands domaines électrochimiques selon les bornes de potentiel utilisées, comme présenté de façon schématique sur la figure I.5.

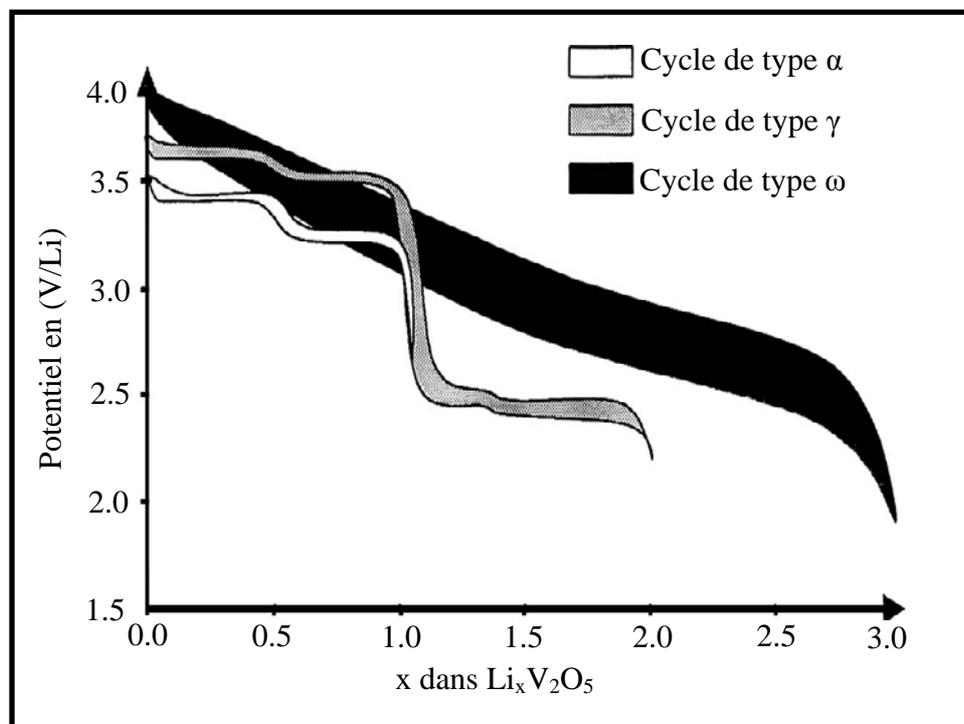


Figure I.5 : Courbes électrochimiques idéalisées dans le cas d'un cyclage sur les phases de type α , γ , et ω (pertes de capacité non visualisées).

Le domaine dit de type α (situé entre $x = 0$ et $x \approx 1$) (figure I.5) correspond à une réaction topotactique, à un domaine d'intercalation réversible et est constitué de deux étapes situées à des potentiels moyens compris entre 3,4 V/Li et 3,2 V/Li. La courbe en recharge est quasiment identique à celle en décharge. Il faut noter que des batteries au lithium, utilisant ce matériau comme électrode positive, ont pu être cyclées plusieurs centaines de fois dans cette fenêtre de potentiel sans perte significative de capacité.

Le domaine dit de type γ (pour x atteignant des valeurs jusqu'à 2) [62] est irréversible et correspond à la formation d'une phase de type γ (figure I.5). Cocciantelli et coll. [62] ont montré que l'intercalation du lithium serait quasi-réversible si l'on cyclait à partir du composé γ - $Li_{0,95}V_2O_5$. En effet, à la fin de la première charge, une phase γ' très proche de la structure de départ a été obtenue. Le domaine dit de type γ est caractérisé par trois plateaux de potentiels. Les deux premiers sont similaires à ceux rencontrés dans le domaine de type α .

mais situés à des potentiels plus élevés. Le troisième plateau de potentiel, situé à environ 2,4 V/Li, correspond à des taux d'intercalation de 1 à 2 ions lithium par V_2O_5 .

Le domaine dit de type ω (x atteignant la valeur de 3) est caractérisé par une variation continue du potentiel en fonction de la quantité de lithium intercalé (figure I.5).

Le cyclage à partir de la phase ω donne les meilleures performances électrochimiques (énergie spécifique de l'ordre de 900 W.h.Kg^{-1} qui passe à 450 W.h.Kg^{-1} après 100 cycles de décharge et de charge [54]).

Dans la suite de ce chapitre, nous décrivons les différentes phases rencontrées lors de l'intercalation du lithium dans V_2O_5 au cours de la première décharge complète (entre 3,5 et 1,5 V/Li) d'une batterie Li/ V_2O_5 (figure I.4).

En fonction du taux x de lithium intercalé, on observe la formation successive des phases α ($x < 0,1$), ϵ ($0,35 < x < 0,7$) et δ ($0,9 < x \leq 1$) [54]. A température ambiante et de façon globale, ces phases sont observées à la fois lors de l'intercalation chimique et électrochimique du lithium dans V_2O_5 . Les limites d'existence de ces phases ne sont pas tout à fait les mêmes dans tous les diagrammes de phases [63], notamment pour les phases α et ϵ .

La phase α possède une structure orthorhombique (groupe d'espace Pmmn). Elle constitue une solution solide de lithium dans V_2O_5 et diffère peu de celle de V_2O_5 . Dans cette phase, l'atome de vanadium est au centre d'une pyramide à base carrée déformée, dont les cinq sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Le lithium est situé au centre d'un prisme à base triangulaire dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène [64]. Seule une « ondulation » croissante des feuillets V_2O_5 est observée lorsque le taux de lithium intercalé augmente (figure I.6).

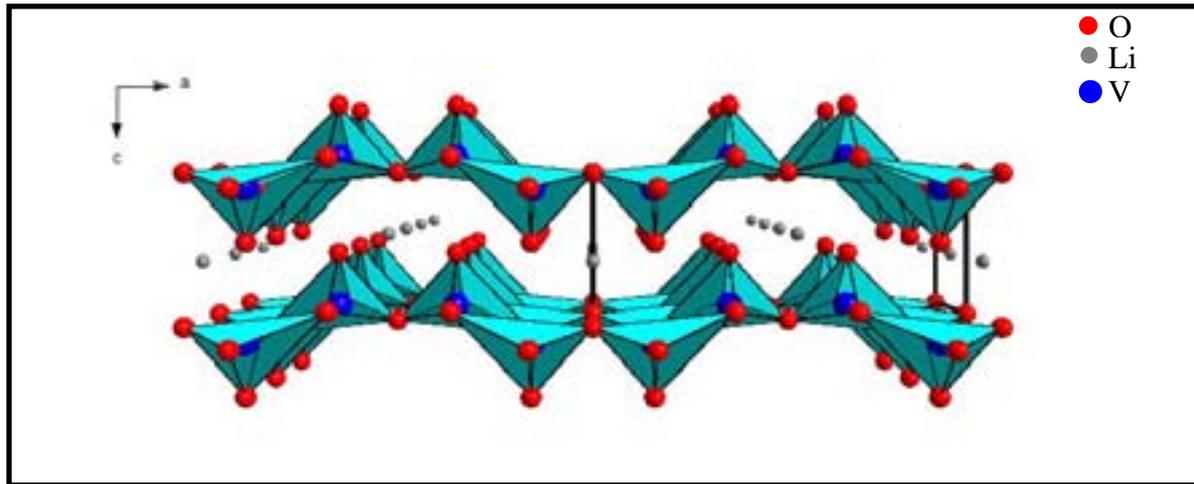


Figure I.6 : Représentation de la structure α - $\text{Li}_{0,04}\text{V}_2\text{O}_5$ selon des polyèdres de coordination VO_5 [64].

La structure cristallographique de la phase ε est directement liée à celle de la phase α . Il a été clairement établi que la phase ε diffère de la phase α par une légère contraction des couches. La position et le taux d'occupation du lithium au sein de cette structure ont été très discutés [54,56,64,65,66]. Cocciantelli et coll. [62] ont affiné la structure de la phase ε ($\text{Li}_{0,46}\text{V}_2\text{O}_5$) et déterminé la position des atomes de vanadium et d'oxygène dans une symétrie orthorhombique (groupe d'espace Pmmn). Dans cette structure, le vanadium occupe un site pyramidal à base carrée. Notons que le passage de la phase α vers ε est accompagné d'une diminution du paramètre de maille a et d'une augmentation du paramètre c (le paramètre b demeurant constant).

Savariault et coll. [66] ont étudié par diffraction de neutrons sur poudre trois phases ε - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0,4, 0,5$ et $0,6$) obtenues par voie chimique. Pour $x < 0,5$, ils ont observé un doublement des paramètres de maille b et c conduisant aux paramètres de maille $a = 7,132 \text{ \AA}$, $b = 11,424 \text{ \AA}$, $c = 8,979 \text{ \AA}$ et $\beta = 90^\circ$ (groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{m}$). Le lithium dans cette structure occupe partiellement deux sites sur quatre disponibles suivant les directions (100) et (010) avec des taux d'occupations respectifs de 0%, 60%, 0% et 95%.

Rocquefelte et coll. [67], en se basant sur une étude théorique (formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT)), pour un taux d'intercalation de $x = 0,5$ lithium par V_2O_5 , ont considéré un atome de lithium positionné dans un site sur deux selon la direction [100] et [010]. Ce choix a conduit à un doublement du paramètre b et à une réduction de la symétrie

de la structure (passage du groupe d'espace Pmmn au groupe d'espace $P2_1/m$). La contraction des feuillets observée à l'issue de l'optimisation peut être expliquée par la distorsion du site du lithium, celui-ci ayant tendance à adopter une coordination peu élevée, due à son fort pouvoir polarisant. La figure I.7 présente la structure de la phase ϵ - $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$.

Pour $x > 0,5$, la phase ϵ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ cristallise dans une structure monoclinique ($a = 7,133 \text{ \AA}$, $b = 11,395 \text{ \AA}$, $c = 9,049 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,64^\circ$). Le lithium occupe trois des quatre sites disponibles avec des taux d'occupations respectifs de 100%, 0%, 38% et 100%.

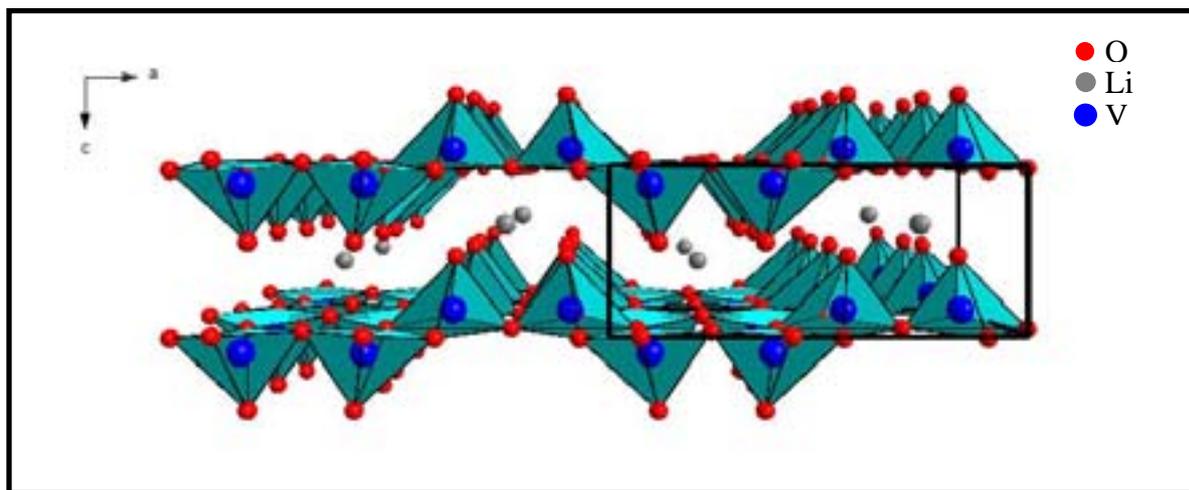


Figure I.7 : Représentation de la structure ϵ - $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ selon des polyèdres de coordination VO_5 [67].

La structure de la phase δ a été étudiée par Cava et coll. [68]. Elle cristallise dans une structure orthorhombique dont le groupe d'espace est Amam (figure I.8). Les mécanismes structuraux gouvernant la transformation $\epsilon \rightarrow \delta$ ont été étudiés par Galy [56]. Cette structure est obtenue en effectuant une translation de $b/2$ d'un feuillet sur deux par rapport à la phase α , ce qui a pour effet de doubler le paramètre de maille c . Le lithium dans cette phase occupe un site tétraédrique. L'arrangement des pyramides à base carrée VO_5 est différent de celui de la phase α ; elles partagent encore des côtés et des sommets, mais leur arrangement le long de l'axe a est modifié.

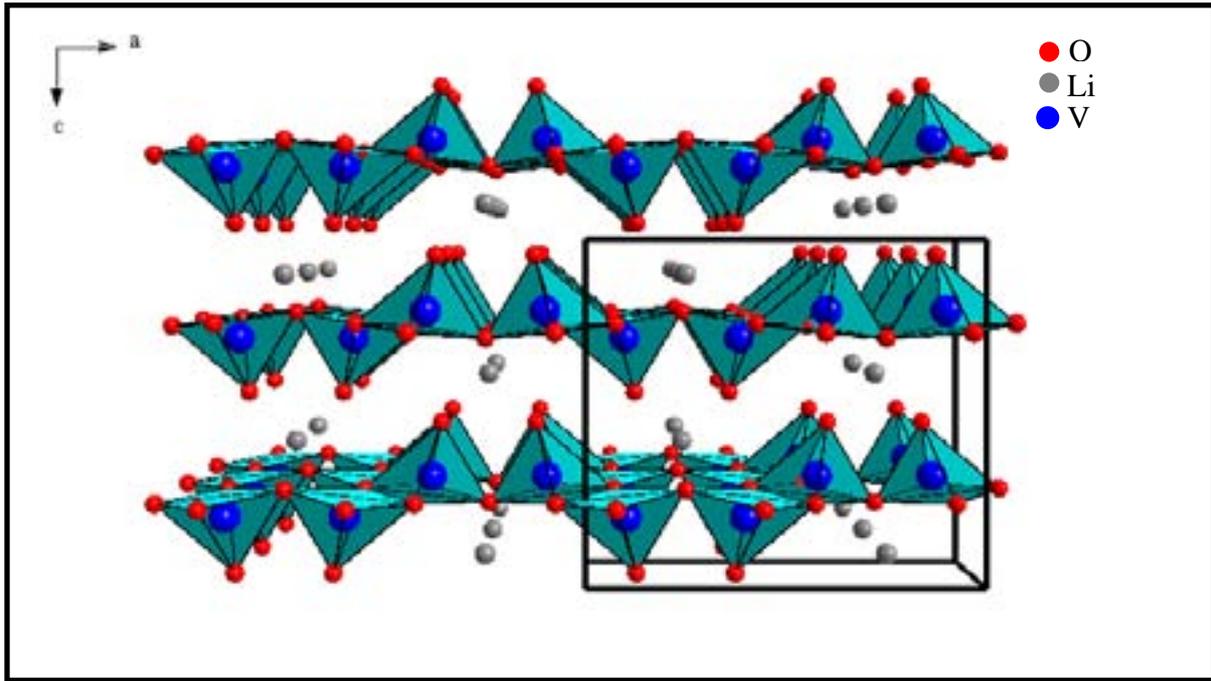


Figure I.8 : Représentation de la structure $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ selon des polyèdres de coordination VO_5 .

Ces transformations de phases correspondent au deux premiers plateaux dans la courbe de la première décharge (figure I.4) : un plateau situé à environ 3,4 V/Li associé à la transformation de phase $\alpha\text{-}\epsilon$, et un second plateau situé aux alentours de 3,2 V/Li lié à la transformation de phase $\epsilon\text{-}\delta$.

Quand une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ est déchargée avec $x > 1$ un nouveau plateau apparaît vers 2,4 V. Au cycle suivant, l'allure de la courbe électrochimique est altérée et une augmentation du potentiel est observée à la fois en charge et en décharge. Ce comportement est caractéristique d'une modification structurale irréversible.

Des études par DRX ont montré l'existence d'une nouvelle phase ($\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$) qui présente une structure voisine de celle de la forme $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ haute température [62]. La transformation $\delta \rightarrow \gamma$ qui s'effectue progressivement le long du plateau de potentiel situé aux environs de 2,4 V/Li est gouvernée par de nombreux facteurs : nombre de cycles, profondeur de la décharge, taille des grains et morphologie du matériau actif...[63]. La phase γ cristallise dans une structure orthorhombique (groupe d'espace Pnma). Une contraction importante est observée au niveau des pyramides VO_5 qui, dans ce cas, pointent alternativement vers le haut

et le bas (figure I.9). Les atomes de vanadium occupent deux positions cristallographiques différentes, V1 et V2 [64]. Les atomes de lithium sont situés dans des sites octaédriques légèrement distordus [69].

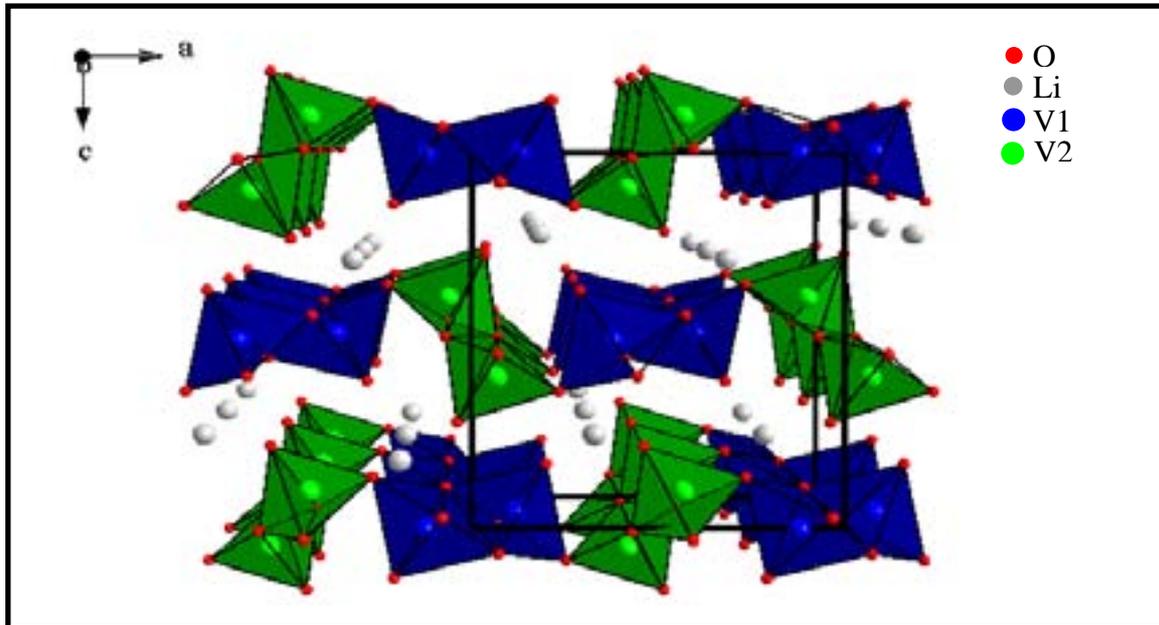


Figure I.9 : Représentation de la structure $\gamma - \text{Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$ selon des polyèdres de coordination VO_5 .

Pour un taux d'intercalation de lithium compris entre 1,6 et 2 ions lithium, une nouvelle phase $\zeta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ a été suggérée par Cocciantelli et coll. [62].

La structure de cette phase diffèrerait peu de celle de la phase γ , où le premier lithium occupe totalement les sites octaédriques. Concernant le second lithium, une occupation (limitée à 0,4) des sites tétraédriques disponibles de la structure a été proposée par Delmas et coll. [70].

En prenant comme point de départ la structure $\gamma\text{-Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$ proposée par Galy et coll. [71], Rocquefelte et coll. [67] ont étudié la phase $\zeta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ en positionnant le second lithium dans un site bipyramidal à base triangulaire et en optimisant la géométrie du système. Cet arrangement atomique a permis de conserver le groupe d'espace Pnma pour cette phase comme pour la structure $\gamma\text{-Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$.

Nous présentons sur la figure I.10 la structure ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ telle qu'elle a été proposée par Rocquefelte et coll. [67].

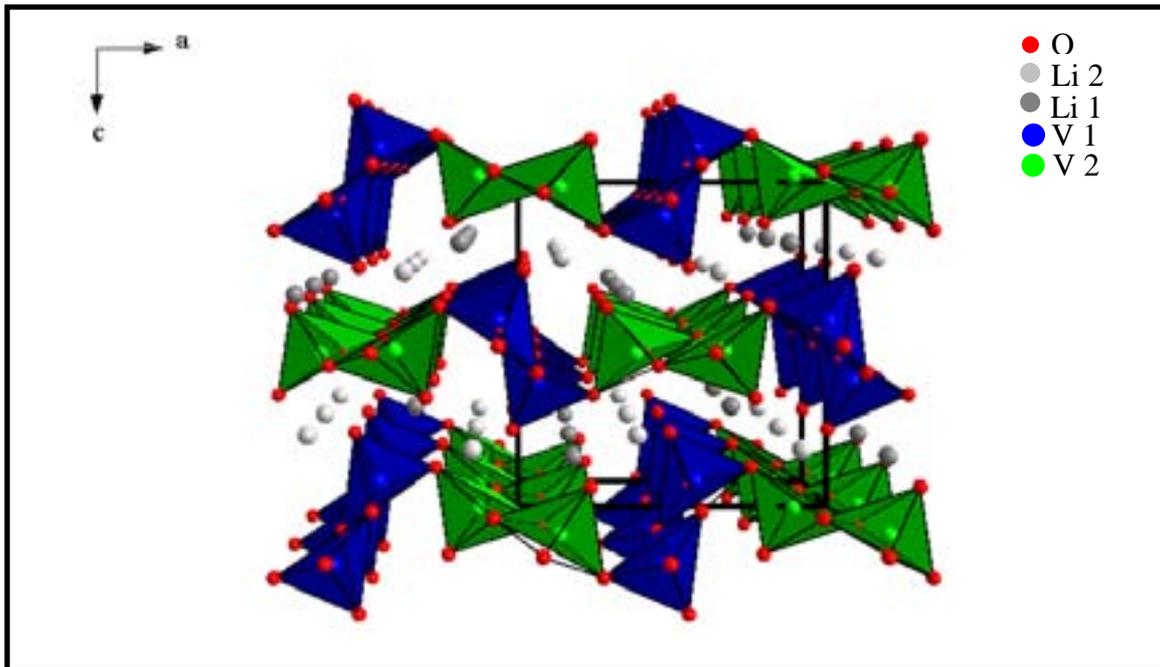


Figure I.10 : Représentation de la structure ζ - $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ selon des polyèdres de coordination VO_5 .

La décharge complète d'une batterie $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ conduit à l'intercalation de plus de deux ions lithium par unité formulaire. Le nouveau plateau observé vers 2,1 V correspond à la formation via un domaine biphasé d'une nouvelle phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ [72]. L'étude par DRX a montré que la structure de cette phase diffère complètement de celle des autres phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. L'indexation se fait dans un système quadratique (paramètres de maille $a = b = 9,23 \text{ \AA}$ et $c = 4,11 \text{ \AA}$). Néanmoins, après un cycle électrochimique, certains pics de diffraction disparaissent et les pics restants peuvent être indexés dans un système cubique de type NaCl ($a = 4,1 \text{ \AA}$). Tous ces pics sont présents dans la phase $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ formée au premier cycle et l'on peut considérer que le matériau, en fin de première décharge, présente une surstructure qui disparaît lors du cyclage. En conséquence, la formule cristallographique de la phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ peut s'écrire $\text{Li}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}$.

Signalons enfin que cette phase ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ présente un bon comportement électrochimique, notamment une bonne réversibilité du processus d'intercalation. Ses

caractéristiques structurales étant maintenues durant la désintercalation du lithium qui peut intervenir jusqu'à $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ [54].

L'arrangement respectif des atomes de lithium et de vanadium dans les sites octaédriques disponibles a été proposé par Rocquefelte et coll. [67] et les calculs réalisés ont permis une bonne simulation du diagramme de diffraction X sur poudre obtenu par Delmas et coll. [54].

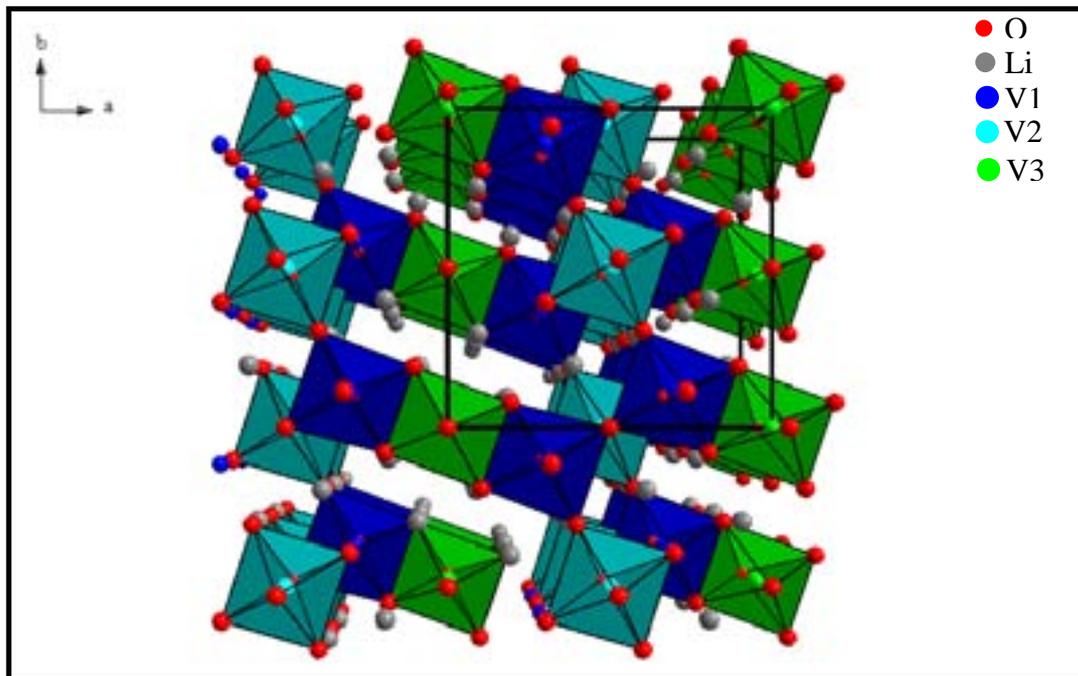


Figure I.11 : Représentation de la structure $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ à partir de polyèdres de coordination VO_6 .

Cette mise en ordre des atomes de lithium et de vanadium a conduit à un abaissement de la symétrie de la structure avec une réduction du groupe d'espace de $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ à $\text{A}2/\text{m}$ (système cristallin monoclinique). Les auteurs ont ainsi proposé trois positions cristallographiques pour les atomes de vanadium (figure I.11).

Malgré l'existence dans la littérature de ces différents modèles permettant de simuler le diagramme de diffraction de la phase $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$, les caractéristiques structurales de cette phase ne sont pas totalement définies.

III. V_2O_5 en couches minces

Plusieurs travaux sont menés actuellement sur des matériaux d'électrodes positives à base de V_2O_5 déposées par des techniques de couches minces. Le paragraphe suivant en dresse un bilan rapide.

- **Evaporation sous vide par faisceau d'électrons**

L'évaporation par faisceau d'électrons a permis d'élaborer à différentes températures des couches minces à partir d'une poudre V_2O_5 [73,74,75]. La composition chimique ainsi que les caractéristiques structurales (cristallisée ou amorphe) des films dépendent des conditions de dépôt (température du substrat et pression partielle d'oxygène). Les analyses XPS du pic de cœur $V2p_{3/2}$ des couches minces V_2O_5 , déposées sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-2} Pa et traitées à $T \sim 553$ K, ont permis de caractériser un degré d'oxydation +5 pour les ions vanadium comme dans V_2O_5 cristallisé. Ces couches cristallisent dans une structure orthorhombique (paramètres de maille $a = 11,52$ Å, $b = 3,56$ Å, $c = 4,38$ Å) proche du matériau massif [52] et elles sont orientées suivant l'axe cristallographique c perpendiculaire au substrat. Les films déposés à $T < 500$ K, sont de nature amorphe.

La technique d'évaporation permet ainsi de déposer des couches minces de faible épaisseur ($\sim 0,6$ µm) et de structures variées. Comparée aux autres techniques couches minces, l'évaporation conduit, avec une adhérence au substrat très faible, à une surface de dépôt trop petite pour une application industrielle. Les performances électrochimiques de ces couches minces en relation avec les conditions de dépôt n'ont pas été étudiées.

- **Dépôt par ablation laser (laser pulsé)**

Le dépôt de couches minces par laser pulsé présente l'avantage de conduire à des films de stœchiométrie proche de celle de la cible [76]. Comme pour les autres techniques de couches minces, les conditions de dépôt jouent un rôle important sur les caractéristiques physico-chimiques des films déposés.

Julien et coll. [77] ont montré que la structure et la valence des couches minces déposées dépendaient de la pression partielle en oxygène et de la température du substrat. Les

analyses de diffraction des rayons X ont montré que les films déposés à température ambiante et sous une pression partielle en oxygène de 100 mTorr ont une structure amorphe. Pour les films déposés sur un substrat chauffé à 573 K et recuit pendant une heure à cette même température, la structure est polycristalline (symétrie orthorhombique), orientée suivant l'axe cristallographique c perpendiculaire au substrat.

Testés en microbatterie [77], les films déposés à 573 K permettent d'insérer 1,5 lithium dans une fenêtre de potentiel de 2,4 à 3,4 V. Le matériau présente alors des capacités spécifiques de l'ordre de $235 \text{ mAh.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ (densité de courant de $5 \mu\text{A.cm}^{-2}$) au premier cycle suivi d'une perte de capacité de l'ordre de 1% par cycle ($210 \text{ mAh.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ au vingtième cycle). Les bonnes performances électrochimiques des couches déposées par laser pulsé sont dues à leur caractère bien cristallisé.

- **Dépôt par méthode CVD (Chemical Vapour Deposition)**

Field et coll. [78] ont utilisé un procédé CVD à pression atmosphérique (APCVD : Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition) pour élaborer des couches minces de V_2O_5 à partir de VOCl_3 et de H_2O dans une gamme de températures allant de 350 à 600 °C. La même équipe a également déposé des films minces dans les mêmes conditions de CVD à des températures inférieures à 450 °C, à partir de VCl_4 et de H_2O . Avec les deux précurseurs de vanadium, aucune réaction ne peut avoir lieu en absence d'eau, même à très haute température (au-delà de 600 °C).

Les couches déposées à haute température (550-600 °C) sont cristallisées et présentent les mêmes caractéristiques que le matériau massif. Ces couches n'ont pas été testées en batterie.

Signalons que Mantoux et coll. [79] ont préparé par CVD des couches minces de V_2O_5 à partir de précurseurs purs ou dilués de $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$. Un traitement thermique à 500 °C a également permis d'obtenir des couches de V_2O_5 cristallisées.

La technique CVD nécessite une haute température de dépôt incompatible avec l'utilisation de matériaux sensibles à ces conditions, ce qui présente un inconvénient.

Ces couches ont été testées comme électrode positive pour microbatteries au lithium, en utilisant un électrolyte liquide (1 M LiClO₄-propylène carbonate). Elles présentent des capacités réversibles de l'ordre de 250 mA.h.g⁻¹, lors du cyclage dans une fenêtre de potentiel allant de 3,8 à 2,2 V.

- **Dépôt par pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique est une technique de choix pour la réalisation d'électrodes en couches minces utilisables dans des systèmes miniaturisés. V₂O₅ en couches minces a été élaboré à partir soit d'une cible V₂O₅ [48,80,81,82], soit d'une cible vanadium métallique [43,83,84], en utilisant une pression partielle d'oxygène variable dans un gaz de décharge constitué d'argon. Les caractéristiques structurales et les performances électrochimiques des films sont étroitement corrélées aux conditions de dépôt (puissance, distance substrat-cible, pression partielle d'oxygène et pression totale, nature de la cible).

Benmoussa et coll. [80] ont montré que les couches déposées sans oxygène à partir d'une cible de V₂O₅ sont amorphes et celles élaborées sous une pression partielle d'oxygène présentent une structure cristallisée. L'augmentation de la pression partielle d'oxygène dans la chambre de pulvérisation a également pour effet une augmentation de la distance inter lamellaire sans changement notable de la coordination V-O. Les analyses XPS ont montré une réduction des ions V⁵⁺ après un traitement thermique des couches minces à 400 °C, résultat confirmé par les analyses DRX (apparition de pic de diffraction caractéristique d'une structure VO₂ monoclinique) dans le matériau.

Navone et coll. [84] ont étudié les caractéristiques structurales et électrochimiques de films minces déposés par pulvérisation cathodique à partir d'une cible vanadium métal. Ces couches se caractérisent par des comportements électrochimiques différents de ceux du matériau massif, en relation avec l'influence de la puissance de pulvérisation. Pour une forte puissance de pulvérisation (1000 Watt), les couches présentent une structure orthorhombique orientée préférentiellement suivant l'axe cristallographique *c* (orientation 001), tandis qu'une puissance de 500 Watt privilégie une orientation h00, les meilleurs résultats électrochimiques étant obtenus dans ce cas. Ainsi, pour des films de 0,8 μm d'épaisseur, la capacité est d'environ 26 μA.h.cm⁻², entre 3,8 et 2,8 V, sous une densité de courant de 10 μA.cm⁻². Notons que les films d'épaisseur supérieure à 2 μm présentent des capacités de 180 μA.h.cm⁻² obtenus

pour une densité de courant de $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ entre 3,8 et 2,15 V. Compte tenu de ces résultats, l'épaisseur des couches semble avoir une influence sur les performances électrochimiques.

Park et coll. [83] ont utilisé des couches minces V_2O_5 de différentes épaisseurs, déposées par pulvérisation cathodique radio-fréquence à partir d'une cible de V_2O_5 céramique ou d'une cible de vanadium métal. Ces couches ont été cyclées entre 3,5 et 1,5 V en électrolyte liquide (chaîne électrochimique Li/1 M $\text{LiClO}_4\text{-PC}/\text{V}_2\text{O}_5$). Après 100 cycles, la capacité en décharge des couches minces V_2O_5 (épaisseur = 90 à 230 nm) déposées à partir d'une cible V_2O_5 céramique (en utilisant une puissance de 100 W et cyclées sous une densité de courant de $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) diminue de $110 \mu\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ au premier cycle à $60 \mu\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ et reste stable après 1000 cycles. Les films minces de V_2O_5 d'épaisseur inférieure à $1 \mu\text{m}$, déposés à partir d'une cible de vanadium métal, présentent des capacités surfaciques de l'ordre de $100 \mu\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$, sous une densité de courant de $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Après 1000 cycles, la capacité est de l'ordre de $45 \mu\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Citons enfin les travaux de Bates et coll. [43] qui ont utilisé des films de V_2O_5 (élaborés à partir d'une cible de vanadium métal) en microbatterie tout solide (Li/LiPON/ V_2O_5). Les microbatteries de $1,21 \text{ cm}^2$ de surface et $0,13 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été cyclées à température ambiante entre 3,6 et 1,5 V, sous une densité de courant de $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Elles permettent d'intercaler 3 ions lithium par V_2O_5 (capacité estimée à $55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) au premier cycle avec une perte de capacité de 0,1% par cycle pendant 100 cycles.

Ainsi, la pulvérisation cathodique permet d'obtenir des films de V_2O_5 de faible épaisseur, de structure amorphe ou cristallisée à température ambiante, selon les conditions de dépôt. Contrairement aux autres techniques couches minces, le dépôt des couches cristallisées ne nécessite ni un chauffage préalable des substrats, ni une étape supplémentaire de recuit, ce qui constitue un gain de temps et d'argent du point de vue industriel. Ces couches présentent, sur une large fenêtre de potentiel et sur un grand nombre de cycles, de bonnes performances électrochimiques avec la possibilité d'intercaler un nombre d'ions lithium proche de celui intercalé dans le cas du matériau massif.

IV. Conclusion

La structure lamellaire du pentoxyde de vanadium, ainsi que la richesse structurale de son diagramme de phase en fonction de la quantité de lithium insérée, font de ce matériau un bon candidat pour des utilisations dans des accumulateurs au lithium.

Dans ce contexte, plusieurs travaux ont été publiés sur les différentes voies de synthèse, ainsi que sur l'intercalation chimique et électrochimique du lithium dans ce matériau.

Ces études ont mis en évidence des différences au niveau des caractéristiques structurales et du comportement électrochimique, selon la voie de synthèse utilisée.

Dans le but d'appréhender les mécanismes responsables des différentes transformations de phases et les différences de comportement électrochimique, plusieurs études de caractérisation en particulier par diffraction de rayons X ont été publiées dans la littérature.

Par contre, peu de travaux ont été réalisés pour préciser les évolutions électroniques associées au processus d'intercalation (et de désintercalation) du lithium dans ce matériau.

Références bibliographiques

- [1] - M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* 10 No. 10 (1998), 725.
- [2] - J.-M. Tarascon, *L'Actualité Chimique* (mars 2002).
- [3] - J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *J. Power Sources* 68 (1997), 87.
- [4] - J. Chouvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, B. Simon, Ph. Biensan, *J. Power Sources* 81-82 (1999), 277.
- [5] - J. Sarradin, N. Benjelloun, G. Taillades, M. Ribes, *J. Power Sources* 97-98 (2001), 208.
- [6] - R.A. Huggins, *J. Power Sources* 81-82 (1999), 13.
- [7] - P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* 407 (2000), 496.
- [8] - D. Guyomard, C. Sigala, A. Le Gal La Salle, Y. Piffard, *J. Power Sources* 68 (1997), 692.
- [9] - Y. Piffard, F. Leroux, D. Guyomard, J.-L. Mansot, M. Tournoux, *J. Power Sources* 68 (1997), 698.
- [10] - P.P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villon, *Solid State Ionics* 144 (2001), 185.
- [11] - J. Rouxel, in : *F. Levy (Ed.), Intercalated Layer Materials, Reidel, Dordrecht*, 201 (1979).
- [12] - S.D. Jones, J.R. Akridge, *J. Power Sources* 44 (1993), 505.
- [13] - G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, *A. Mat. Sci & Eng.* B3 1989, 19.
- [14] - C. Delmas, J.J. Braconnier, P. Hagenmuller, *Mater. Rev. Bull.* 17 (1982), 117.
- [15] - J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 414 (2001), 359.
- [16] - J.R. Dahn, U. Von Sacken, M.W. Juzkow, H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc* 138 (1991), 2207.
- [17] - C. Delmas, I. Saadoune, A. Rougier, *J. Power Sources* 43-44 (1993), 595.
- [18] - D. Guyomard, *L'Actualité Chimique* (juillet 1999), 10.
- [19] - S. Madhavi, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, S.F.Y. Li, *J. Power Sources* 93 (2001), 156.
- [20] - J.S. Weaving, F. Coowar, D.A. Teagle, J. Cullen, V. Dass, P. Bindin, R. Green, W.J. Macklin, *J. Power Sources* 97-98 (2001), 733.
- [21] - F. Orsini, E. Baudrin, S. Denis, L. Dupont, M. Touboul, D. Guyomard, Y. Piffard, J.-M. Tarascon, *Solid State Ionics* 107 (1998), 123.
- [22] - C. Rossignol, G. Ouvrard, *J. Power Sources* 97-98 (2001), 491.

- [23] - J.-M. Tarascon, E. Wang, F.K. Shokoohi, W.R. McKinnon, S. Colson, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991), 2859.
- [24] - Q. Zhong, A. Bonakadarpour, M. Zhang, Y. Gao, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), 205.
- [25] - M. Mohamedi, M. Makino, K. L. Dokko, T. Itho, I. Uchida, *Electrochim. Acta* 48 (2002), 79.
- [26] - J. Barker, E. S. Saidi, M.Y. Saidi, *Electrochim. Acta* 40 (1995), 949.
- [27] - K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, Y. Saidi, J. Barker, I. Olsen, R. Pynenburg, R. Koksang, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), 820.
- [28] - C. Delmas, S. Brethes, M. Ménétrier, *J. Power Sources* 34 (1991), 113.
- [29] - J. Livage, *Chem. Mater* 3 (1991), 578.
- [30] - J. Livage, *Solid State Ionics* 86-88 (1996), 935.
- [31] - B.B. Owens, S. Passrini, W.H. Smyrl, *Electrochim. Acta* 45 (1999), 215.
- [32] - D.B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, B.B. Owens, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 143(7) (1996), 2099.
- [33] - P. Soudan, J. P. Pereira-Ramos, J. Farcy, G. Grégoire, N. Baffier, *Solid State Ionics* 135 (2000), 291.
- [34] - J. Farcy, S. Maingot, P. Soudan, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier, *Solid State Ionics* 99 (1997), 61.
- [35] - J.-M. Tarascon, A. Percheron-Guéguan, *Electrochim. Acta* 40 (1995), 913.
- [36] - J.-M. Tarascon, M. Armand, *Lettre des Sciences Chimiques 65/L'Actualité Chimique* 3 (1998), 12.
- [37] - D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y.S. Cohen, H.-J. Kim, M. Schmidt, *Electrochim. Acta* 47 (2002), 1.
- [38] - Y. Tominaga, S. Hirahara, S. Asai, M. Sumita, *Polymer* 46 (2005), 8113.
- [39] - G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, in CNRS patent, WO9005387 (1988).
- [40] - P. Brike, W.F. Chu, W. Weppner, *Solid State Ionics* 93 (1997), 1.
- [41] - N.J. Dudney, *Mater. Sci. Eng. , B* 11- (2005), 245.
- [42] - M. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K. Ohta, K. Nishidate, S. Komaba, H. Groult, D. Devilliers, B. Kaplan, *J. Power Sources* 97-98 (2001), 798.
- [43] - J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, *Solid State Ionics* 53-56 (1992), 647.

- [44] - M.V. Reddy, C. Wannek, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, *J. Power Sources* 119-121 (2003), 101.
- [45] - K.-H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, H.-J. Sohn, *Solid State Ionics* 160 (2003), 51.
- [46] - X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, Jr, F.X. Hart, *J. Electrochem. Soc* Vol. 14, No. 2 (1997), 524.
- [47] - M.S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc* 123 (1976), 315.
- [48] - S. Koike, T. Fujieda, T. Sakai, S. Higuchi, *J. Power Sources* 81-82 (1999), 581.
- [49] - D.B. Le, S. Passerini, A.L. Tipton, B.B. Owens, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc* 142(6) (1995), 102.
- [50] - A.L. Tipton, S. Passerini, B.B. Owens, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc* 143 (11) (1996), 3473.
- [51] - H.G. Bachman, F.R. Ahmed, W.H. Barnes, *Zeit; für Krist*, 115 (1961), 110.
- [52] - R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallogr. C* 42 (1986), 1467.
- [53] - L. Fiermans, P. Clauws, W. Lambrecht, L. Vandenbrouke, J. Vennik, *Phys. Status Solidi (a)* 59 (1980), 485.
- [54] - C. Delmas, H.C. Auradou, J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, J.P. Doumerc, *Solid State Ionics* 69 (1994), 257.
- [55] - M.S. Whittingham, M.B. Dines, *J. Electrochem. Soc* 124 (1977), 1387.
- [56] - J. Galy *J. Solid State Chem.* 100 (1992), 229.
- [57] - C.R. Walk, in : *Lithium Batteries*, J.P. Gabano (Academic Press, London, 1983) p. 265.
- [58] - A. Tranchant, R. Messina, J. Perrichon, *J. Electroanal. Chem.* 113 (1980), 225.
- [59] - J.P. Pereira-Ramos, R. Messina, J. Perrichon, *J. Power Sources* 16 (1985), 193.
- [60] - D.W. Murphy, P.A. Christian, F.J. Disalvo, J.V. Waszczak, *Inorg.Chem.* 18 (1979), 2800.
- [61] - P.J. Dickens, S.J. French, A.T. Hight, M.F. Pye, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979), 1295.
- [62] - J.M. Cocciantelli, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, J. Labat, *J. Power Sources* 34 (1991), 103.
- [63] - J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, C. Delmas, J.P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, J. Labat, *Solid State Ionics* 78 (1995), 143.
- [64] - A. Hardy, J. Galy, A. Casalot, M. Pouchard, *Extrait du Bulletin de la société Chimique de France* (1965), 1056.

- [65] - P. Rozier, J. M. Savariault, J. Galy, C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger Eur, *J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996), 1.
- [66] - J.M. Savariault, P. Rozier, *Physica B* 234-236 (1997), 97.
- [67] - X. Rocquefelte, F. Boucher, P. Gressier, G. Ouvard, *Chem. Mater.* 15 (2003), 1812.
- [68] - R.J. Cava, A. Santoro, D. W. Murphy, S. M. Zahurak, R. M. Fleming, P. Marsch, R. S. Roth, *J. Solid State Chem.* 65 (1986), 63.
- [69] - P. Rozier, J.M. Savaiault, J. Galy, *Solid State Ionics* 98 (1997), 133.
- [70] - J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, C. Delmas, J.P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 50 (1992), 99.
- [71] - J. Galy, J. Darriet, P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Min* 8 (1971), 509.
- [72] - C. Delmas, H. Cognac-Auradou, *J. Power Sources* 54 (1995) 406.
- [73] - C.V. Ramana, O.M. Hussain, B.S. Naidu, P.J. Reddy, *Thin Solid Films* 305 (1997), 219.
- [74] - C.V. Ramana, O.M. Hussain, S. Uthanna, B.S. Naidu, *Optical Materials* 10 (1998), 1001.
- [75] - C.V. Ramana, O.M. Hussain, B.S. Naidu, P.J. Reddy, Sa.K. Narayandass, D. Mangalraj, *Proc. Of National Conference on Thin Film Characterization and Applications*, (1991), 161.
- [76] - C.V. Ramana, O.M. Hussain, R. Pinto, C.M. Julien, *App. Surf. Sci.* 207 (2003), 135.
- [77] - C. Julien, E. Haro-Poniatowski, M.A. Camacho-López, L. Escobar-Alarcón, J. Jiménez-Jarquín, *Mater. Sci.Eng., B* 65 (1999), 170.
- [78] - M.N. Field, I.P. Parkin, *J. Mater. Chem.* 10 (2000), 1863.
- [79] - A. Mantoux, H. Groult, E. Balnois, P. Doppelt, L. Gueroudji, *J. Electrochem. Soc* 151 (2004), A368.
- [80] - M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna, E.L. Ameziane, *Thin Solid Films* 265 (1995), 22.
- [81] - Y.J. Park, N.G. Park, K.S. Ryu, S.H. Chang, S.C. Park, S.M. Yoon, D.K. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 22, No9 (2001), 1015.
- [82] - N. Kumagai, S. Komaba, O. Nakano, M. Baba, H. Groult, D. Devilliers, *Electrochemistry* 72 (2004), 261.
- [83] - Y. J. Park, K. S. Ryu, K. M. Kim, N. G. Park, M. G. Kang, S. H. Chang, *Solid State Ionics* 154-155 (2002), 229.

[84] - C. Navone, J.P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot, *J. Power Sources* 146 (2005), 327.

CHAPITRE II

Oxydes de vanadium, composés de référence et V_2O_5 massif

I. Introduction

Avant d'aborder l'étude des couches minces à base de V_2O_5 , il était nécessaire de préciser les signatures expérimentales associées en XPS aux différents états d'oxydation du vanadium. Ceci nous a conduits à réaliser une étude couplée, pics de cœur-bandes de valence, sur des oxydes de vanadium classiques : V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et le vanadium métal.

Nous avons également suivi par XPS les évolutions électroniques associées à l'intercalation du lithium dans V_2O_5 . Des analyses systématiques ont ainsi été réalisées à différents potentiels d'arrêt du premier cycle d'une batterie utilisant V_2O_5 comme électrode positive.

Nous avons examiné la cohérence de ces résultats d'ordre électronique avec ceux déduits des études structurales sur ce matériau.

Parallèlement, afin de compléter et d'approfondir ce travail expérimental, une approche théorique a été entreprise par le biais de calculs quantiques effectués sur certaines phases lithiées caractéristiques.

II. Quelques notions essentielles

En préliminaire à la présentation et à la discussion de nos résultats, il nous a semblé nécessaire de décrire brièvement la principale technique expérimentale utilisée dans le cadre de ce travail, ainsi que des principes fondamentaux de la méthode théorique présentée dans ce chapitre. Toutes les études par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) ont été réalisées au LCTPCM-UMR 5624 (IPREM-FR2606).

❖ Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X

La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS ou ESCA), technique d'extrême surface ($\sim 50 \text{ \AA}$), est un moyen d'investigation parmi les plus directs de la structure chimique et électronique des matériaux. Elle consiste en l'analyse des électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation de l'énergie

permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} du photoélectron k à l'énergie de liaison E_l ou potentiel d'ionisation par la relation :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k)$$

D'où

$$E_l = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) = h\nu - E_{cin}(k)$$

E_i et E_f étant les énergies du système dans les états fondamentaux initial (neutre à N électrons) et final (ionisé à $N-1$ électrons).

Le principe de la mesure consiste donc à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons éjectés et à en déduire les énergies de liaison. D'un point de vue pratique, c'est le niveau de Fermi qui est utilisé comme référence dans le cas des solides.

On distingue généralement les potentiels d'ionisation de coeur (≈ 30 à 1000 eV) et de valence (≈ 0 à 30 eV).

Pics de coeurs et analyse élémentaire

L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux pics de coeur réside dans la sensibilité de ces paramètres à l'environnement chimique des atomes. La notion de déplacement chimique (ou variation de l'énergie de liaison par rapport à une référence donnée) peut être appréhendée sachant que pour une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome électroattracteur. Or, extraire un électron d'un environnement enrichi en électrons requiert moins d'énergie ; l'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome le plus électro attractif est donc augmentée, par suite le pic de coeur correspondant apparaît sur le spectre à une énergie de liaison plus basse.

De telles considérations ont conduit au modèle des charges électrostatiques qui exprime une corrélation entre la variation d'énergie de liaison et la charge de l'atome A ionisé :

$$\Delta E_l \leftrightarrow qA$$

Il faut toutefois noter que trois facteurs peuvent perturber de telles corrélations :

- Le potentiel électrostatique associé à la distribution de charge sur les atomes voisins du site ionisé.
- Les effets d'état final liés à la réorganisation du cortège électronique suite à l'éjection du photoélectron.
- Les différences de fonction de travail.

De façon globale et sur la base de références, l'analyse en haute résolution des pics de cœur, qui constitue le mode d'exploitation principal de la technique XPS, fournit des informations sur l'environnement chimique des atomes, les degrés d'oxydation, les transferts électroniques...

La mesure de l'intensité des pics de cœur XPS (surface), la connaissance des sections efficaces de photoionisation et des énergies cinétiques correspondantes permettent de déterminer la composition élémentaire de surface d'un matériau.

Spectres de valence

L'analyse des spectres de valence en XPS, bien que moins courante que celle des pics de cœur, n'en est pas moins riche d'informations.

En effet, ces spectres correspondent à une visualisation expérimentale des densités des états électroniques occupés et sont ainsi susceptibles de renseigner sur la nature des liaisons chimiques et les interactions interatomiques. Elles peuvent ainsi servir d'empreinte pour des détails structuraux fins.

L'interprétation approfondie des bandes de valences nécessite cependant le support de calculs théoriques. Pour les phases cristallisées, l'utilisation de codes adaptés au traitement de systèmes périodiques permet d'accéder au calcul des densités des états électroniques (DOS) occupés.

Les confrontations expérience-théorie (spectre de valence XPS-DOS (Density of states)) impliquent une modulation des DOS théoriques par les sections efficaces de photoionisation variables selon l'atome A et l'orbitale o considérés ($\sigma_{A,o}$).

Cette modulation s'effectue par le biais d'une pondération des DOS partiels exprimés par type d'atome et d'orbitale (DOS_{A,o}) :

$$\text{DOS}_{\text{totalmodulé}} = \sum_{A,o} \sigma_{A,o} \times \text{DOS}_{A,o}(E)$$

Le principe de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, ses modes d'exploitation et les conditions opératoires propres à ce travail sont détaillés dans l'annexe 1.

❖ Calculs quantiques en méthode FP-LAPW

Les calculs théoriques réalisés dans le cadre de ce travail ont été effectués par la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave), qui se place dans le cadre de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), dont les fondements ont été élaborés par Hohenberg et Kohn [1,2]. Elle utilise les approximations de la densité locale de spin (LSDA) ou sa version améliorée incluant des corrections de gradient GGA [3], et correspond à une approche de type « muffin-tin ». La cellule unité est ainsi partitionnée en deux parties :

- La région des sphères atomiques (non recouvrantes) centrées sur les atomes.
- La région intersphère (entre les sphères).

Dans chaque région, des bases différentes sont utilisées : combinaison de produits de fonctions radiales et d'harmoniques sphériques pour les sphères atomiques, développement en ondes planes pour l'intersphère.

Il convient de signaler qu'en méthode FP-LAPW, aucune hypothèse n'est faite quant à la forme du potentiel contrairement aux autres méthodes de ce type (par exemple en LMTO : Linear Muffin Tin Orbital) où le potentiel et la densité de charge sont moyennés sphériquement autour de chaque centre atomique.

Ceci confère à la méthode FP-LAPW une grande précision au niveau des calculs de l'énergie totale, des structures de bandes...

Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du code WIEN97 développé par Blaha et al. [4].

Cette méthode, ainsi que les conditions de calcul seront présentés de façon détaillée dans l'annexe 2.

III. Composés de référence V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et Vanadium métal

Les échantillons des différents oxydes de vanadium analysés par XPS se présentent sous forme de pastilles frittées préparées en boîte à gants. Le vanadium métal est constitué d'un feuillet métallique ayant subi un léger décapage ionique sous ultra-vide afin de s'affranchir de la contamination d'extrême surface.

III.1. Structures cristallographiques

- V_2O_5

Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) est classiquement considéré comme un isolant diamagnétique de gap ~ 2 eV [5]. Le vanadium est formellement au degré d'oxydation +5 correspondant à une configuration électronique « d^0 ». Rappelons que V_2O_5 cristallise dans une structure orthorhombique, dans le groupe d'espace Pmmn. La structure en feuillet est constituée de polyèdres VO_5 liés entre eux par des arêtes et des sommets (figure II.1). Les paramètres de maille sont : $a = 11,512$ Å, $b = 3,564$ Å et $c = 4,368$ Å [6].

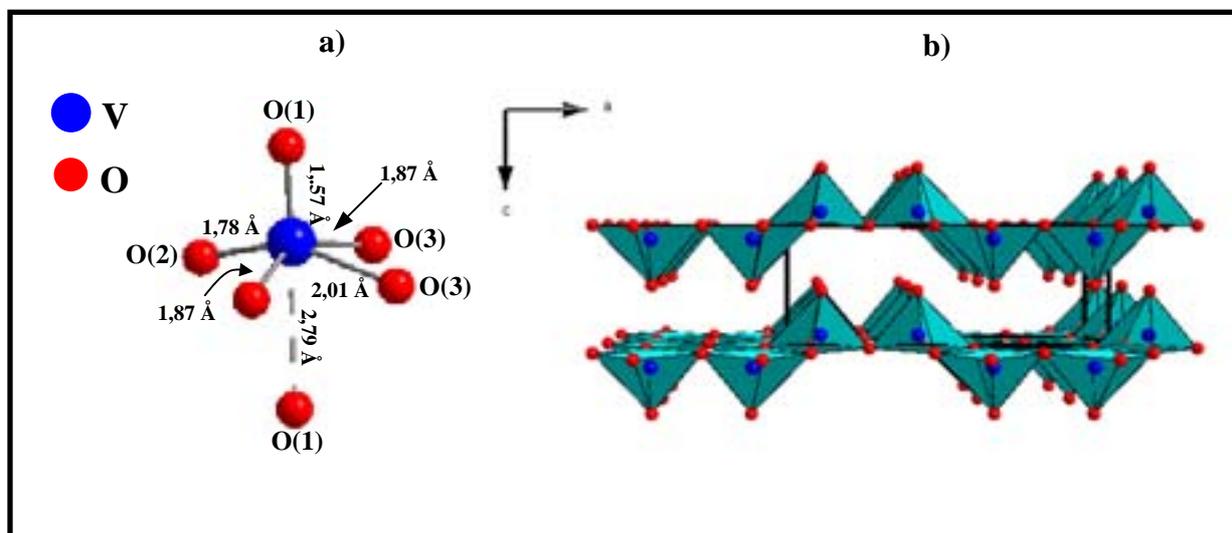


Figure II.1 : a) Coordination pseudo-octaédrique du vanadium dans V_2O_5 , b) Représentation de la structure de V_2O_5 à partir de polyèdres de coordination VO_5 .

- VO_2

Le vanadium dans une structure VO_2 est formellement caractérisé par un degré d'oxydation +4, correspondant à une configuration électronique de type d^1 pour les atomes de vanadium. VO_2 présente une transition semiconducteur - métal à 340 K [7,8], associée à une transformation de phase de monoclinique à basse température à rutile à haute température. De façon plus précise, la forme haute température correspond à une structure quadratique (groupe d'espace $P4_2/mnm$), alors que la forme basse température présente une structure monoclinique distordue (groupe d'espace $P2_1c$) [9].

La transformation de phase de VO_2 a été très discutée, certains en trouvent l'origine dans un scénario Mott-Hubbard, d'autres l'attribuent à un couplage électron-phonon (mécanisme de Peierls) sur la base de changement de symétrie cristalline d'une structure rutile (au dessus de 340 K) à une structure rutile distordue (système monoclinique), au dessous de 340 K.

Il faut noter que dans les deux structures, les atomes de vanadium sont dans une coordination octaédrique VO_6 .

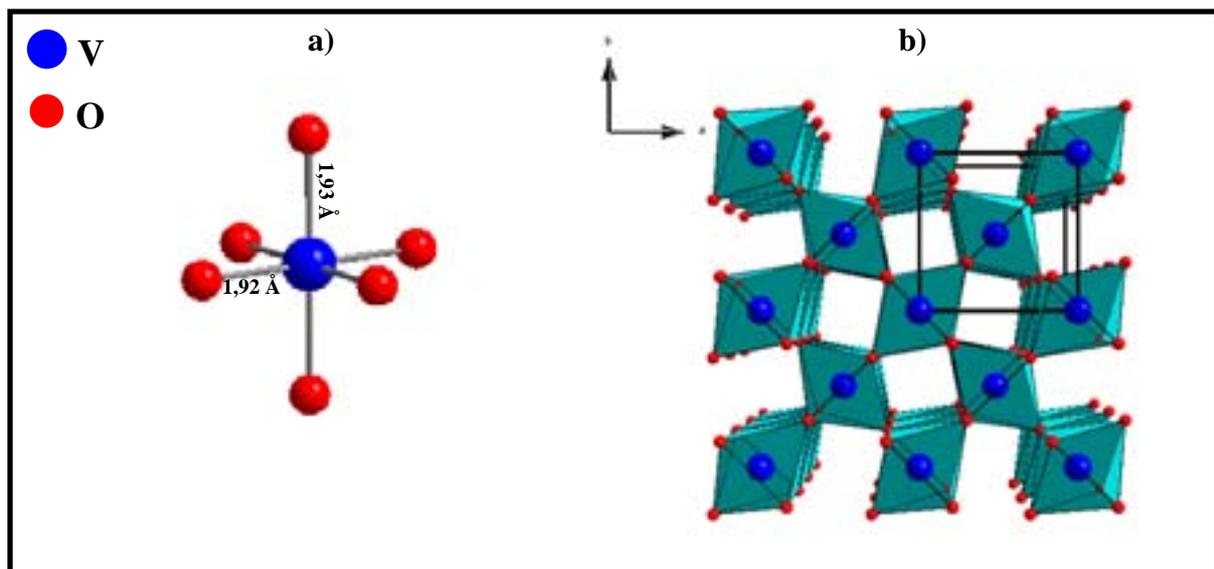


Figure II.2 : a) Coordination octaédrique du vanadium dans VO_2 , b) Représentation de la structure VO_2 à partir d'octaèdres de coordination VO_6 [8].

- V_2O_3

Les atomes de vanadium dans V_2O_3 sont caractérisés par un degré d'oxydation formel +3 correspondant à une configuration électronique de type d^2 . V_2O_3 paramagnétique cristallise à haute température (au dessus de 155 K) dans une structure trigonale de type corindon dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Au dessous de 155 K, V_2O_3 est un isolant antiferromagnétique, et cristallise dans une structure monoclinique appartenant au groupe d'espace $I2/a$ [9]. Dans les deux structures, le vanadium est dans un environnement octaédrique VO_6 distordu (figure II.3).

V_2O_3 a souvent été considéré comme le prototype des composés " Mott-Hubbard " avec $U_{dd} < \Delta$ (Δ : énergie de transfert de charge $O2p \rightarrow M3d$. U_{dd} : énergie de répulsion coulombienne entre deux électrons d). Cependant la nature de la transformation de phase ainsi que l'ordre antiferromagnétique sont des phénomènes encore mal compris.

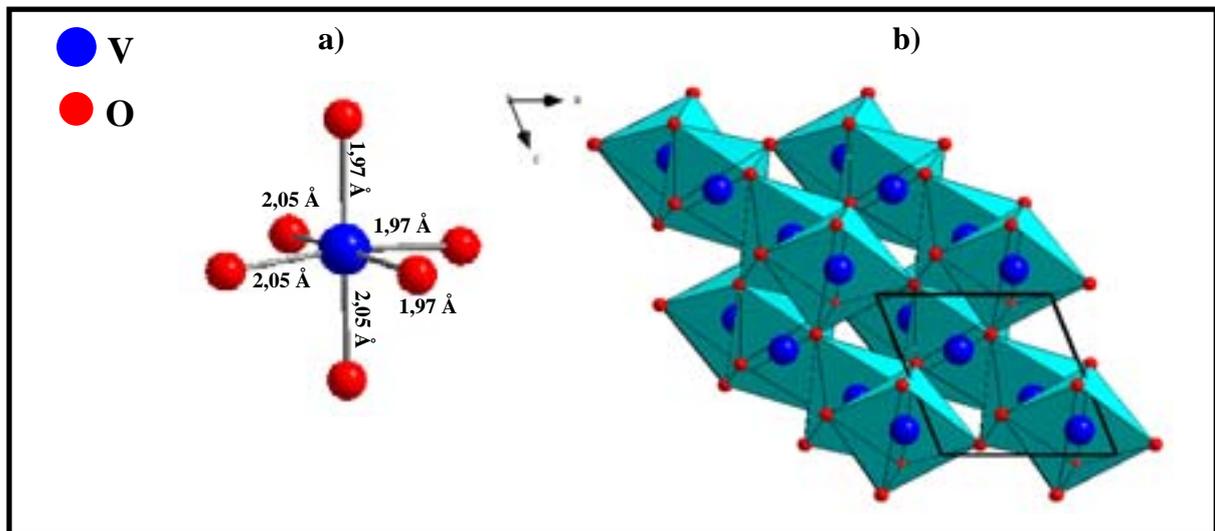


Figure II.3 : a) Coordination octaédrique du vanadium dans V_2O_3 , b) Représentation de la structure V_2O_3 à partir d'octaèdres de coordination VO_6 [8].

III.2. Analyses par XPS

III.2.1. Pics de cœur

L'analyse XPS du pic de cœur V2p_{3/2} de l'atome de vanadium dans V₂O₅, met en évidence un pic à 517,4 eV (largeur à mi-hauteur = 1,2 eV) (figure II.4-a) qui permet de caractériser le degré d'oxydation +5 du vanadium en environnement oxygéné (configuration électronique de type d⁰ pour les atomes de vanadium).

Pour VO₂, l'analyse XPS du pic de cœur V2p_{3/2}, fait apparaître un pic de largeur nettement plus importante que dans le cas de V₂O₅. Sur la base d'une désomation en un nombre minimum de composantes et en respectant des largeurs à mi-hauteur convenables, deux composantes suffisent pour rendre compte du spectre expérimental (épaulement marqué vers les basses énergies de liaison). Il faut noter également que dans ce système, l'existence d'une couche d incomplète (configuration « d¹ ») ne permet pas d'exclure la présence d'une structure multiplet contribuant à l'élargissement du pic.

Les résultats obtenus nous conduisent ainsi à attribuer, dans le cas de VO₂, la composante à 516,2 eV au degré d'oxydation +4 du vanadium ; la présence d'une composante à 517,4 eV recouvre vraisemblablement une structure multiplet associée au V⁴⁺ (figure II.4-b) mais également une certaine quantité de V⁵⁺ résultant d'une oxydation de surface.

Dans le cas de V₂O₃, nous n'avons pu disposer d'un échantillon convenable, le spectre obtenu mettant en évidence une oxydation de surface importante. La désomation réalisée permet seulement de proposer une signature des ions V³⁺ vers 515,0 eV ; en raison de l'imprécision de la détermination, nous noterons cette signature « V³⁺ » (figure II.4-c) dans la suite de ce travail.

L'analyse XPS du pic de cœur V2p_{3/2} du vanadium métal permet d'identifier un pic fin à 512,3 eV, caractéristique d'un vanadium métallique (figure II.4-d).

Ces analyses XPS présentent un accord d'ensemble avec la moyenne des valeurs publiées dans la littérature [5,7,10,11,12] (tableau II.1) pour les degrés d'oxydation +5 et +4. Il faut souligner également, qu'à notre connaissance, il n'existe aucune valeur précise attribuée à l'énergie de liaison caractéristique de V³⁺.

Pour les deux composés de référence VO_2 et V_2O_5 , l'analyse XPS du pic de cœur O1s a mis en évidence un pic toujours situé vers 530,3 eV. L'évolution parallèle du pic V2p vers les basses énergies de liaison conduit à une différence Δ (E_1 O1s - E_1 V2p) qui croit de V_2O_5 à VO_2 , correspondant à une augmentation de l'ionicté moyenne de la liaison V-O.

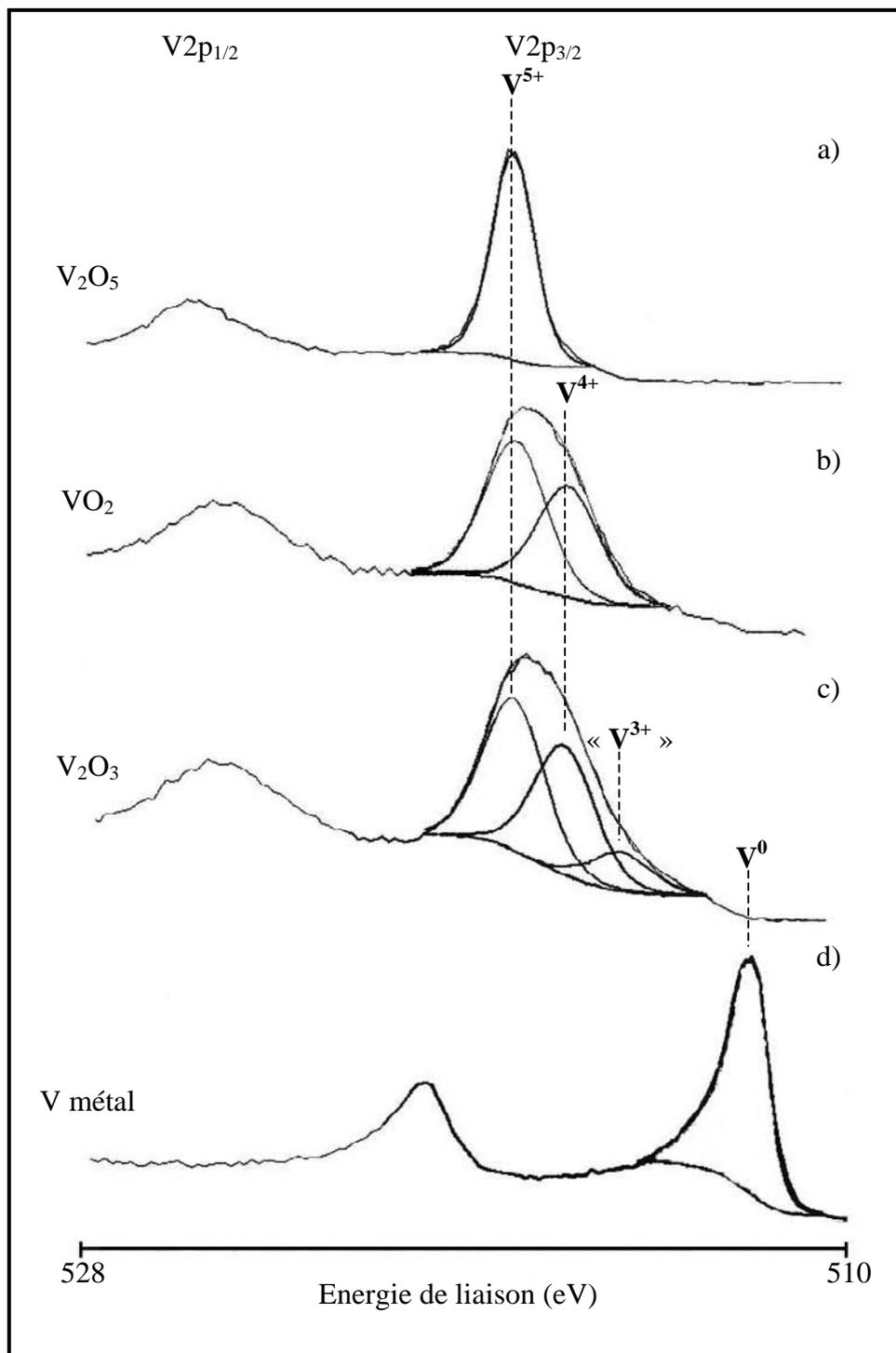


Figure II.4 : Pics de cœur V2p_{3/2-1/2} des matériaux de référence a) V_2O_5 , b) VO_2 , c) V_2O_3 et d) V métal.

Matériaux	Energie de liaison (eV)
V ₂ O ₅ (V ⁵⁺ 2p _{3/2}) (a)	517,4
Références [7; 10; 11; 12] (b)	516,9 ; 517,2 ; 517,0 ; 517,7
VO ₂ (V ⁴⁺ 2p _{3/2}) (a)	516,2
Références [7; 10; 11] (b)	516,2 ; 516,0 ; 515,6
V ₂ O ₃ (V ³⁺ 2p _{3/2}) (a)	~ 515,0
Références [7; 10; 11] (b)	~ 515,7 ; ~ 515,9 ; ~ 515,2
V métal (V ⁰ 2p _{3/2}) (a)	512,3
Références [7] (b)	512,4

Tableau II.1 : Energies de liaison (eV) des pics caractéristiques des différents degrés d'oxydation des ions vanadium (a) mesures effectuées au laboratoire, (b) références de la littérature.

III.2.2. Analyse des bandes de valence

Parallèlement, nous avons entrepris l'étude des bandes de valence des composés de référence : V₂O₅, VO₂ et vanadium métal (figure II.5). Ces spectres de valence sont reportés sur une plage énergétique comprise entre 0 et 28 eV. Pour les deux oxydes de vanadium de référence, nous observons un massif fin situé vers les hautes énergies de liaison, principalement attribuable à l'ionisation des orbitales 2s des atomes d'oxygène (figure II.5). Le deuxième massif, localisé à plus basse énergie de liaison requiert pour son interprétation une modélisation théorique, effectuée à partir de calculs quantiques (méthodologie FP-LAPW-DFT : Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave-Density Fonctionnal Theory implantée dans le code Wien97). Les conditions de calcul sont reportées dans l'annexe 2.

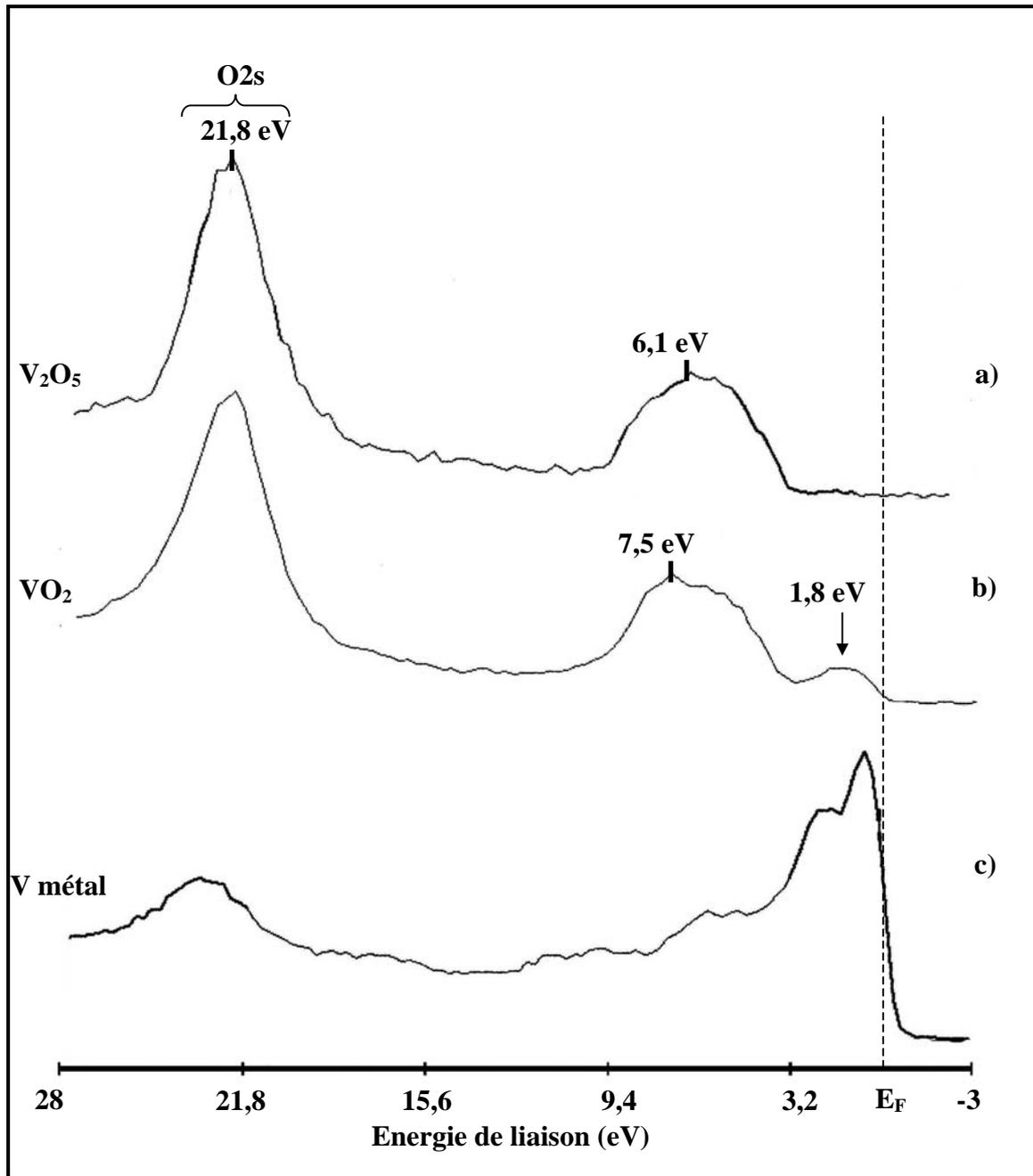


Figure II.5 : Bandes de valence des matériaux de référence a) V_2O_5 , b) VO_2 et V métal.

Dans le cas de V₂O₅, le tracé des densités d'états (DOS) (figure II.6-a) correspondant au massif considéré (situé en dessous du niveau de Fermi (E_F)) permet d'attribuer cette bande à l'interaction des orbitales 2p des atomes d'oxygène (majoritaires) avec les orbitales 3d des atomes de vanadium. Ce résultat est à rapprocher d'un travail antérieur dans le cadre d'un modèle de cluster qui conclut à l'existence d'une forte énergie « d'hybridation » V3d-O2p [5].

Il faut également souligner qu'au dessus de E_F , on observe des massifs à forte localisation sur les orbitales 3d du vanadium.

Pour VO₂ (figure II.6-b), l'allure différente du massif expérimental aux environs de 7,5 eV s'interprète sur la base d'une contribution différente des orbitales 3d (20% dans V₂O₅ et 30% dans VO₂) ; cette différence se trouve exaltée par la section efficace de photoionisation des orbitales V3d par rapport aux orbitales 2p de l'oxygène.

Expérimentalement, nous observons juste en dessous du niveau de Fermi pour VO₂ une composante de faible intensité à 1,8 eV (figure II.5). La présence de cette bande localisée essentiellement sur les orbitales 3d des atomes de vanadium (figure II.6-b) traduit une configuration de type 3d¹, caractéristique du degré d'oxydation +4 des ions vanadium dans VO₂. L'absence de ce pic pour V₂O₅ est cohérente avec la présence unique d'ions V⁵⁺ (configuration électronique de type d⁰). Il s'agit là d'un point important qui pourra permettre d'identifier de façon complémentaire à l'analyse du pic de cœur V2p, la présence d'ions V⁴⁺.

Dans le cas du vanadium métal, l'allure caractéristique de la bande de valence d'un élément métallique apparaît clairement.

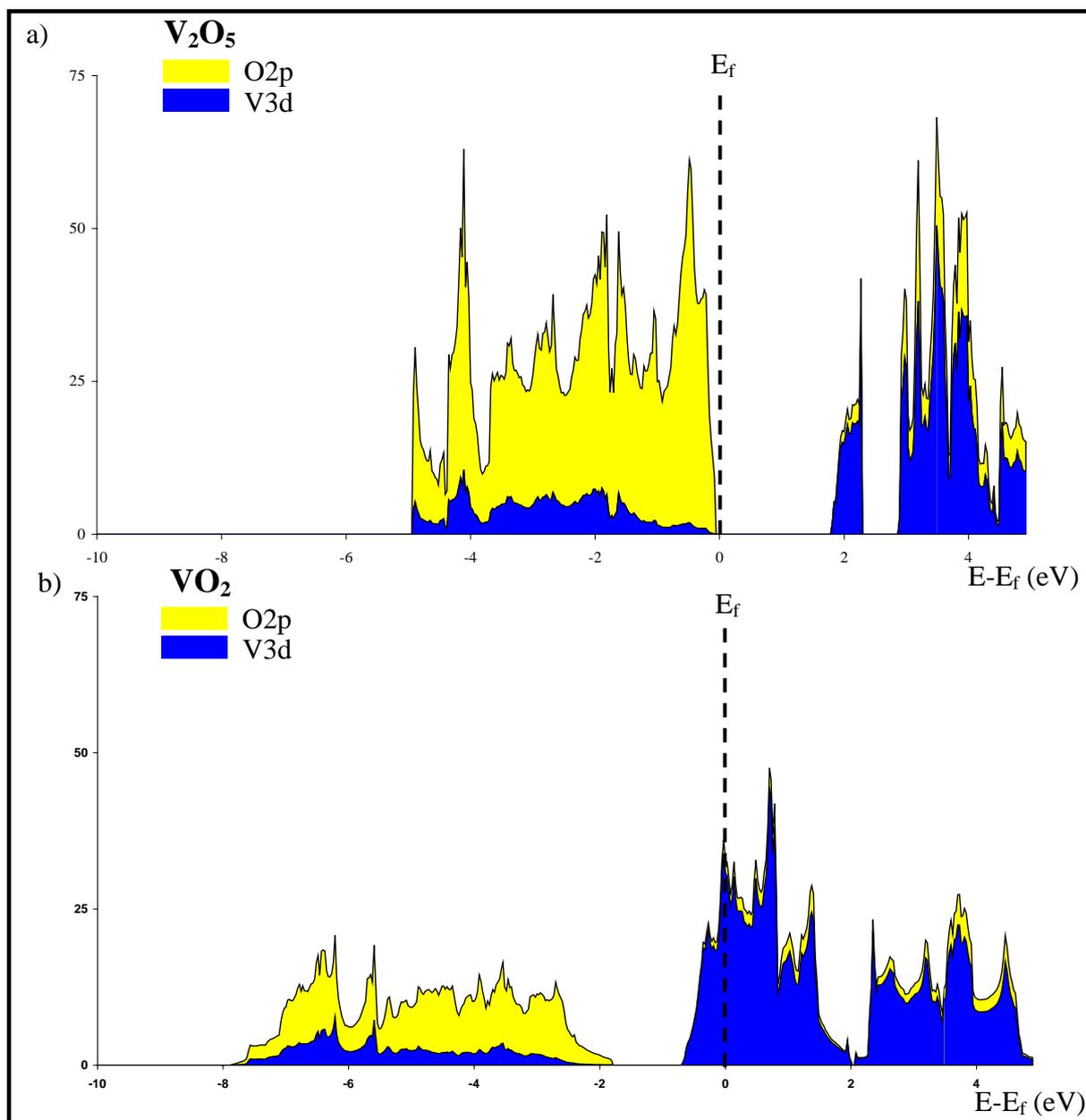


Figure II.6 : Densité d'états partielles projetées sur les orbitales 2p des atomes d'oxygène et 3d des atomes de vanadium pour a) V_2O_5 et b) VO_2 .

IV. Etude de l'intercalation du lithium dans V_2O_5 massif

IV.1. Analyse par XPS du processus redox au cours du premier cycle d'une batterie Li/ V_2O_5

Nous avons suivi le processus d'intercalation et de désintercalation du lithium dans V_2O_5 par le biais d'analyses XPS à différents potentiels d'arrêt du premier cycle d'une batterie Li/ V_2O_5 . De façon plus précise, l'accumulateur (Li/1M LiAsF₆, EMC/88% V_2O_5 + 10% noir de carbone + 2% téflon (pourcentage massique)) a été cyclé de manière galvanostatique sous une densité de courant de 200 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et dans une fenêtre de potentiel de 1,5 à 3,7 V/Li. A chaque potentiel d'arrêt, la batterie est démontée en boîte à gants, l'électrode est prélevée et rincée à l'éthyl méthyl carbonate à l'intérieur de la boîte à gants. L'électrode est ensuite placée dans un tube hermétique et introduite dans une boîte à gants directement reliée au spectromètre XPS. Ces procédures rigoureuses sont nécessaires pour disposer de données fiables sur ces matériaux lithiés fortement hygroscopiques.

Les analyses XPS ont été effectuées aux potentiels d'arrêts suivants : point de départ, en cours de décharge à (3,2 V/Li, 2,3 V/Li, 1,9 V/Li et 1,5 V/Li), et en fin de charge (3,7 V/Li) (symbolisés par des ronds noirs sur la figure II.7).

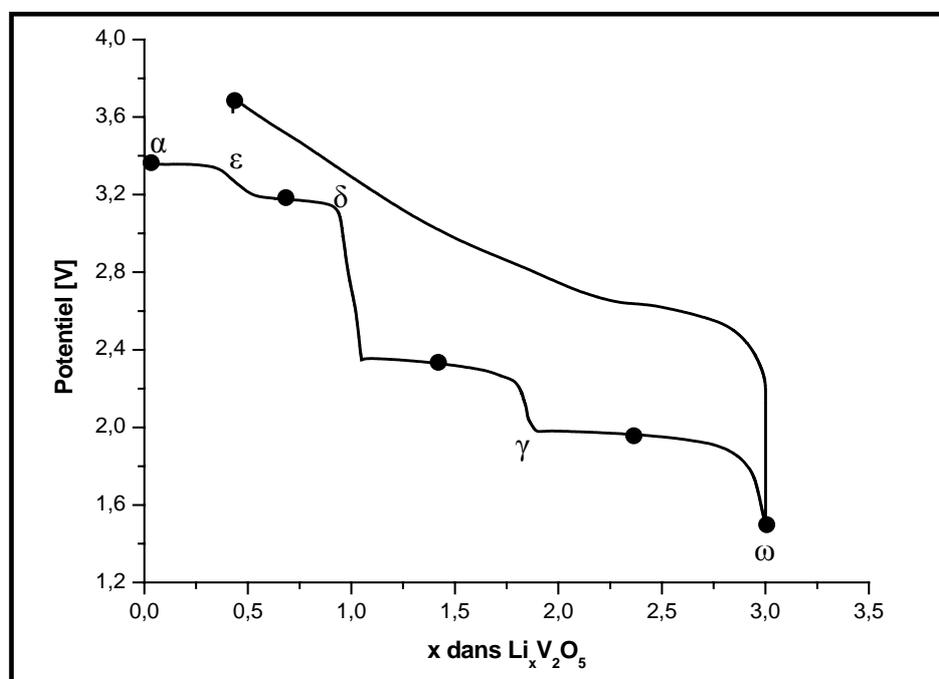


Figure II.7 : Allure de la courbe de cyclage galvanostatique correspondant au premier cycle de décharge/charge de V_2O_5 massif.

L'analyse du pic de cœur V2p_{3/2} du matériau V₂O₅ massif présente au point de départ une composante unique à 517,4 eV, caractéristique d'un degré d'oxydation +5 des ions vanadium (figure II.8). Au cours de l'intercalation du lithium, pour une décharge de 3,2 V/Li (taux de lithium intercalé $\Delta x_{Li} = 0,6$), correspondant au deuxième plateau de la courbe électrochimique du premier cycle, apparaît une seconde composante vers les basses énergies de liaison (516,1 eV), indiquant une réduction partielle des ions V⁵⁺ en ions V⁴⁺. Pour un potentiel d'arrêt de 2,3 V/Li ($\Delta x_{Li} = 1,2$), l'intensité de cette composante augmente au détriment du pic de vanadium au degré d'oxydation +5 (tableau II.2). Notons que les pourcentages atomiques relatifs des atomes de vanadium +5 (45%) et +4 (55%) sont voisins ; ceci paraît cohérent avec intercalation de plus de 1 Li, impliquant formellement la coexistence de degrés d'oxydation +4 et +5 sur ce plateau caractéristique de la transformation de phase $\delta \rightarrow \gamma$. Ce résultat pourrait aussi être rapproché des caractéristiques de la structure cristallographique de la phase γ -Li_xV₂O₅ (x = 1) [13] ; en effet, dans cette phase, deux types de vanadium en proportion identique sont observés, occupant deux sites cristallographiques différents et pouvant être associés à des transferts électroniques non équivalents.

Pour une décharge de 1,9 V/Li ($\Delta x_{Li} = 2,2$), on observe à côté des pics caractéristiques d'ions V⁵⁺ et V⁴⁺ l'apparition d'un troisième pic à 515,0 eV ; compte tenu des résultats obtenus au niveau des composés de référence, nous l'attribuons à un degré d'oxydation +3 des ions vanadium. Signalons que pour une teneur en lithium de 2 par unité formulaire, seule la présence du degré d'oxydation formel +4 est attendue, mais qu'au delà, la présence d'ions V³⁺ peut être envisagée. Il faut également noter la présence d'ions V⁵⁺.

En fin de décharge (1,5 V/Li) où seule la phase ω est présente, le pourcentage relatif des ions « V³⁺ » augmente traduisant une réduction plus importante des ions vanadium. Il convient de remarquer d'une part les proportions non équivalentes des ions V⁴⁺ et V³⁺ et d'autre part la présence d'ions V⁵⁺. Un résultat similaire a été reporté pour le composé Li_{1,2}V₃O₈ [14] en fin de décharge (2 V/Li).

Cette présence inhabituelle de trois degrés d'oxydation en fin de décharge pourrait s'interpréter par un phénomène de dismutation d'ions V⁴⁺ en ions V⁵⁺ et V³⁺. Un tel comportement serait lié à l'existence de plusieurs sites ou environnements cristallographiques susceptibles d'être non équivalents en terme de transfert électronique lors des changements structuraux accompagnant l'intercalation d'ions lithium supplémentaires.

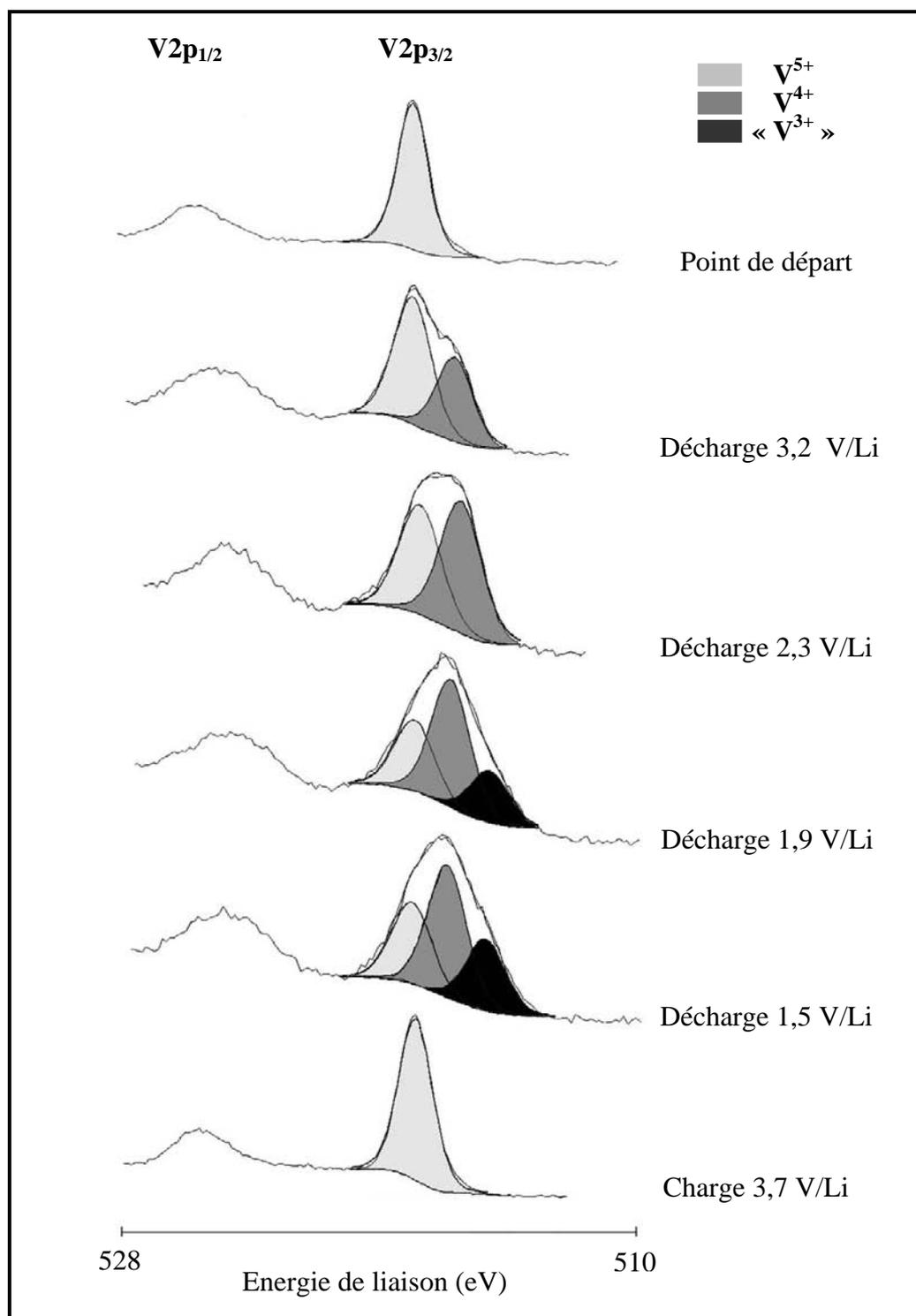


Figure II.8 : Analyse en haute résolution du pic de cœur V₂p_{3/2-1/2} à différents stades du premier cycle de V₂O₅ massif cyclé en batterie : Point de départ, Décharges à 3,2 - 2,3 - 1,9 - 1,5 V/Li et Charge à 3,7 V/Li.

	V ⁵⁺ 2p _{3/2}	V ⁴⁺ 2p _{3/2}	V ³⁺ 2p _{3/2}
Matériau de départ	517,4 eV – [1,2 eV] (100%)	-----	-----
D3,2V/Li	517,4 eV – [1,6 eV] (60%)	516,1 eV – [1,6 eV] (40%)	-----
D2,3V/Li	517,4 eV – [1,6 eV] (45%)	516,1 eV – [1,6 eV] (55%)	-----
D1,9V/Li	517,4 eV – [1,6 eV] (28%)	516,3 eV – [1,6 eV] (51%)	515,0eV – [1,6 eV] (21%)
D1,5V/Li	517,4 eV – [1,6 eV] (29%)	516,3 eV – [1,6 eV] (46%)	514,9 eV – [1,6 eV] (25%)
C3,7V/Li	517,4 eV – [1,4 eV] (100%)	-----	-----

Tableau II.2 : Analyse XPS du pic de cœur V2p_{3/2} à différents potentiels d'arrêt du premier cycle décharge/charge. Energies de liaison, [largeurs à mi-hauteur], et pourcentages atomiques relatifs.

Par ailleurs, il faut noter que si l'on considère le résultat à 1,5 V/Li comme la signature de la phase ω (présence simultanée de V⁵⁺, V⁴⁺ et V³⁺), celui obtenu à 1,9 V/Li suggère une formation de la phase ω à la surface des grains à partir de ce potentiel.

A ce niveau, il est intéressant de rappeler les conclusions de Cocciantelli et coll. [15] lors d'une étude sur l'influence de la taille et de la morphologie des cristallites. Ces auteurs ont montré que la variation du potentiel de l'électrode positive V₂O₅ est contrôlée par l'activité des ions lithium à la surface des grains. Ainsi, le matériau subit lors de l'intercalation des changements structuraux différents, liés à une cinétique de réduction non équivalente en surface et en cœur du matériau, ce phénomène entraînant l'apparition d'un front de bi-phasage se déplaçant de l'extérieur vers l'intérieur des grains. C'est ainsi que dès x = 0,7, la phase γ a pu être caractérisée à côté des phases δ et ε et sa formation en surface des grains envisagée.

Il convient de noter que les résultats XPS obtenus à 3,2 V/Li et 2,3 V/Li ne sont pas en contradiction avec ce résultat.

L'analyse par XPS effectuée en fin de charge révèle une ré-oxydation des atomes de vanadium ; une seule composante $V2p_{3/2}$ relative aux ions V^{5+} est observée avec toutefois un élargissement par rapport au composé de départ qui pourrait trouver son origine dans la présence d'une faible quantité d'ions V^{4+} .

IV.2. Structures électroniques des composés $Li_xV_2O_5$

Afin de mieux comprendre les différents processus de transfert électronique en fonction du taux de lithium intercalé, nous avons entrepris le calcul des structures électroniques de différentes phases lithiées $Li_xV_2O_5$ ($0 \leq x \leq 3$) en méthode FP-LAPW.

Signalons que des calculs du même type ont été réalisés par Rocquefelte et coll. [16] mais avec d'autres objectifs. Sur la base d'optimisation de géométries, des arrangements atomiques précis ont été déterminés pour les différentes phases lithiées $Li_xV_2O_5$ ($0 \leq x \leq 3$), permettant en particulier pour la phase $\omega - Li_3V_2O_5$ de rendre compte du diagramme complet de diffraction des rayons X expérimental. Ces auteurs ont également obtenu une bonne simulation de la courbe (OCV) de la batterie entre $x = 0$ et $x = 3$.

Les caractéristiques des différentes structures $Li_xV_2O_5$ ($0 \leq x \leq 3$) ont été présentées dans le chapitre I. Afin de suivre l'évolution des transferts électroniques associés à l'intercalation du lithium, nous avons choisi d'effectuer des calculs sur les phases V_2O_5 , $\delta-Li_1V_2O_5$ et $\gamma-Li_1V_2O_5$ en adoptant les géométries expérimentales établis par Galy et coll. [6,17,18] (figure II.9-a et II.9-b).

Nous avons également réalisé des calculs sur la phase $\omega-Li_3V_2O_5$ et bien qu'elle soit très controversée, sur la phase $\zeta-Li_2V_2O_5$. Pour ces deux phases, les géométries optimisées par Rocquefelte et coll ont été utilisées (figure II.9-c et II.9-d).

Nos calculs ont été réalisés à l'aide du code Wien 97 (méthode FP-LAPW). Les différentes conditions de calculs sont reportées dans l'annexe 2.

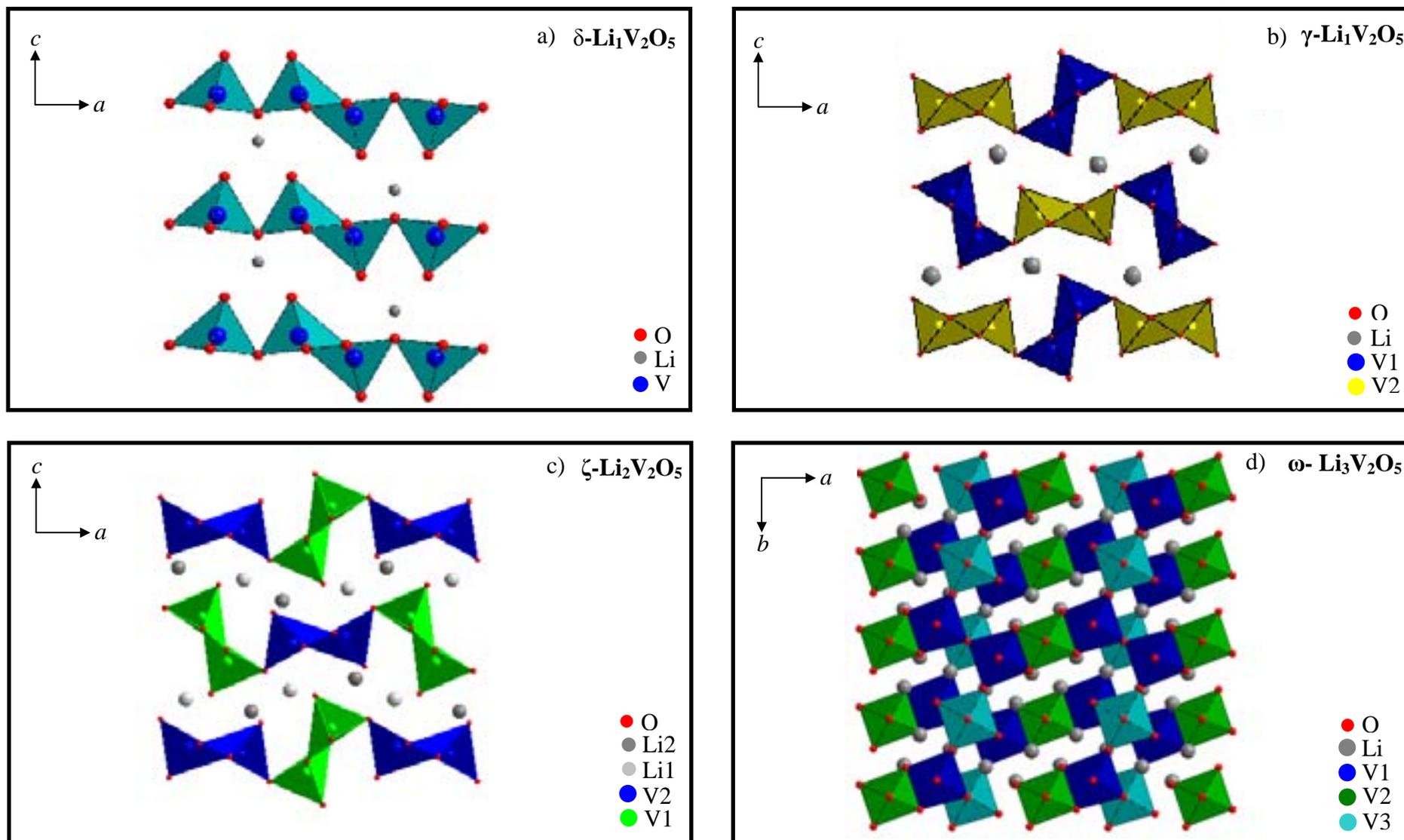


Figure II.9 : Structures des différentes phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ a) $\delta\text{-Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$, b) $\gamma\text{-Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$, c) $\zeta\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ et d) $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$.

Le tracé des densités d'états (DOS) pour V_2O_5 (figure II.10-a) montre que les premières orbitales cristallines virtuelles se développent essentiellement sur les orbitales 3d du vanadium, conformément au caractère d^0 de ce composé.

La séquence qui peut être dégagée des tracés de densités d'états partielles par type d'orbitale est la suivante : au dessus de E_F , on trouve le bloc des orbitales non-liantes d_{xy} puis les états π^* anti-liants (d_{xz} , d_{yz}) et enfin les orbitales anti-liantes σ^* ($d_{x^2-y^2}$ et d_z^2) (figure II.10-a).

Dans le cadre d'un modèle de bandes rigides, ces résultats montrent que les premiers états concernés par le transfert électronique au niveau du matériau V_2O_5 auront majoritairement un caractère d du vanadium non-liant [19,20]. Ce caractère d non-liant des premières orbitales vacantes permet de rapprocher leur occupation progressive des faibles changements structuraux observés au niveau des feuillets V_2O_5 lorsque le taux d'intercalation du lithium est faible.

Pour les quatre phases lithiées étudiées, nous constatons que l'essentiel du transfert électronique se traduit par l'apparition d'une densité non nulle au niveau de Fermi, croissante en fonction du taux de lithium et caractéristique du passage d'un composé isolant (V_2O_5) à des composés à caractère métallique ($Li_xV_2O_5$). Le déplacement des niveaux p de l'oxygène vers les hautes énergies pour les phases δ - $Li_1V_2O_5$, γ - $Li_1V_2O_5$, et ζ - $Li_2V_2O_5$ est dû essentiellement au choix du niveau de Fermi comme référence commune pour l'ensemble des courbes DOS présentées.

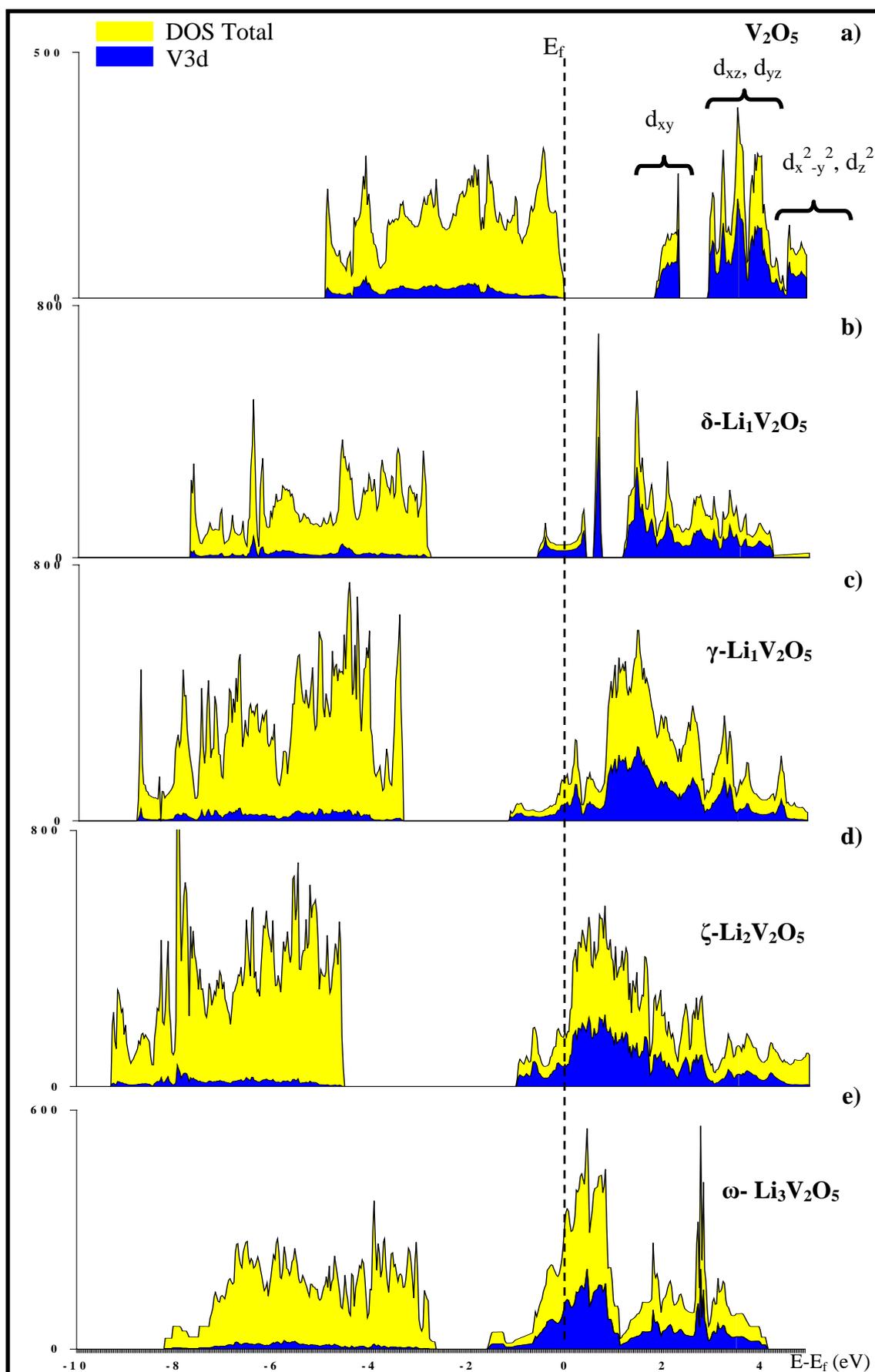


Figure II.10 : Densités d'états totales et partielles des orbitales 3d des atomes de vanadium des phases V_2O_5 , δ - $Li_1V_2O_5$, γ - $Li_1V_2O_5$, ζ - $Li_2V_2O_5$, ω - $Li_3V_2O_5$.

Tout d'abord, il faut remarquer que pour l'ensemble des calculs concernant les phases $Li_xV_2O_5$, les charges électroniques* des différents atomes d'oxygène pour chaque structure n'évoluent pratiquement pas, ce qui peut paraître cohérent avec le très faible déplacement chimique constaté au niveau des pics de cœur XPS relatifs à ces mêmes atomes.

Rappelons que la structure cristallographique de $\delta-Li_1V_2O_5$ est proche de celle de V_2O_5 , seule une « ondulation » des feuillets due à l'occupation des ions lithium (en environnement tétraédrique d'oxygène) est observée (figure II.9). La distance la plus courte séparant un atome de lithium d'un atome de vanadium est de 3,11 Å. Puisque un seul type d'atome de vanadium est présent dans la structure, un état d'oxydation intermédiaire « $V^{4,5+}$ » est attendu.

Comme signalé précédemment, le transfert électronique concerne principalement les niveaux 3d non-liants des atomes de vanadium (figure II.10-b). L'intégration de la bande localisée entre - 0,6 et 0 eV (figure II.11-a) permet d'estimer la charge électronique transférée à 0,28 électron par atome de vanadium, pour une valeur théorique de 0,5[†] (un atome de lithium pour deux atomes de vanadium). Un calcul similaire effectué par Rocquefelte et coll. [16], en utilisant une structure $\delta-Li_1V_2O_5$ optimisée, reporte une valeur de la charge transférée égale à 0,34 électron par atome de vanadium.

La phase $\gamma-Li_1V_2O_5$ est caractérisée par d'importants changements structuraux vis-à-vis de la phase $\delta-Li_1V_2O_5$. Les pyramides à base carrée VO_5 partagent encore des arêtes et sommets, mais leur arrangement le long de l'axe cristallographique parallèle aux feuillets est différent (figure II.9-a et II.9-b) ;

Ceci conduit, dans la phase $\gamma-Li_1V_2O_5$, à deux positions cristallographiques différentes V1 et V2 pour les atomes de vanadium (figure II.9-b). Les atomes de lithium occupent, dans cette phase, un site octaédrique distordu formé par les atomes d'oxygène et les distances

* Dans le formalisme FP-LAPW, les populations électroniques, sont calculées en « sommant » les populations orbitales, obtenues par intégration dans chaque sphère atomique de la densité électronique caractérisée par les nombres quantiques l et m. Ces valeurs ne présentent d'intérêt que dans le cadre d'une comparaison entre composés similaires à condition que les calculs soient réalisés dans les mêmes conditions (rayons de sphères atomiques identiques et même fonctionnelle d'échange et de corrélation).

† Le « résidu » de charge égal à 0,22 électrons correspond à la somme de deux contributions : la partie transférée au niveau de l'intersphère, intrinsèque à ce type de calcul « muffin-tin », et la partie (très faible) correspondant à la plage énergétique où les orbitales 2p des atomes d'oxygène sont majoritaires, non prise en compte lors de l'intégration.

Li-V1 et Li-V2 sont respectivement de 3,01 et 3,28 Å. Le tracé des DOS dans la région énergétique située en-dessous de l'énergie de Fermi de (-1,2 à 0 eV) montre clairement des contributions différentes pour ces deux types d'atomes (figure II.11-b).

Ce résultat correspond à une occupation des niveaux 3d des atomes de vanadium non équivalente lors de l'intercalation du lithium, plus importante pour les atomes de type V1 (0,32 électrons par atome de vanadium) que pour les atomes de type V2 (0,08 électrons par atome de vanadium). Ainsi, l'existence de deux degrés d'oxydation V^{4+} et V^{5+} identifiés en XPS pour un potentiel de 2,3 V/Li paraît confortée par ce résultat déduit du calcul effectué sur la phase γ - $Li_1V_2O_5$.

Au sein de la structure ζ , les deux types d'atomes de lithium présentent deux environnements : un environnement octaédrique distordu et un environnement « bipyramidal à base triangulaire ». Les distances les plus proches (de l'ordre de 2,70 Å) séparant les atomes de lithium des deux types d'atomes de vanadium (V1 et V2 – figure II.9) sont globalement plus courtes que pour les structures précédentes.

Les densités d'états calculées pour la phase ζ , pour un taux d'intercalation du lithium égal à 2 par groupement formulaire V_2O_5 , montrent une augmentation de la densité au niveau de Fermi (figure II.10-d), en accord avec un transfert électronique plus important. Le tracé des densités associées aux orbitales 3d des atomes de vanadium dans la plage énergétique [-1,0 eV, 0 eV] révèle des contributions presque identiques pour les deux types d'atomes de vanadium présents dans la structure (figure II.11-c). D'un point de vue purement électronique, un seul degré d'oxydation pour les ions vanadium (+4) devrait être identifié ; les charges électroniques transférées sur V1 et V2 étant proches (de 0,45 et de 0,38 électrons par atome de vanadium).

Pour la phase ω - $Li_3V_2O_5$, l'intégration de la bande située entre -1,6 eV et 0 eV présente en termes de transfert électronique trois contributions différentes (figure II.11-d), associées aux trois positions cristallographiques V1, V2 et V3 du vanadium dans cette structure (figure II.9-d). Un transfert de charges significatif est observé au niveau des trois types d'atome de vanadium présents dans la structure (figure II.9), respectivement estimé à 0,70 (V1), 0,62 (V2) et 0,95 (V3) électrons et pouvant traduire la coexistence de degrés d'oxydation formels +3 et +4.

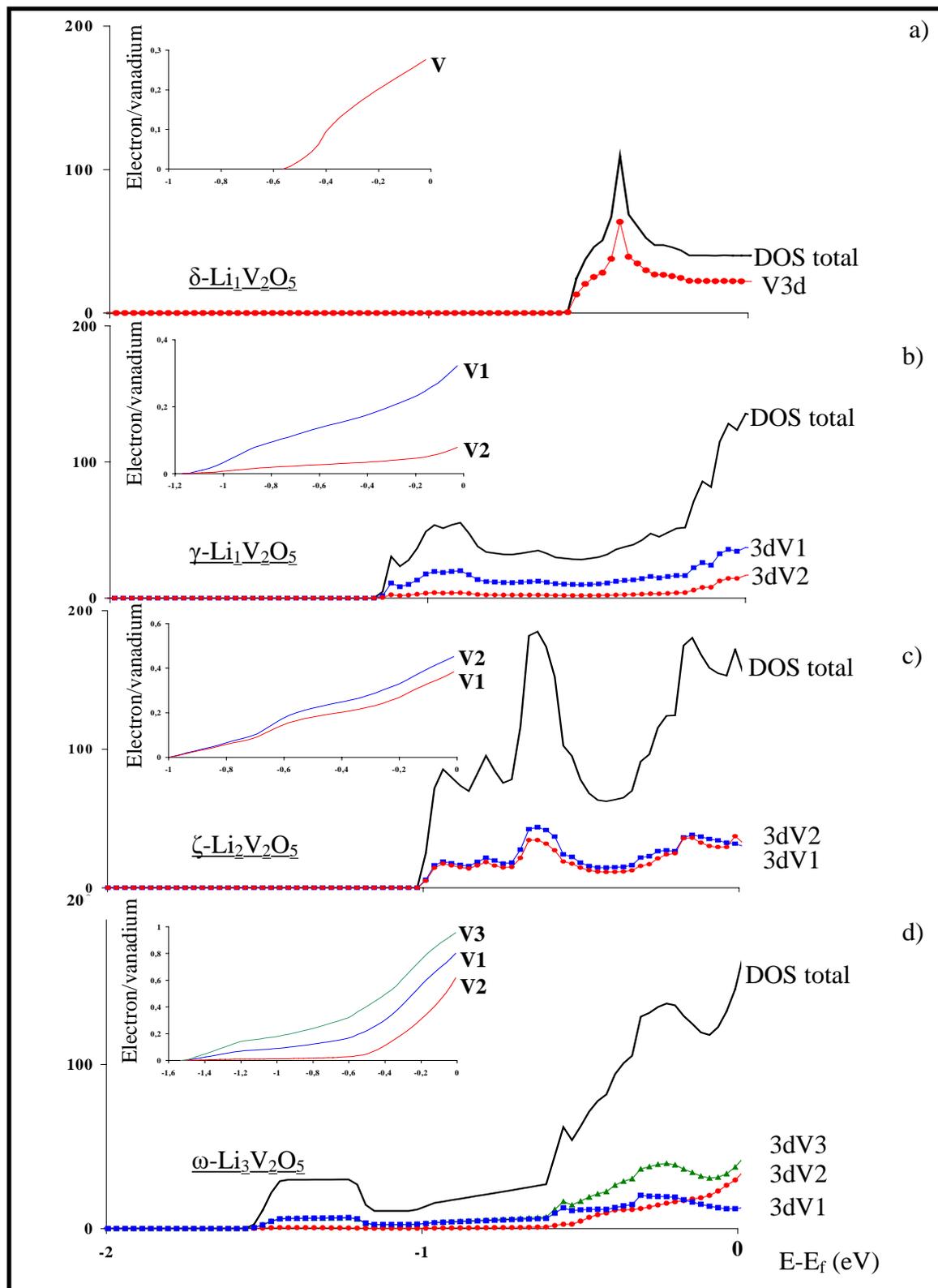


Figure II.11 : Densités d'états totales et partielles (orbitales 3d par type d'atome de vanadium) pour a) δ - $Li_1V_2O_5$ b) γ - $Li_1V_2O_5$, c) ζ - $Li_2V_2O_5$, d) ω - $Li_3V_2O_5$ dans la fenêtre énergétique [-2,0 – 0 eV], et évolution du nombre d'électrons par type d'atome dans cette même fenêtre énergétique.

Toutefois, il faut souligner que ces résultats ont été obtenus en version spin non polarisé et que seul un calcul en spin polarisé (prise en compte explicite des spins « up » et « down ») permettrait d'examiner la possibilité d'un phénomène de dismutation d'ions V⁴⁺ tel qu'évoqué lors de l'analyse des résultats XPS.

C'est un tel formalisme qui a récemment permis à Ceder [21], lors d'une étude sur la migration des atomes Mn et Co (passage O_h → T_d → O_h) dans Li_{0,5}MnO₂ et Li_{0,5}CoO₂, de mettre en évidence, lors de la formation d'un défaut tétraédrique Mn (Co), l'existence d'un phénomène de dismutation :



Malheureusement, à ce jour, la convergence du calcul sur la phase ω-Li₃V₂O₅, très difficile en version spin polarisé, n'a pu être obtenue.

V. Conclusion

Les analyses réalisées en XPS, ont permis de caractériser les différents degrés d'oxydation les plus fréquents pour l'atome de vanadium. A côté du pic de cœur V2p, le spectre de valence est apparu comme une sonde complémentaire intéressante pour l'identification d'ions V^{4+} .

Sur cette base, nous avons suivi les évolutions électroniques intervenant lors de l'intercalation et la désintercalation du lithium dans V_2O_5 .

Par le biais d'analyses XPS à différents potentiels d'arrêts (entre 3,5 et 1,5 V/Li) de la première décharge d'une batterie Li// V_2O_5 , nous avons mis en évidence la réduction progressive des ions V^{5+} conduisant à des proportions équivalentes d'ions V^{5+} et V^{4+} sur le plateau à 2,3 V/Li. Cette réduction se poursuit, avec l'apparition d'ions V^{3+} , jusqu'à 1,5 V/Li. Cette étude a montré, en fin de décharge, la présence inhabituelle de trois degrés d'oxydation V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} pouvant s'interpréter par l'existence d'un phénomène de dismutation. Globalement les résultats obtenus paraissent cohérents avec une vision du front de bi-phasage se déplaçant de l'extérieur vers l'intérieur des grains.

L'analyse en fin de charge à 3,7 V/Li traduit un phénomène de réoxydation, les ions V^{5+} étant largement majoritaires, mais la présence d'une petite quantité d'ions V^{4+} ne peut être exclue.

Des calculs quantiques en méthode FP-LAPW sur les principales phases lithiées $Li_xV_2O_5$ ($x = 1$ à 3) ont permis une première interprétation des évolutions électroniques associées à l'intercalation du lithium dans V_2O_5 .

Ainsi, pour la phase γ - $Li_1V_2O_5$ des transferts de charge différenciés ont été observés pour les deux types de vanadium associés à des sites cristallographiques différents dans cette structure ; ce résultat permet d'interpréter la caractérisation en XPS d'ions V^{5+} et V^{4+} sur le plateau à 2,3 V/Li.

Toutefois, il n'a pas été possible de valider l'existence d'un phénomène de dismutation des ions V^{4+} en fin de décharge, la convergence d'un calcul sur la phase ω - $Li_3V_2O_5$ dans un formalisme adéquat n'ayant pu être obtenue à ce jour.

Ce travail, constitue une base pour la suite de notre étude concernant la caractérisation des processus électrochimiques intervenant durant l'intercalation électrochimique des ions lithium dans des couches minces de V_2O_5 élaborées par pulvérisation cathodique radio-fréquence.

Références bibliographiques

- [1] - P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964), 864.
- [2] - W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965), 1133.
- [3] - J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys Rev. Lett.* 77 (1996), 3865.
- [4] - P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, Vienna University of technology, Vienna, 1997, improved and updated Unix version of the original copyrighted Wien-code, which was published by P. Balaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, *Comput., Phys. Commun.*; 59 (1990), 399.
- [5] - R. Zimmermann, R. Classen, F. Reinert, P. Steiner, S. Hüfner, *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (1998), 5697.
- [6] - R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Cryst.* C42 (1986), 1467.
- [7] - G.A. Sawatzky, D. Post, *Phys. Rev. B* V 20 N 4 (1979), 1546.
- [8] - C. Hébert, M. Willinger, D. S. Su, P. Pongratz, P. Schattschneider, R. Schlögl, *Eur. Phys. J. B* 28 (2002), 407.
- [9] - I.L. Botto, M.B. Vassallo, E.J. Baran, G. Minelli, *Mater. Chem. Phys.* 50 (1997), 267.
- [10] - M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt, *Surf. Sci.* 454-456 (2000), 41.
- [11] - J. Mendialdua, R. Casanova, Y. Barbaux, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 71 (1995), 249.
- [12] - G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G.B. Marin, R.De Gryse, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 135 (2004), 167.
- [13] - P. Rozier, J. M. Savariault, J. Galy, *Solid State Ionics* 98 (1997), 133.
- [14] - N. Bourgeon-Martin *Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes* (2003).
- [15] - J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, C. Delmas, J.P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, J. Labat, *Solid State Ionics* 78 (1995), 143.
- [16] - X. Rocquefelte, *Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes* (2001).
- [17] - P. Millet, C. Satto, P. Sciau, J. Galy, *J. Solid State Chem.* 136 (1998), 56.
- [18] - J. Galy, J. Darriet, P. Hagemuller, *Revue de Chimie Minérale* t.8 (1971), 509.
- [19] - M. Launay, F. Boucher, P. Gressier, G. Ouvrard, *J. Solid State Chem.* 176 (2003), 556.
- [20] - V. Eyert, K. -H. Hök, *Phys. Rev. B* V57 N20 (1998), 12727.
- [21] - J. Reed, G. Ceder, *Chem. Rev.* 104 (2004), 4513.

CHAPITRE III

**Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement
X (XPS) des couches minces à base de V_2O_5**

I. Introduction

Ce chapitre concerne la caractérisation physico-chimique de couches minces de pentoxyde de vanadium (V₂O₅) élaborées par pulvérisation cathodique radio-fréquence et utilisables en tant que matériaux cathodiques dans des microbatteries au lithium.

Les performances électrochimiques des couches minces étant liées à leurs caractéristiques intrinsèques [1,2,3,4] et donc à leurs conditions d'élaboration, nous avons entrepris d'examiner, en un premier temps, l'influence des conditions de dépôt (pression partielle en oxygène, pression totale) sur la structure, la morphologie et les caractéristiques électroniques de ces films.

Par la suite, en relation avec les tests électrochimiques réalisés, nous nous sommes focalisés sur l'étude par XPS des processus redox mis en jeu lors du cyclage en batterie des couches minces.

Une analyse approfondie de ces processus lors du premier cycle a été réalisée, en cherchant à appréhender l'influence de différents facteurs : variation de la pression partielle en oxygène, variation de la pression totale, évolution surface/cœur. Les résultats ont été confrontés à ceux obtenus pour V₂O₅ massif.

Afin de tenter d'apprécier les facteurs à l'origine du comportement différent des couches vis-à-vis de la tenue en cyclage, des analyses systématiques ont également été réalisées au dixième et trentième cycles.

Enfin, nous avons abordé l'étude de couches minces à base de V₂O₅ dopées à l'argent. Dans cette première approche sur l'influence du dopage, nous avons analysé l'évolution des caractéristiques physico-chimiques des couches minces, des performances électrochimiques ainsi que celle des processus redox mis en jeu lors du cyclage.

II. Couches minces à base de V_2O_5 – influence de la pression partielle en oxygène

II.1. Elaboration

Les couches minces de V_2O_5 étudiées dans ce travail ont été élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence (annexe 3), à partir d'une cible de V_2O_5 céramique, sous différentes atmosphères (argon pur (99,995%) ou mélange argon/oxygène (99,5%)). Ces élaborations ont été réalisées à l'ENSCP-ICMCB.

La cible (diamètre 50 mm) est préparée à partir d'une poudre V_2O_5 (Aldrich, 99,99%) pressée à froid et chauffée à 450 °C sous air. Avant d'effectuer le dépôt, la chambre de pulvérisation est mise sous vide (pression inférieure à 10^{-4} Pa) grâce à une pompe turbomoléculaire. Afin d'obtenir une cible homogène en surface et atteindre un régime de pulvérisation constant, une pré-pulvérisation de deux heures est nécessaire. Cette étape préliminaire permet aussi une « dépollution » de la surface de la cible. Le dépôt est effectué à température ambiante, le substrat n'étant pas chauffé lors de la pulvérisation.

Selon les caractérisations envisagées, les couches minces de V_2O_5 sont déposées sur différents substrats (acier inoxydable, silicium, papier aluminium) et placées sur un plateau rotatif. La rotation permet ainsi d'effectuer des dépôts de différentes durées sans interrompre le plasma.

Les conditions de dépôt sont les suivantes :

- Distance (cible-substrat) = 8 cm
- Puissance = 50 W
- Pression totale = 0,5, 1, ou 2,5 Pa
- La pression partielle d'oxygène varie de 0% à 18%, ce qui correspond à un rapport argon/oxygène de 100/0, 90/10, 86/14 et 82/18.

Certaines conclusions ont pu être établies quant à l'influence d'une variation de la pression partielle en oxygène et de la pression totale sur la vitesse de dépôt (valeurs moyennes de 0,04 à 0,08 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ [5]).

Ainsi une augmentation de la pression partielle d'oxygène (pour une pression totale de 1 Pa) conduit à une diminution importante de la vitesse de dépôt. Un tel phénomène a déjà été observé pour des couches minces à base de $LiNiVO_4$ [6] déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence. En effet, la nature des espèces présentes dans le plasma dépend fortement de la quantité de gaz réactif. Dans le cas considéré, le plasma contient une quantité non négligeable de métaux de transition sous forme de particules oxydées (probablement VO^{2+}) [7]. Ces ions moléculaires ayant un libre parcours moyen faible, la probabilité d'atteindre le substrat sera également faible, conduisant à des vitesses de dépôt lentes. Notons que la composition de la surface de la cible varie selon la nature du plasma (absence ou présence d'oxygène) ce qui peut avoir également une influence sur la vitesse de dépôt [8].

La variation de la pression totale n'a pas d'influence sur la vitesse de dépôt des couches minces, quand celles-ci sont élaborées en absence d'oxygène.

Par contre, pour une pression partielle d'oxygène de 14%, nous observons que la vitesse de dépôt des films minces est maximale pour une pression totale de 1 Pa [5]. Deux phénomènes opposés peuvent être à l'origine de ce résultat :

- d'une part, l'augmentation de la pression totale dans l'enceinte de pulvérisation accroît le nombre d'ions Ar^+ bombardant la cible, augmentant ainsi le nombre de particules éjectées par unité de temps et donc la vitesse de dépôt.
- d'autre part, le libre parcours moyen des particules pulvérisées devient plus faible, augmentant le nombre de collisions et diminuant ainsi le nombre de particules atteignant le substrat et donc la vitesse de dépôt.

Compte tenu des résultats obtenus, la pression totale de 1 Pa paraît correspondre à une compensation entre ces effets antagonistes puisqu'elle conduit à une vitesse de dépôt maximale.

Dans la première partie de ce chapitre, nos analyses concernent principalement des couches élaborées sous une pression totale de 1 Pa et sous une pression partielle d'oxygène variable. Ce choix résulte des différences observées au niveau des caractéristiques physico-chimiques ainsi que des performances électrochimiques de ces couches, comme exposé dans la suite de ce chapitre.

II.2. Caractérisations physico-chimiques des couches minces à base de V_2O_5 ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$, $p(O_2)$ variable)

Les différentes analyses structurales (par diffraction de rayon-X (DRX)) et morphologiques (par microscopie électronique à balayage (MEB)) ont été réalisées par le groupe Ionique du Solide (ENSCP-ICMCB).

Les caractéristiques électroniques des différentes couches minces ont été analysées par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS), principalement à partir de l'analyse des pics de cœur V2p et des bandes de valence.

- ***Analyses structurales***

Les propriétés structurales des couches minces de V_2O_5 ont été étudiées par diffraction des rayons X (Diffractomètre PHILIPS PW 1730 en géométrie Bragg-Brentano, et Diffractomètre SEIFERT XRD 30003 PTS-3 en incidence rasante, en utilisant une radiation $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$)). Pour ce type d'analyse, les couches minces ont été déposées sur un substrat de silicium orienté suivant la direction (100).

La figure III.1 présente les diffractogrammes X de la cible V_2O_5 (a) et des couches minces déposées sous différentes pressions partielles d'oxygène (b) 0%, c) 14% et d) 18%). Les couches minces de V_2O_5 déposées sous une pression partielle d'oxygène supérieure à 10% (figure III.1-c et III.1-d) présentent une structure cristallisée, correspondant à une phase V_2O_5 orthorhombique, même si les principaux pics de diffraction ((001) et (020)) sont plus larges que ceux de la cible (figure III.1-a).

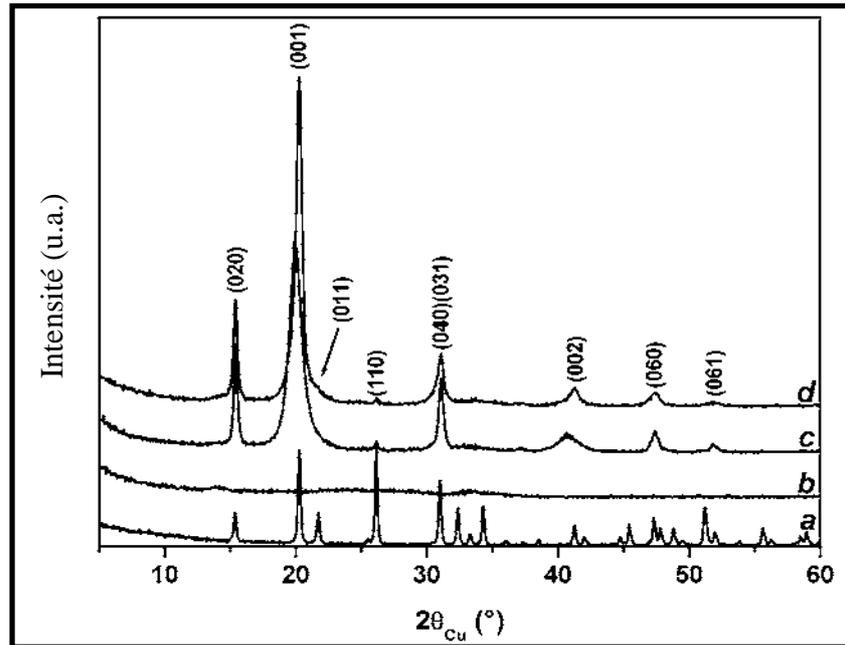


Figure III.1 : Diffractogrammes X en géométrie Bragg-Brento ($\lambda = 0,15418$ nm) de la cible V_2O_5 (a) et des couches minces de V_2O_5 déposées sous une pression totale de 1 Pa et sous différentes pressions partielles d'oxygène : (b) 0%, (c) 14% et (d) 18%.

Notons que lorsque la pression partielle d'oxygène augmente (à partir de 10%), les couches minces présentent une orientation préférentielle suivant l'axe cristallographique c perpendiculaire au plan (a, b) (plan du substrat). De plus, la largeur des pics varie suivant la pression partielle d'oxygène utilisée lors du dépôt. Les couches sont donc constituées de cristallites dont la taille est variable suivant les directions cristallographiques $\langle 00l \rangle$ et $\langle 0k0 \rangle$ considérées. La loi de Scherrer permet d'estimer la taille de ces cristallites pour les couches minces cristallisées :

$$\begin{aligned}
 \text{➤ } p(O_2) = 14\% & \left\{ \begin{array}{l} \langle 00l \rangle \approx 100 \text{ \AA} \\ \langle 0k0 \rangle \approx 500 \text{ \AA} \end{array} \right. \\
 \text{➤ } p(O_2) = 18\% & \left\{ \begin{array}{l} \langle 00l \rangle \approx 210 \text{ \AA} \\ \langle 0k0 \rangle \approx 590 \text{ \AA} \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Les couches minces de V_2O_5 déposées sous une pression partielle d'oxygène inférieure ou égale à 10% présentent une structure amorphe, aucun pic de diffraction n'est détectable à partir du diagramme (figure III.1-b).

Afin de compléter ce dernier résultat, une étude par diffraction des rayons X en incidence rasante (figure III.2) (angle d'incidence égal à 3°) a été effectuée pour des couches minces de V_2O_5 déposées sous une pression totale de 1 Pa et en absence d'oxygène ($p(O_2) = 0\%$). Cette analyse a permis de caractériser un large massif aux alentours de $2\theta = 26^\circ$, pouvant être lié à la présence de micro-domaines cristallisés. Une analyse récente par microscopie électronique à transmission (TEM) a permis de confirmer cette hypothèse, indiquant la présence de nanodomaines cristallins.

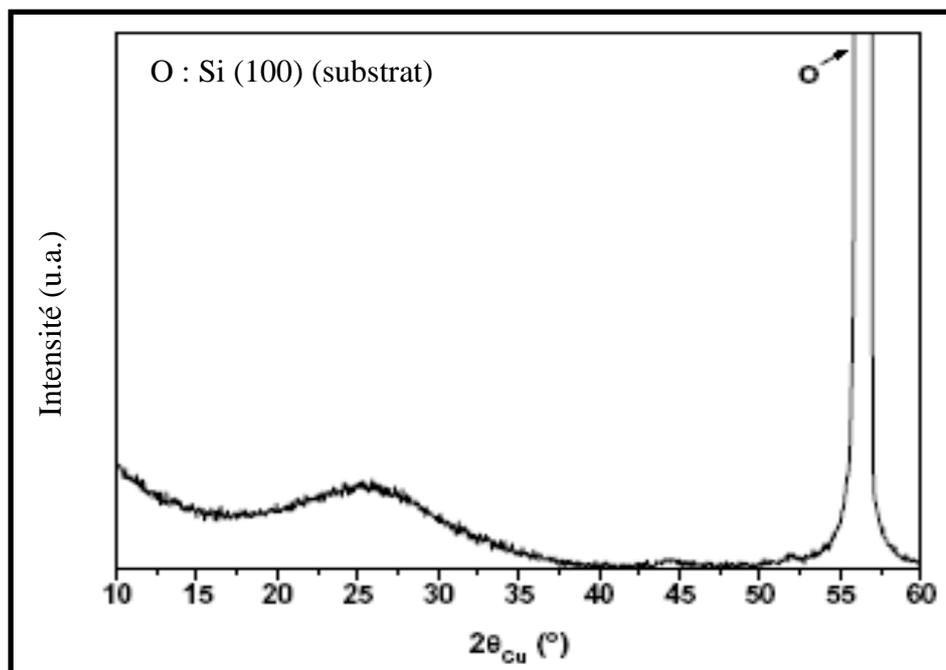


Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayons X en incidence rasante (angle d'incidence = 3° , $\lambda = 0,15418$ nm) de couches minces de V_2O_5 préparées sous une pression totale de 1 Pa et en absence d'oxygène.

- **Morphologie**

La morphologie des couches minces de V_2O_5 déposées par pulvérisation cathodique a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB JOEL JSM-5200). Les couches minces déposées sous une pression totale de 1 Pa et une pression partielle d'oxygène de 14% (figure III.3-a) présentent une morphologie poreuse et constituée de plaquettes enchevêtrées.

Pour les couches minces élaborées en absence d'oxygène (figure III.3-b), les photos MEB montrent que leur morphologie est dense et présente une surface " lisse ". Signalons que les épaisseurs des couches minces déposées à 1 Pa sont de l'ordre de 500 nm.

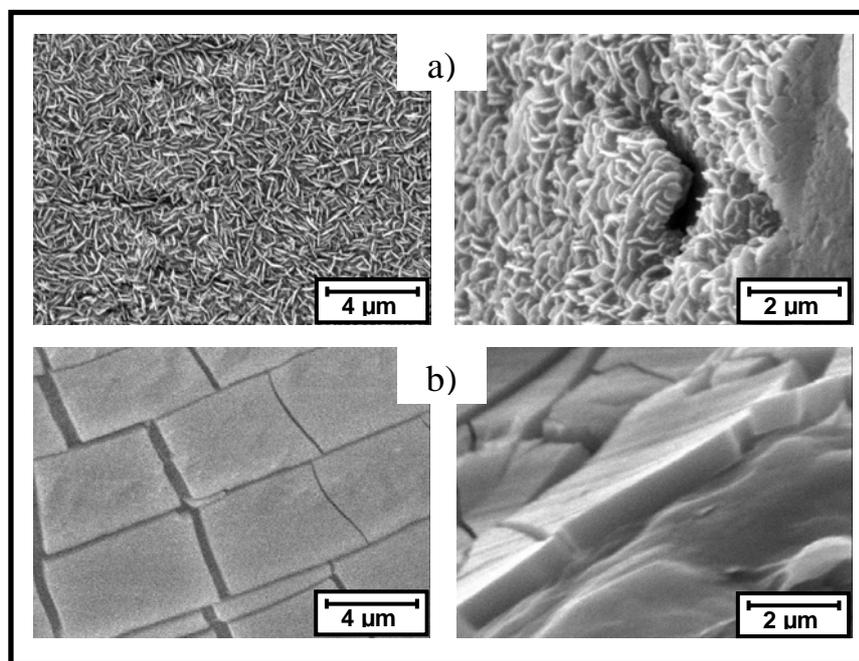


Figure III.3 : Photos MEB des couches minces de V_2O_5 déposées sous une pression totale de 1 Pa et sous une pression partielle d'oxygène de a) 14% et b) 0%.

- *Etude par XPS des caractéristiques électroniques*

Les caractéristiques électroniques des couches minces cristallisée ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$, $p(O_2) = 14\%$) et amorphe ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$, $p(O_2) = 0\%$) ont été étudiées par XPS (figure III.4). Les analyses (pics de cœur $V2p$, $O1s$ et bandes de valence) ont été réalisées de façon systématique sur les couches minces brutes avant et après décapage mécanique sous ultravide. Dans les deux cas, des résultats similaires ont été observés, mais la meilleure résolution des spectres souvent obtenue après décapage mécanique nous a conduits à présenter ces résultats.

Il faut noter que de façon systématique, pour les couches minces analysées, de légers écarts à la stœchiométrie V_2O_5 ($V/O = 0,4$) ont été observés, avec des rapports $V/O \sim 0,42$ pour les films amorphes et $V/O \sim 0,36$ pour les films cristallisés.

L'interprétation des spectres de bandes de valence a été effectuée sur la base des calculs de structures électroniques des composés de référence V_2O_5 et VO_2 .

L'analyse XPS du pic de cœur $V2p_{3/2}$ (figure III.4-a) de la couche mince cristallisée a conduit à des résultats voisins de ceux obtenus pour le matériau V_2O_5 massif (pic $V2p_{3/2}$ à 517,4 eV caractéristique d'un degré d'oxydation +5 pour les atomes du vanadium). Ce résultat est conforté par l'analyse de la bande de valence (figure III.4-b), notamment par l'absence de composante au niveau de Fermi, caractéristique d'une configuration électronique de type d^0 .

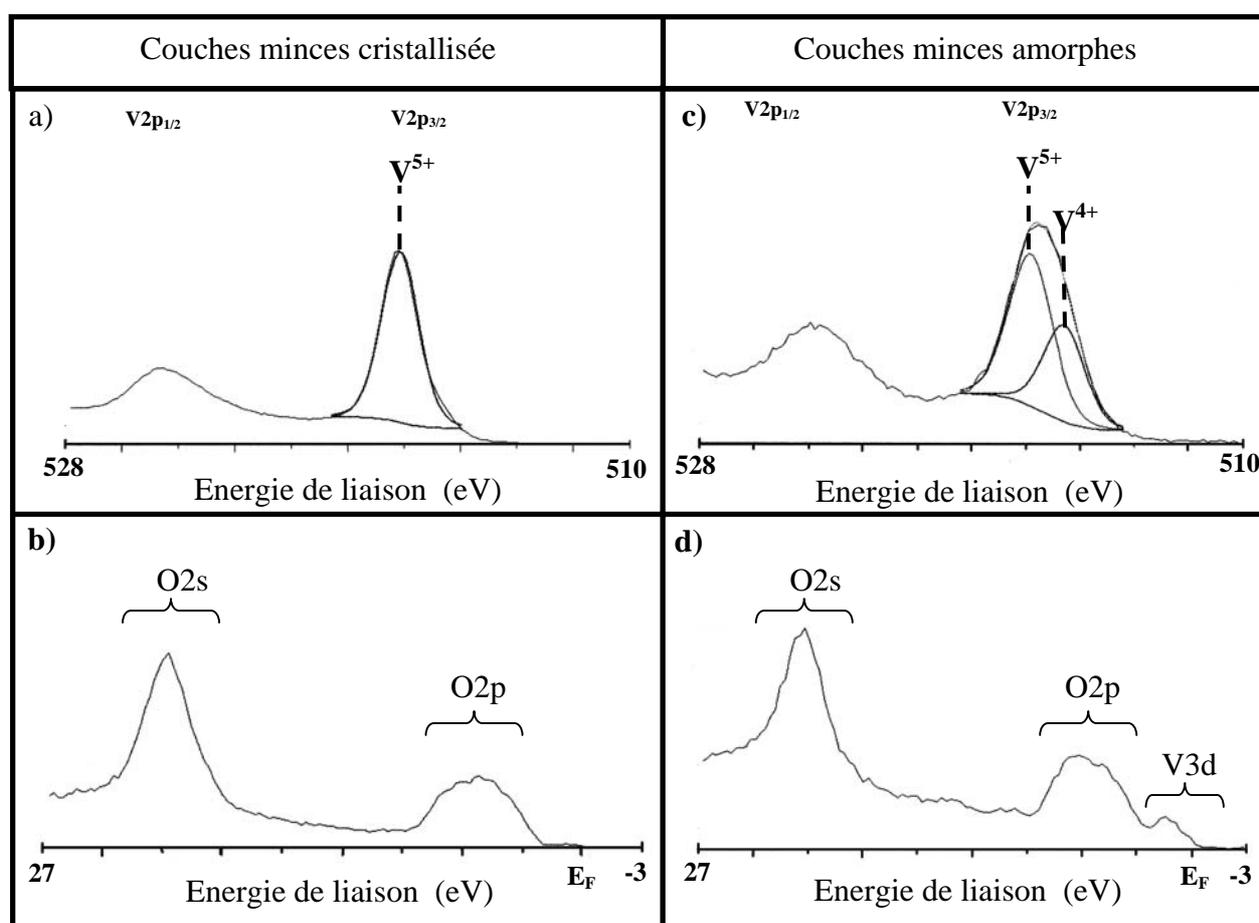


Figure III.4 : Pics de cœur $V2p$ et bandes de valence pour les couches minces cristallisées ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$, $p(\text{O}_2) = 14\%$) et amorphe ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$, $p(\text{O}_2) = 0\%$).

Dans le cas de la couche mince amorphe, nous observons un élargissement du pic de cœur $V2p_{3/2}$ (figure III.4-c). Pour rendre compte de la courbe expérimentale, il est nécessaire dans ce cas d'introduire un doublet supplémentaire, à plus basse énergie de liaison (516,2 eV), caractéristique d'ions V^{4+} .

L'analyse de la bande de valence (figure III.4-d) permet de confirmer l'existence d'ions V⁴⁺ par la présence d'une composante de faible intensité proche du niveau de Fermi (configuration électronique de type d¹).

La présence des ions V⁴⁺ dans les couches minces amorphes peut s'interpréter par une réduction de la surface de la cible sous l'effet du bombardement des ions argon, les ions vanadium n'étant pas réoxydés dans la chambre. L'oxygène étant en défaut dans ces couches, la composition chimique du matériau devrait s'écrire formellement V₂O_{5-x} (V₂O_{4,6} déterminée par RBS « Spectroscopie Rutherford Backscattering »). Notons que l'introduction de l'oxygène dans le plasma conduit à une réoxydation des ions vanadium durant le dépôt, ce qui permet d'expliquer que le matériau cristallisé ne présente que des ions V⁵⁺.

Signalons que les mesures de conductivité électronique des couches minces, par la méthode des quatre pointes alignées, ont conduit aux valeurs suivantes à température ambiante (couche mince amorphe : $0,24 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ ; couche mince cristallisé : $6,1 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹).

Nous avons ainsi montré que la variation de la pression partielle d'oxygène lors du dépôt des couches a une grande influence sur la structure, la morphologie et les caractéristiques électroniques des couches minces de V₂O₅.

II.3. Propriétés électrochimiques des couches minces à base de V₂O₅ (p_{totale} = 1 Pa, p (O₂) variable)

Les couches minces de V₂O₅, déposées sur des disques d'acier inoxydable ont été utilisées comme électrode positive avec la chaîne électrochimique suivante : Li/1M LiAsF₆, EMC /V₂O₅. Le cyclage a été effectué de manière galvanostatique sous une densité de courant de 15 μA.cm⁻², avec une fenêtre de potentiel [3,7 - 1,5 V/Li].

Notons que la fenêtre de potentiel a été choisie afin de suivre l'évolution des processus redox dans des conditions similaires à celles utilisées pour le matériau massif. Les performances électrochimiques des couches minces sont également intéressantes entre ces bornes de potentiel.

Lors des tests en cyclage, une relaxation de deux heures a été imposée entre chaque décharge et chaque charge ; une polarisation existe et le potentiel respectivement augmente ou diminue ; les ions lithium diffusent dans le matériau cathodique.

Les couches minces intercalées et désintercalées sont lavées à l'ethyl méthyl carbonate (EMC) à l'intérieur d'une boîte à gants. Elles sont ensuite placées dans des tubes hermétiques et introduites par la suite dans une boîte à gants directement reliée au spectromètre XPS.

La figure III.5-a présente les deux premières courbes de décharge et de charge d'une couche mince de V_2O_5 cristallisée ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$, $p(\text{O}_2) = 14\%$). La courbe de la première décharge présente quatre « pseudo-plateaux » situés respectivement à 3,4, 3,2, 2,3 et 1,9 V/Li. Ces « pseudo-plateaux » sont similaires à ceux observés dans le cas de V_2O_5 massif [9,10,11] même si le passage de l'un à l'autre se fait d'une façon moins brutale.

La diffraction des rayons X effectuée ex-situ sur les couches minces cristallisées aux potentiels 3,2 et 2,3 V/Li de la première décharge n'a pas mis en évidence l'existence de pics de diffraction caractéristiques des différentes phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (α , ϵ , δ ou γ) ; seule une augmentation du paramètre de maille c et une diminution du paramètre a ont été observées. Néanmoins, des analyses récentes effectuées aux mêmes potentiels après un traitement thermique de 10h sous oxygène à 500°C font apparaître non seulement un décalage de la raie la plus intense (001) vers les petits angles (augmentation du paramètre de maille c), mais également un dédoublement de cette raie, associée à la phase ϵ . Ainsi, le traitement thermique améliore la cristallinité des couches minces, permettant la détection d'une phase lithiée en diffraction des rayons X. Il semblerait ainsi que les variations de potentiel observées puissent s'interpréter sur les mêmes bases que pour le matériau massif (existence de nanodomains cristallins) [12,13].

Pour des profondeurs de décharge plus importantes (1,9 V/Li et 1,5 V/Li) et lorsque les films ne sont pas recristallisés, aucun pic de diffraction n'est détectable.

Un comportement identique a été observé pour des couches minces de V_2O_5 déposées à partir d'une cible vanadium métal sous une pression d'oxygène variable [14].

Lors de la charge ainsi que pour les différents cycles successifs, les « plateaux » disparaissent et la courbe de cyclage est similaire à la courbe galvanostatique d'un matériau amorphe. Une évolution similaire a été observée lors du cyclage de V_2O_5 massif, correspondant à la formation irréversible de la phase $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [15,16,17].

Pour la couche mince V_2O_5 amorphe déposée sans oxygène ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$, $p(\text{O}_2) = 0\%$) (figure III.5-b), la courbe galvanostatique est caractéristique d'un matériau amorphe comme l'indique l'absence de plateau et les analyses par diffraction des rayons X. Toutefois, la présence d'un palier de potentiel situé aux alentours de 2,3 V/Li pourrait suggérer la présence d'une transformation de phase d'ordre structural, en relation avec des travaux récents en microscopie électronique en transmission (TEM) qui paraissent mettre en évidence l'existence de nanodomains cristallisés.

Il n'est toutefois pas possible, au stade actuel de l'étude, de conclure à une taille inférieure des nanodomains pour les couches amorphes par rapport aux couches cristallisées comme observé lors de travaux antérieurs pour des couches minces amorphes et cristallisées à base de LiCoO_2 [18].

Notons également que la quantité de lithium irréversiblement intercalé (Δx_{irr}) est plus faible pour la couche mince cristallisée que pour la couche mince amorphe (figure III.5-a et III.5-b).

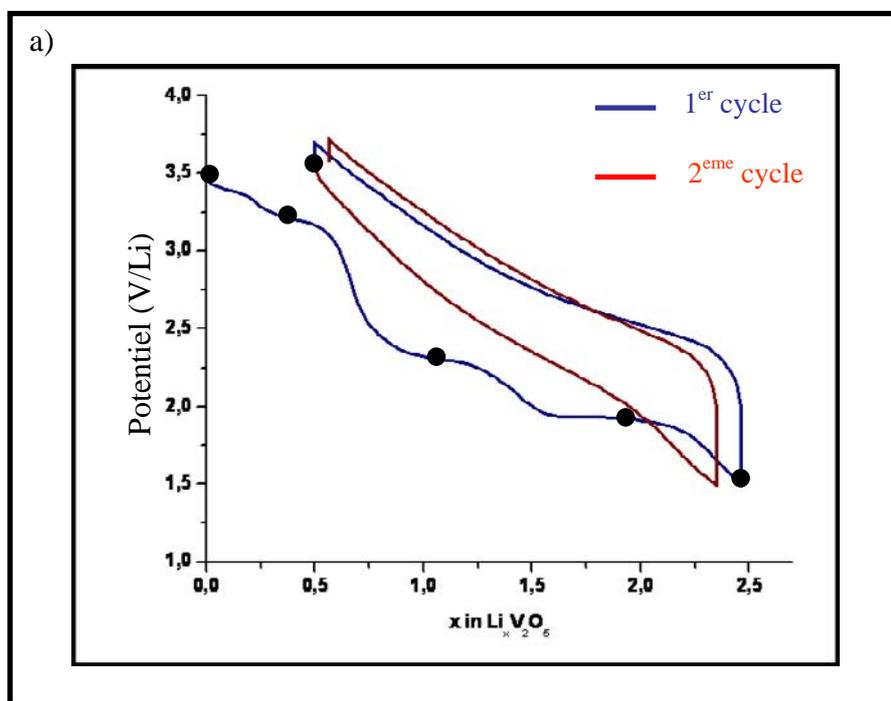


Figure III.5-a : Courbes galvanostatiques des deux premiers cycles de charge/décharge de la couche mince cristallisée. Chaîne électrochimique : $\text{Li}/1\text{M LiAsF}_6$, $\text{EMC}/\text{V}_2\text{O}_5$. Fenêtre de potentiel [1,5-3,7] V/Li sous une densité de courant de $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

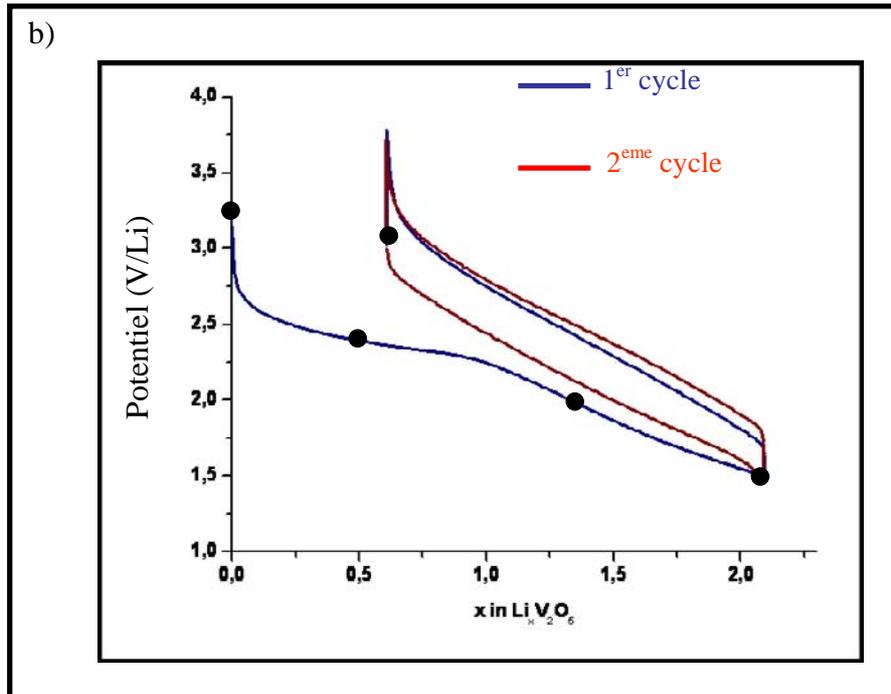


Figure III.5-b : Courbes galvanostatiques des deux premiers cycles décharge/charge de la couche mince amorphe. Chaîne électrochimique : Li/1M LiAsF₆, EMC /V₂O₅. Fenêtre de potentiel [1,5-3,7] V/Li sous une densité de courant de 15 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Le potentiel initial OCV (Open Circuit Voltage) des batteries utilisant les couches minces amorphes comme électrode positive est plus bas ($\sim 3,2$ V) que celui des batteries utilisant des couches minces cristallisées ($\sim 3,5$ V). Ce résultat peut trouver son origine à partir du modèle proposé par Reiss [19], définissant le potentiel en circuit ouvert comme étant la différence entre les niveaux de Fermi des deux électrodes constituant la batterie :

$$V_{\text{open circuit}} \sim E_{\text{F}}(\text{cathode}) - E_{\text{F}}(\text{anode})$$

La présence d'ions V^{4+} (configuration électronique de type d^1) dans les couches minces amorphes a pour conséquence un déplacement du niveau de Fermi vers les basses énergies (figure III.6). Ce déplacement réduit l'écart énergétique entre les niveaux de Fermi des deux électrodes, conduisant à une diminution du potentiel en circuit ouvert (en considérant le niveau de Fermi de l'anode invariant).

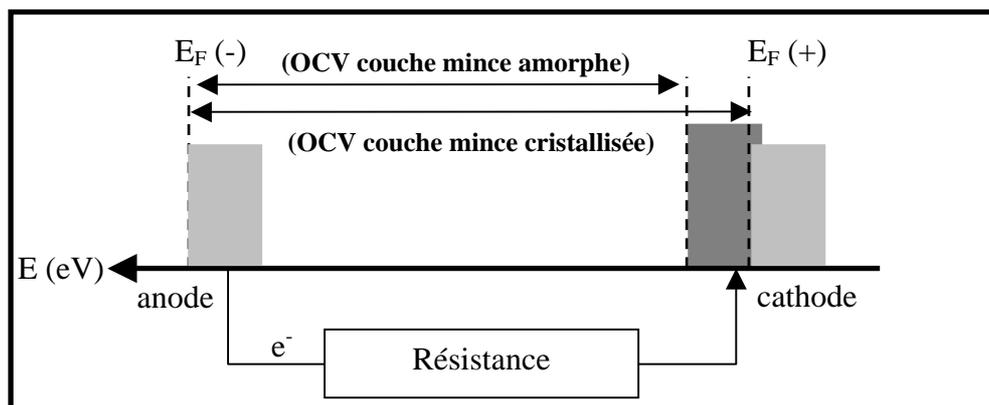


Figure III.6 : Représentation schématique du diagramme énergétique d'une batterie Li/électrolyte/(Couches minces V_2O_5 amorphe et cristallisée).

La figure III.7 présente l'évolution de la capacité en décharge au cours des trente premiers cycles pour les couches minces cristallisée et amorphe. Après une perte de capacité de 30% lors des deux premiers cycles (figure III.7), la couche mince amorphe présente une bonne tenue en cyclage (capacité en décharge de l'ordre de 210 mA.h.g^{-1} au trentième cycle).

Lors du premier cycle, la couche mince cristallisée (figure III.7) présente des capacités massiques plus élevées que le film amorphe. Toutefois, une perte de capacité de l'ordre de 60% au trentième cycle (la capacité passe de 360 mA.h.g^{-1} à 160 mA.h.g^{-1}) est observée.

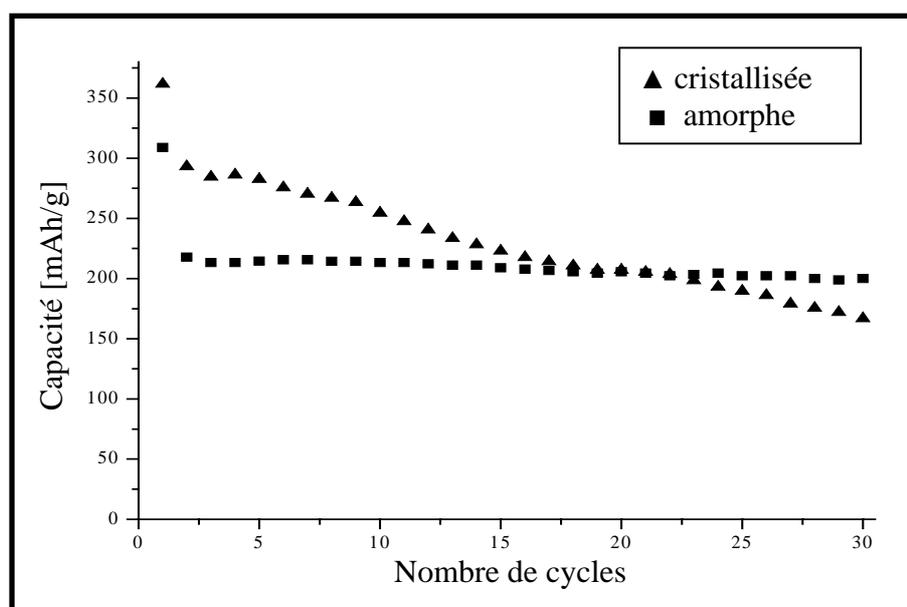


Figure III.7 : Evolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycle pour les couches minces V_2O_5 cristallisée et amorphe.

Ces résultats électrochimiques mettent en évidence des comportements différents suivant la nature des couches minces élaborées sous une pression totale de 1 Pa. Comme signalé précédemment, il nous est apparu intéressant de réaliser une étude approfondie par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) de ces deux couches minces lors du cyclage en batterie.

II.4. Analyses par XPS de couches minces à base de V_2O_5 cyclées ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$, $p(\text{O}_2)$ variable) - Etude du processus redox au cours du premier cycle

Les analyses (XPS) ont été effectuées à différents stades du premier cycle (signalés par des points sur les figures III.5-a et III.5-b) pour les deux couches minces V_2O_5 cristallisée et amorphe.

Deux zones de la couche mince sont systématiquement étudiées :

- une zone décapée mécaniquement sous ultra-vide ($P = 10^{-7} \text{ Pa}$) pour étudier les mécanismes électrochimiques se produisant au cœur des couches minces.
- une zone non décapée pour des informations sur les phénomènes intervenant en surface au cours du cyclage.

II.4.1. Couche mince cristallisée

Rappelons qu'au point de départ, l'analyse du pic de cœur $V2p_{3/2}$ permet de caractériser une seule composante localisée à 517,4 eV, associée au degré d'oxydation +5 des ions vanadium (figure III.8-a).

Au début de la décharge, pour les potentiels d'arrêt de 3,2 V/Li et de 2,3 V/Li, correspondant respectivement au deuxième et au troisième « plateau » de la courbe de décharge, nous observons une réduction partielle des ions V^{5+} en V^{4+} , ces derniers étant caractérisés par un pic supplémentaire situé à 516,2 eV. Notons que les états d'oxydation V^{5+} et V^{4+} restent relativement stables entre ces deux bornes de potentiel (tableau III.1-a). Pour une décharge de 1,9 V/Li, correspondant au quatrième « plateau » de la courbe électrochimique de la première décharge, une troisième composante à basse énergie de liaison (515,2 eV), caractéristique de la présence d'ions « V^{3+} » est observée. A ce stade de la

décharge, les pourcentages atomiques relatifs des ions V^{5+} , V^{4+} et « V^{3+} » sont respectivement de 45%, 40% et 15%.

Signalons que Almeida et coll. [20] proposent également après analyse par Spectroscopie d’Absorption à rayonnement X (XAS) une réduction des ions V^{5+} en V^{4+} et V^{3+} , lors de l’intercalation chimique du lithium dans du xérogel de V_2O_5 . De même, une étude récente [21] sur l’intercalation du lithium, dans des films minces de V_2O_5 par XPS fait état d’une présence simultanée des trois degrés d’oxydation +5, +4, +3 pour les ions vanadium.

A la fin de la décharge (1,5 V/Li), le pourcentage relatif des ions V^{5+} diminue (29%) tandis que celui des ions « V^{3+} » augmente (31%), indiquant une réduction plus importante des ions vanadium. Le pourcentage atomique des ions V^{4+} reste constant (tableau III.1-a).

En fin de charge, on observe un processus de réoxydation caractérisé par une disparition totale de la composante associée aux ions « V^{3+} » et une forte diminution de celle correspondant aux ions V^{4+} . Toutefois, l’allure globale du pic V2p n’est pas similaire à celle du point de départ puisqu’à côté des ions V^{5+} largement majoritaires on observe un pourcentage non négligeable d’ions V^{4+} (~ 20%). Le processus redox n’apparaît donc pas réversible.

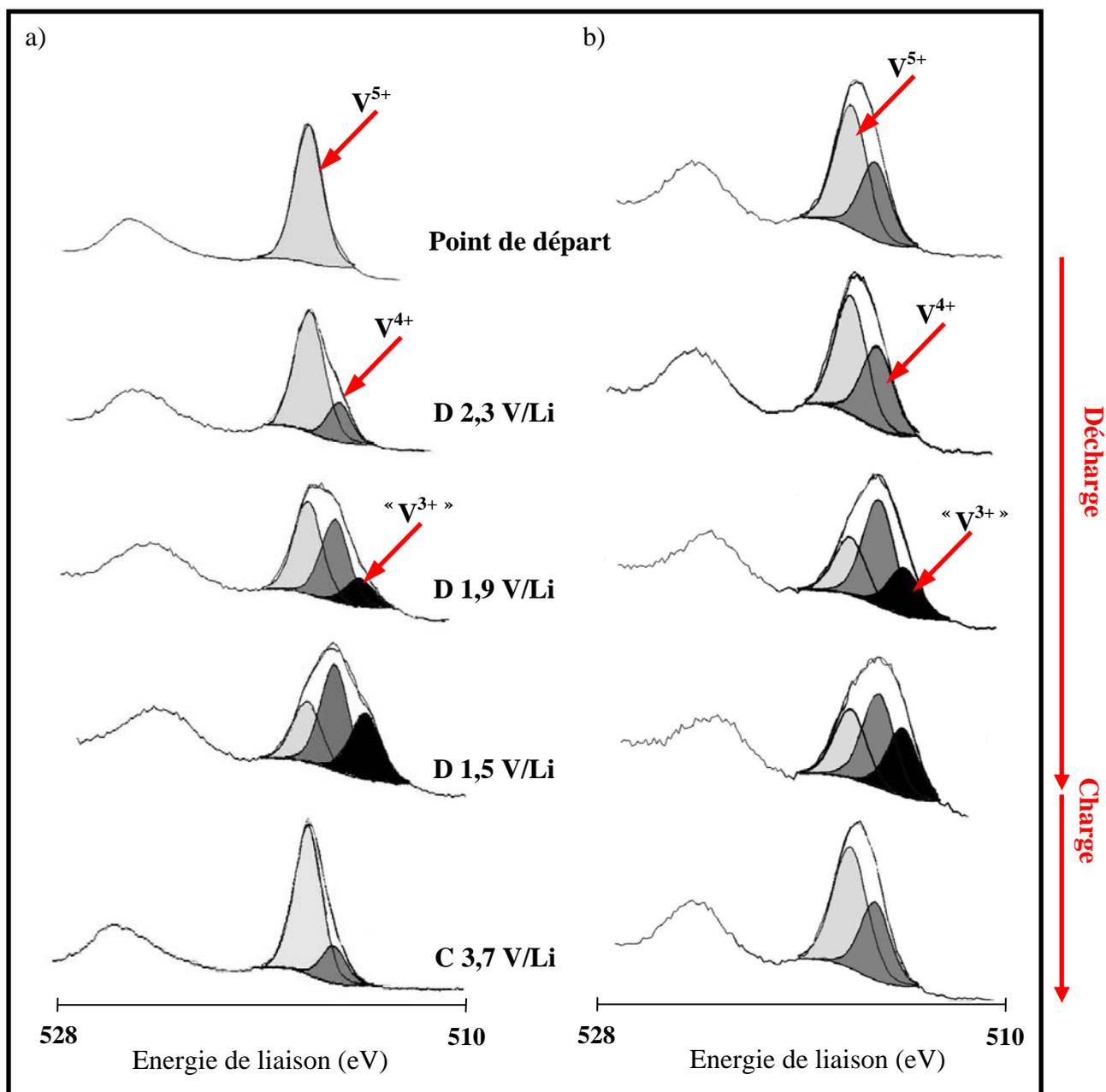


Figure III.8 : Analyse en haute résolution du pic de cœur $V2p_{3/2-1/2}$ à différents stades du premier cycle des couches minces a) cristallisée et b) amorphe cyclées en batterie : Point de départ, Décharges à 2,3 - 1,9 - 1,5 V/Li et Charge à 3,7 V/Li.

II.4.2. Couche mince amorphe

La même étude a été menée pour le matériau amorphe (figure III.8-b). Au point de départ, les deux composantes associées aux ions V^{5+} et V^{4+} sont présentes dans des proportions respectives de 60 % et 40%.

Pour une décharge à 2,3 V/Li, aucune variation au niveau des degrés d'oxydation V^{5+} et V^{4+} n'est observée par rapport à la couche non lithiée en dépit d'une consommation effective d'ions lithium. Il y'a donc là un phénomène dont l'origine reste à déterminer (ce point sera commenté plus en détail dans le chapitre IV).

Pour des potentiels d'arrêt de 1,9 V/Li et de 1,5 V/Li, nous observons l'apparition d'un troisième pic (figure III.8-b) correspondant à la présence d'ions « V^{3+} » dans le matériau.

Pour une décharge à 1,9 V/Li (figure III.8-a et III.8-b), le pourcentage relatif des ions « V^{3+} » est plus important dans le cas de la couche mince amorphe (23%) que dans le cas de la couche mince cristallisée (15%) (tableau III.1).

Notons que comme pour la couche mince cristallisée, les pourcentages relatifs des ions V^{5+} et « V^{3+} » sont proches (tableau III.1-b).

A la fin de la charge, l'allure du pic de cœur $V2p_{3/2}$ est voisine de celle du pic du matériau de départ, ce qui permet de conclure à une meilleure réversibilité du processus redox comparativement à la couche mince cristallisée.

Potentiel V/Li	V ⁵⁺ 2p _{3/2} (eV)		V ⁴⁺ 2p _{3/2} (eV)		V ³⁺ 2p _{3/2} (eV)	
	a	b	a	b	a	b
Point de départ	517,4 - (1,2) 100 %	517,4 - (1,6) 60 %		516,2 - (1,6) 40 %		
D 3,2 V/Li	517,4 - (1,4) 80 %	*****	516,1 - (1,4) 20 %	*****		
D 2,3 V/Li	517,4 - (1,4) 70 %	517,4 - (1,7) 60 %	516,1 - (1,4) 30 %	516,2 - (1,7) 40 %		
D 1,9 V/Li	517,4 - (1,4) 45 %	517,4 - (1,7) 27 %	516,2 - (1,4) 40 %	516,1 - (1,7) 50 %	515,2 - (1,4) 15 %	515,0 - (1,7) 23 %
D 1,5V/Li	517,2 - (1,4) 29 %	517,4 - (1,7) 26 %	516,1 - (1,4) 40 %	516,0 - (1,7) 45 %	515,2 - (1,4) 31 %	515,0 - (1,7) 29 %
C 3,7 V/Li	517,4 - (1,4) 80 %	517,4 - (1,6) 55 %	516,2 - (1,4) 20 %	516,2 - (1,6) 45 %		

Tableau III.1 : Energies de liaisons, (largeur à mi-hauteur) et pourcentages atomiques relatifs des pics de cœur V2p_{3/2} des couches minces a) cristallisée et b) amorphe à différents stades du premier cycle.

Concernant les autres pics de cœur, il convient de souligner que l'analyse du pic O1s a permis d'identifier une composante principale à 530,3 eV caractéristiques des ions O²⁻ du réseau cristallin ; son énergie de liaison n'évolue pas de manière significative au cours du cyclage.

Bien que l'analyse du pic Li1s soit imprécise, l'estimation du rapport Li/V pour les couches minces amorphe et cristallisée rend compte d'un processus d'intercalation/désintercalation du lithium avec des valeurs comprises entre 1,1 et 1,3 pour une décharge à 2,3 V/Li, entre 2,5 et 2,7 pour une décharge à 1,5 V/Li et entre 0,5 et 0,7 en fin de charge.

II.4.3. Comparaison surface / cœur du matériau dans les couches minces – Confrontation avec V_2O_5 massif

Nous nous sommes également attachés pour les deux types de couches minces à analyser les évolutions en surface (analyses avant décapage) par rapport à celles intervenant en cœur (analyses après décapage mécanique sous ultra vide).

Aucune différence n'a été mise en évidence pour la couche mince amorphe. Les analyses XPS du pic de cœur V2p avant et après décapage sont similaires, et ne présentent aucune évolution significative au niveau de la cinétique de réduction entre la surface et le cœur du matériau.

Pour le film cristallisé, des résultats différents ont été observés entre la surface et le cœur. La figure III.9 présente l'évolution lors du premier cycle décharge/charge du pic de cœur V2p après (figure III.9-a) et avant (figure III.9-b) décapage des couches minces V_2O_5 cristallisées.

Au début de la décharge ($V = 3,2$ V/Li), le pourcentage relatif des ions V^{4+} (49%) présents à la surface du matériau est supérieur à celui en cœur (25%). Ce phénomène s'accroît pour une décharge à 2,3 V/Li (le pourcentage relatif des ions V^{4+} en surface augmente pour atteindre 67% tandis qu'en cœur il reste constant). Pour des taux d'intercalation plus élevés, correspondant au potentiel d'arrêt de 1,9 V/Li, nous observons la présence d'ions « V^{3+} » avant et après décapage mécanique. Notons toutefois qu'en surface du matériau cathodique, la quantité des ions V^{5+} (18%) est inférieure à celle en cœur contrairement au pourcentage des ions « V^{3+} » (22% en surface pour 15% en cœur).

En fin de décharge, les analyses XPS menées en surface de la couche mince montre que l'allure du pic de cœur V2p est similaire à celui caractérisé après décapage mécanique. Néanmoins, les pourcentages relatifs des ions V^{5+} (21%), V^{4+} (50%) et V^{3+} (29%) en surface sont quelque peu différents de ceux en cœur (V^{5+} (29%), V^{4+} (40%), V^{3+} (31%)). Ces résultats montrent qu'au cours de la décharge, la cinétique de réduction est plus importante en surface qu'en cœur du matériau. A la fin de la charge, les pics V2p avant et après décapage présentent des allures similaires.

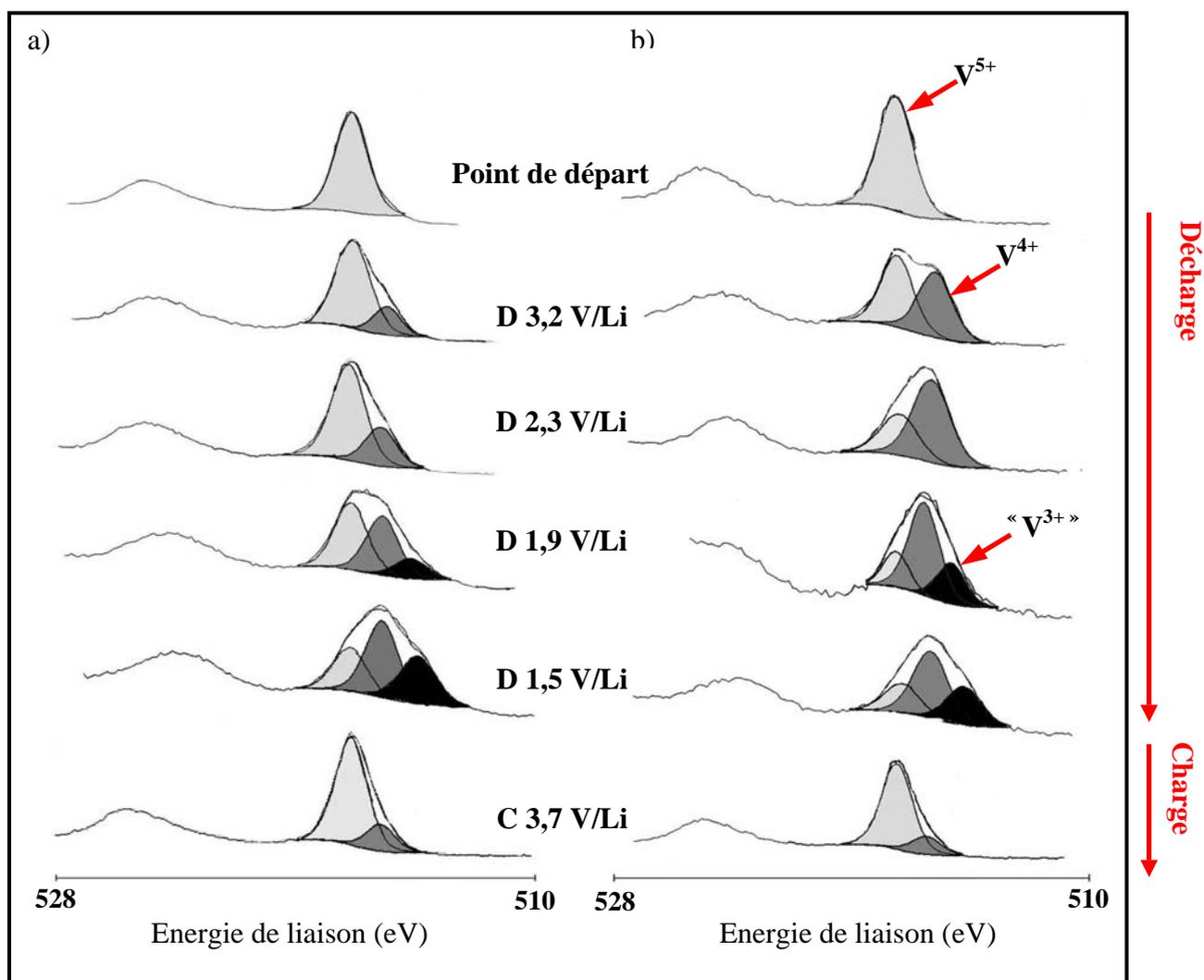


Figure III.9 : Analyses XPS du pic de cœur V2p effectuées a) après décapage et b) avant décapage mécanique pour la couche mince cristallisée à différents stades du premier cycle.

L'évolution du processus de réduction durant l'intercalation des ions lithium semble montrer que le mécanisme est gouverné par l'activité des ions lithium à la surface des grains. Ainsi, la présence d'une quantité significative des ions V^{4+} à la surface du matériau, pour les potentiels d'arrêts de 3,2 V/Li et 2,3 V/Li, suggère une cinétique de réduction plus importante en surface qu'au cœur des grains.

Cette différence peut trouver son origine dans le caractère hétérogène de l'intercalation des ions lithium dans les phases V_2O_5 cristallisées. Ce phénomène serait lié à l'apparition d'un gradient de concentration des ions lithium à l'intérieur des grains d'oxyde de vanadium [7].

A ce niveau, il est intéressant de rappeler les résultats obtenus par McGraw et coll. [22] qui ont également étudié la variation du coefficient de diffusion chimique du lithium dans des couches minces V_2O_5 cristallisée et amorphe déposées par laser pulsé (PLD). Pour les couches minces cristallisées, l'évolution du coefficient de diffusion des ions lithium en fonction du taux d'intercalation est caractérisée par plusieurs étapes, chacune d'elles étant liée aux variations de potentiel successives lors de l'intercalation du lithium. Pour les films amorphes, le coefficient de diffusion décroît d'une façon continue lors de la première décharge. Ce résultat met en évidence une différence de la mobilité des ions lithium selon les propriétés électroniques et structurales des différentes phases générées lors de l'intercalation du lithium.

Confrontation avec V_2O_5 massif

Les analyses avant décapage des couches minces permettent également une confrontation avec les résultats obtenus, dans des conditions similaires, pour V_2O_5 massif. En effet, dans ce dernier cas le conditionnement de l'électrode n'a pas permis l'analyse après décapage sous ultra-vide.

Concernant la couche mince cristallisée, rappelons que la courbe électrochimique du premier cycle présente des similitudes (« pseudo-plateau ») avec celle de V_2O_5 massif. La confrontation des résultats XPS permet un certain nombre de remarques :

- dans les deux cas, les résultats obtenus à 3,2 V/Li et 2,3 V/Li mettent en évidence une réduction progressive de ions V^{5+} en ions V^{4+} . Rappelons qu'à 2,3 V/Li des proportions similaires d'ions V^{5+} et V^{4+} ont été observées pour le matériau massif, ce qui n'est pas le cas pour le film cristallisé puisque les ions V^{4+} sont majoritaires.
- à 1,9 V/Li et 1,5 V/Li, des évolutions tout à fait similaires sont observées avec l'apparition d'ions « V^{3+} » à 1,9 V/Li et augmentation de leur proportion à 1,5 V/Li.
- la présence inhabituelle de trois degrés d'oxydation (V^{5+} , V^{4+} , V^{3+}) en fin de décharge est observée dans les deux cas.

Globalement, une forte similitude des processus redox est donc constatée ce qui pourrait être rapprochée de la vision en nanodomains cristallins évoquée pour les films cristallisés.

Un point important mérite d'être souligné. Pour le film amorphe, comme pour le matériau massif et la couche mince cristallisée, analysés dans les mêmes conditions, la présence de trois degrés d'oxydation V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} dans des proportions respectives similaires est observée en fin de décharge. Il y a donc là une caractéristique commune qui suggère l'existence d'un processus d'ordre local vraisemblablement à l'origine d'un phénomène de

dismutation au niveau des ions V^{4+} . L'interprétation de ce processus pourrait certainement être éclairée par une poursuite de l'approche quantique entreprise.

II.5. Analyse par XPS de couches minces à base de V_2O_5 cyclées ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$, $p(O_2)$ variable) – Evolution du processus redox au cours du cyclage

Rappelons que l'étude de l'évolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles (figure III.10) montre une perte continue pour le film cristallisé ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$, $p(O_2) = 14\%$) au cours des trente premiers cycles, contrairement à la couche amorphe ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$, $p(O_2) = 0\%$), stable en cyclage.

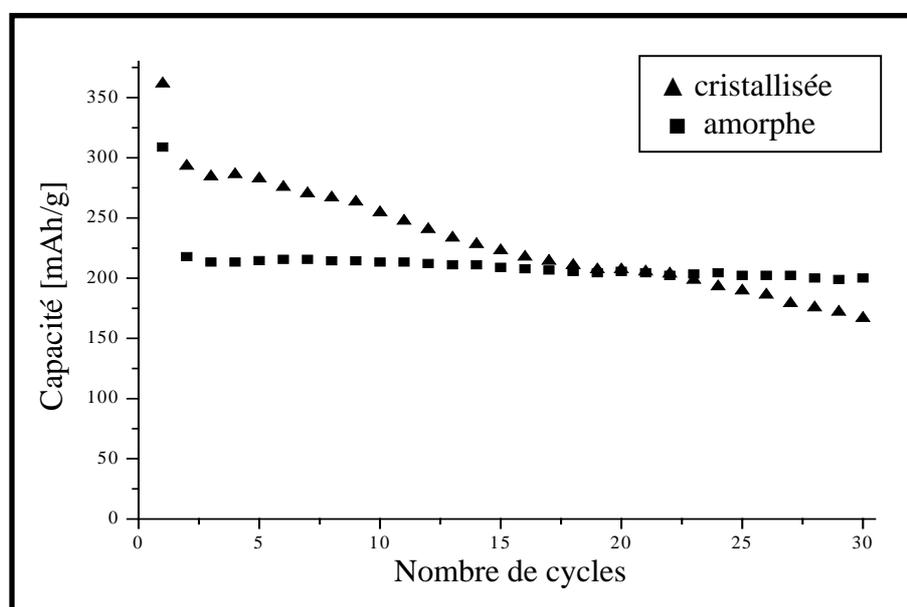


Figure III.10 : Evolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles pour les couches minces V_2O_5 cristallisée et amorphe.

Nous avons entrepris des analyses XPS (après décapage mécanique) au dixième et au trentième cycle pour les deux types de couches minces V_2O_5 .

L'évolution du processus de réduction au cours des trente premiers cycles est similaire à celle observée au premier cycle pour les films : réduction progressive des ions V^{5+} en V^{4+} puis apparition d'ions « V^{3+} » en fin de décharge.

Pour la couche mince cristallisée, les analyses XPS du pic de cœur V2p (figure III.11-a) en fin de charge, au dixième et au trentième cycle, mettent clairement en évidence une perte

de la réversibilité du processus redox pour la couche mince cristallisée. Ainsi, à la fin du dixième et trentième cycle, le pourcentage relatif du pic de cœur associé aux ions V^{4+} passe de 20% à la fin de la première charge, à 30 % puis 40 % à la fin de la dixième et de la trentième charge. Cette dégradation progressive du processus de réduction (identifiée par une allure du pic V2p de plus en plus éloignée de celle du point de départ) permet une première interprétation de la perte de capacité observée au cours des cycles (figure III.11-a).

Pour la couche mince amorphe, les pourcentages relatifs des ions V^{5+} (~ 60 %) et V^{4+} (~ 40 %) restent stables à la fin de la première, de la dixième et de la trentième charge et similaires à ceux caractérisant le point de départ (figure III.11-b).

La quasi réversibilité du processus de réduction dans le cas de la couche mince amorphe par rapport au film cristallisé est cohérente avec la stabilité de la capacité de la couche au cours des trente premiers cycles.

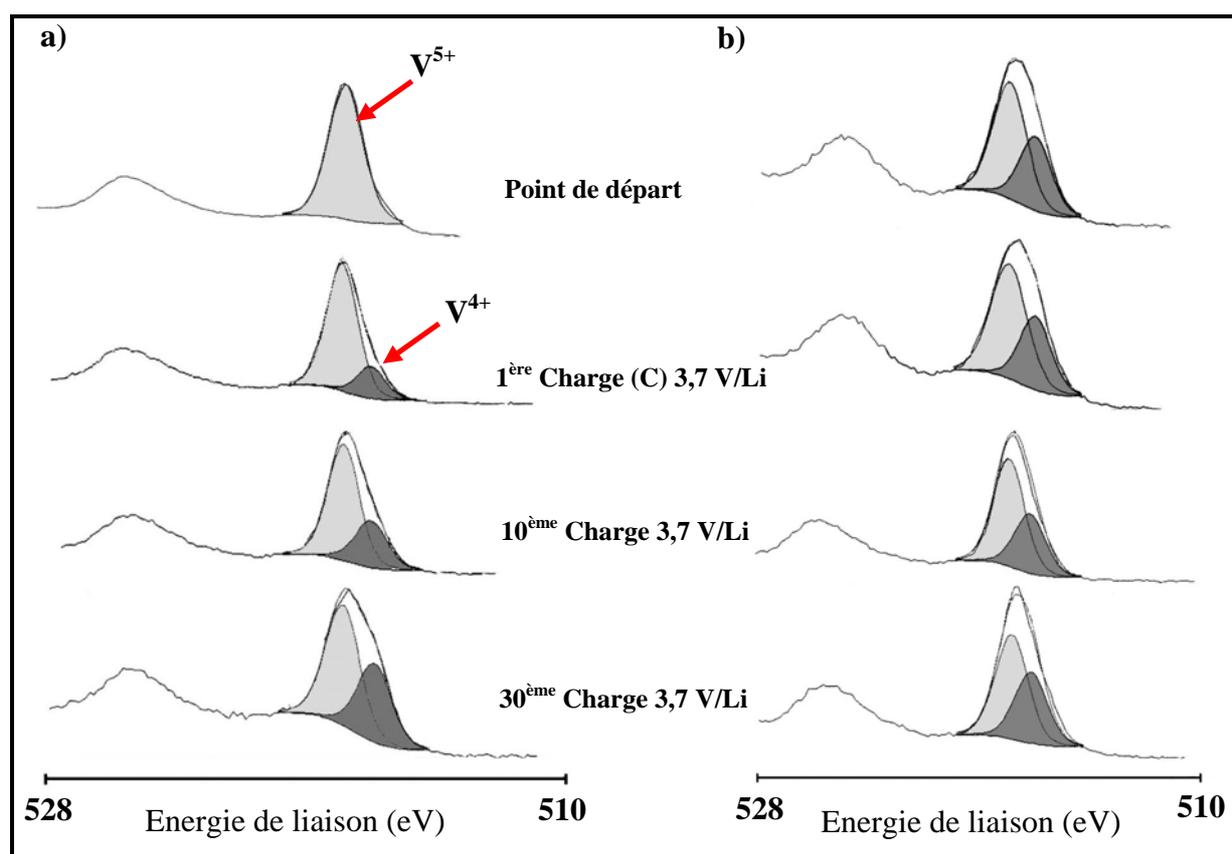


Figure III.11 : Spectres XPS du pic de cœur V2p au cours des cycles (point de départ, fin de la première, dixième et trentième charge) pour la couche mince V_2O_5 a) cristallisée et b) amorphe.

Toutefois, ces dernières conclusions, reliant la capacité des films et la réversibilité des processus redox ne prennent pas en compte les phénomènes intervenant aux interfaces électrode/électrolyte, qui feront l'objet d'une étude détaillée dans le quatrième chapitre.

III. Couches minces à base de V_2O_5 – Influence de la pression totale

III.1. Etude structurale et morphologique

La variation de la pression totale dans l'enceinte de pulvérisation joue également un rôle important sur les caractéristiques intrinsèques des films (structure, morphologie...).

Pour les couches minces déposées sous une pression partielle d'oxygène inférieure ou égale à 10%, l'influence de la pression totale n'est pas significative. Toutes les couches minces élaborées présentent un caractère amorphe et une morphologie dense (surface « lisse »).

Les couches minces déposées sous une pression partielle d'oxygène supérieure à 10% et sous différentes pressions totales (0,5, 1, 2,5 Pa), sont cristallisées. L'analyse par diffraction X (figure III.12) montre que l'intensité du pic situé autour de 20° (2θ) (raie (001)) croît lorsqu'on augmente la pression totale dans le gaz de décharge.

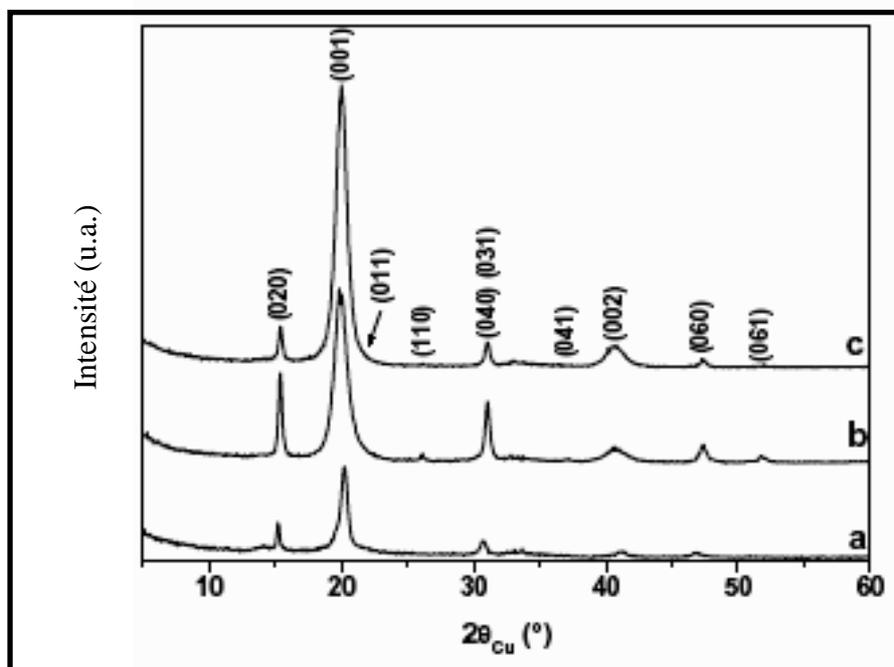


Figure III.12 : Diffractogramme X (géométrie Bragg-Brento, $\lambda = 0.15418$ nm) des couches minces V_2O_5 déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14% et sous différentes pressions totale : (a) 0,5 Pa, (b) 1 Pa et (c) 2,5 Pa.

Lorsque la pression totale est égale à 0,5 Pa, les films déposés sous une pression partielle de 14% présentent une morphologie similaire aux couches minces amorphes (figure III.13-a), avec une épaisseur plus faible comparativement aux films élaborés à 1 Pa. Pour une pression totale de 2,5 Pa, les films sont poreux et constitués de plaquettes enchevêtrées. Les tailles des grains déposés dans ce cas sont plus petites comparativement à ceux constituant les films déposés à 1 Pa (figure III.13-b).

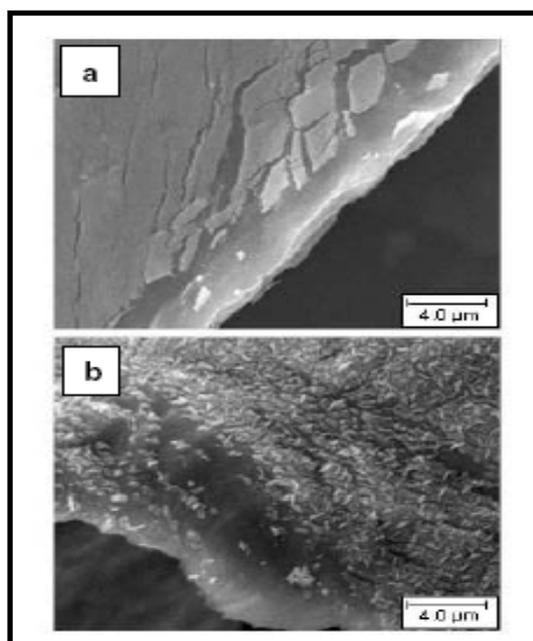


Figure III.13 : Photos MEB des couches minces déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14% et sous une pression totale de a) 0,5 Pa et de b) 2,5 Pa.

Nous avons également analysé par XPS l'influence de la pression totale sur les caractéristiques électroniques (figure III.14). Pour les films minces amorphes (déposés sous une pression partielle d'oxygène inférieure à 10%), nous n'observons aucune variation au niveau du pic de cœur V2p. Les pourcentages relatifs des deux degrés d'oxydation V^{5+} et V^{4+} sont stables quelle que soit la pression totale (60% de V^{5+} et 40% de V^{4+}).

Dans le cas des couches minces cristallisées ($p(O_2) = 14\%$) élaborées sous une pression totale de 0,5 Pa, les analyses XPS du pic de cœur V2p sont similaires à celles des films déposés à 1 Pa (figure III.14). Des modifications plus perceptibles interviennent au niveau du pic V2p pour les couches déposées sous une pression totale de 2,5 Pa puisqu'on observe la présence d'un pic supplémentaire vers les basses énergies de liaison caractéristique d'un degré d'oxydation +4 pour les atomes de vanadium (figure III.14).

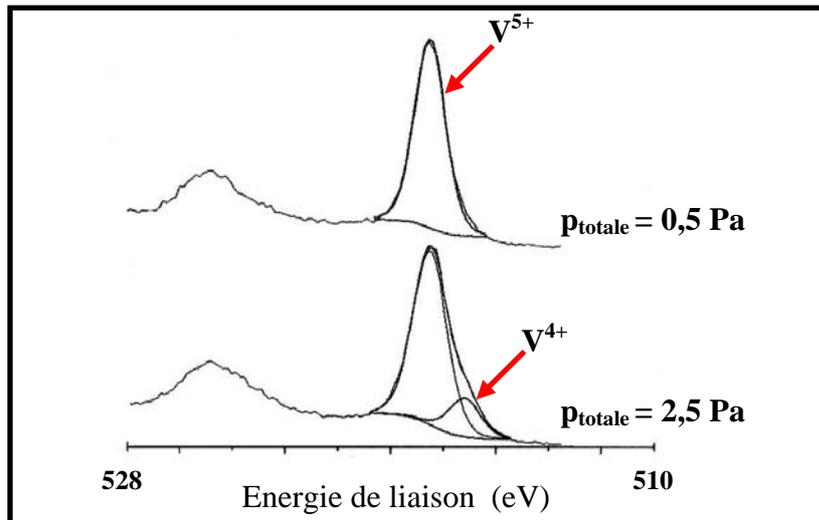


Figure III.14 : Pics de cœur V2p des couches minces déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14% et sous différentes pressions totales : a) 0,5 Pa et b) 2,5 Pa.

Le tableau suivant présente un récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des couches en fonction des conditions d'élaboration.

Pression totale (Pa)	Pression partielle d'oxygène	Structure (DRX)	Morphologie (MEB)	Pic de cœur V2p (XPS)
0,5	0%	Amorphe	Dense	V^{5+} (60%), V^{4+} (40%)
	14%	Cristallisée	Dense	V^{5+} (100%)
1	0%	Amorphe	Dense	V^{5+} (60%), V^{4+} (40%)
	14%	Cristallisée	Poreuse	V^{5+} (100%)
2,5	0%	Amorphe	Dense	V^{5+} (60%), V^{4+} (40%)
	14%	Cristallisée	Poreuse	V^{5+} (83%), V^{4+} (17%)

Tableau III.2 : Récapitulatif de l'influence des conditions de dépôt sur la structure, la morphologie et les degrés d'oxydation des ions vanadium pour les couches minces V_2O_5 brutes.

III.2. Propriétés électrochimiques des couches minces à base de V_2O_5 élaborées sous différentes pressions totales

Signalons que les courbes de cyclage en mode galvanostatique effectuées au premier cycle pour les couches minces cristallisées ($p_{\text{totale}} = 0,5, 1$ et $2,5$ Pa, $p(O_2) = 14\%$) présentent des évolutions similaires (présence de quatre pseudo-plateaux de potentiel lors de la première décharge, et leur disparition pendant la charge). Pour les films déposés sans oxygène ($p_{\text{totale}} = 0,5, 1$ et $2,5$ Pa, $p(O_2) = 0\%$), la variation du potentiel en fonction du taux de lithium intercalé est caractéristique d'un matériau amorphe.

L'évolution de la capacité massique en décharge au cours des 30 premiers cycles pour les couches minces amorphes ($p(O_2) = 0\%$, $p_{\text{totale}} = 0,5, 1$, et $2,5$ Pa) et cristallisées ($p(O_2) = 14\%$, $p_{\text{totale}} = 0,5, 1$, et $2,5$ Pa) est présentée sur les figures III.15-a et III.15-b.

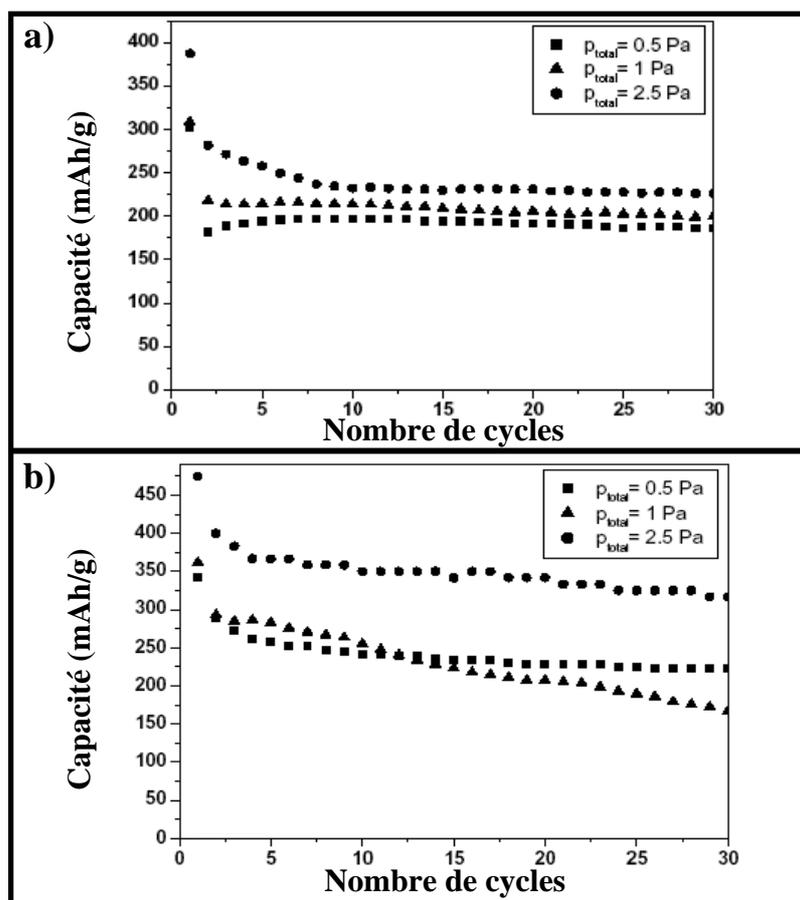


Figure III.15 : Evolution de la capacité massique en décharge des couches minces V_2O_5 a) amorphes, b) cristallisées déposées sous différentes pressions totales (0,5, 1 et 2,5 Pa) (système électrochimique Li/1M LiAsF₆, EMC / V_2O_5), fenêtre de potentiel [1,5-3,7] V/Li, et sous une densité de courant de $15 \mu A \cdot cm^{-2}$.

Après une perte de capacité de 30% lors des deux premiers cycles (figure III.15-a), les couches minces amorphes présentent une bonne tenue en cyclage. Notons que dans ce cas, les meilleures capacités sont observées pour les couches minces V₂O₅ déposées sous une pression totale de 2,5 Pa (capacité en décharge de l'ordre de 230 mA.h.g⁻¹ au trentième cycle).

Lors du premier cycle, les couches minces de V₂O₅ cristallisées (figure III.15-b) présentent des capacités massiques plus élevées comparées aux films amorphes. Toutefois, elles subissent des pertes de capacité au cours des cycles. Ce phénomène est plus accentué pour le film mince élaboré sous une pression totale de 1 Pa. Bien que les meilleures capacités soient observées pour la couche mince cristallisée déposée sous haute pression totale (2,5 Pa), celle élaborée sous une pression de 0,5 Pa présente une meilleure tenue en cyclage. Il convient de souligner que la morphologie de cette couche est similaire à celle des couches minces amorphes (dense).

III.3. Analyses par XPS de couches minces à base de V₂O₅ cyclées (p_{totale} = 0,5 Pa, 2,5 Pa)

Comme précédemment, les analyses XPS ont été conduites après décapage mécanique à différents potentiels d'arrêt du premier et trentième cycle.

III.3.1 Couches minces déposées sans oxygène (p (O₂) = 0%)

Nous avons choisi de réaliser une étude sur la couche mince élaborée sous une pression totale de 2,5 Pa qui se différencie des deux autres couches amorphes (p_{totale} = 1 Pa et p_{totale} = 0,5 Pa) par une meilleure capacité.

La comparaison des résultats obtenus au niveau du pic V2p montre certaines différences par rapport à la couche élaborée sous une pression de 1 Pa (figure III.16). En effet, alors que pour une décharge à 2,3 V/Li, aucune différence n'a été observée pour la couche élaborée à 1 Pa, nous identifions ici la présence d'ions « V³⁺ ». Pour une décharge à 1,5 V/Li, la proportion d'ions « V³⁺ » croît pour atteindre une valeur de 36% supérieure à celle de 29% déterminée pour la couche mince élaborée à 1 Pa (figure III.17).

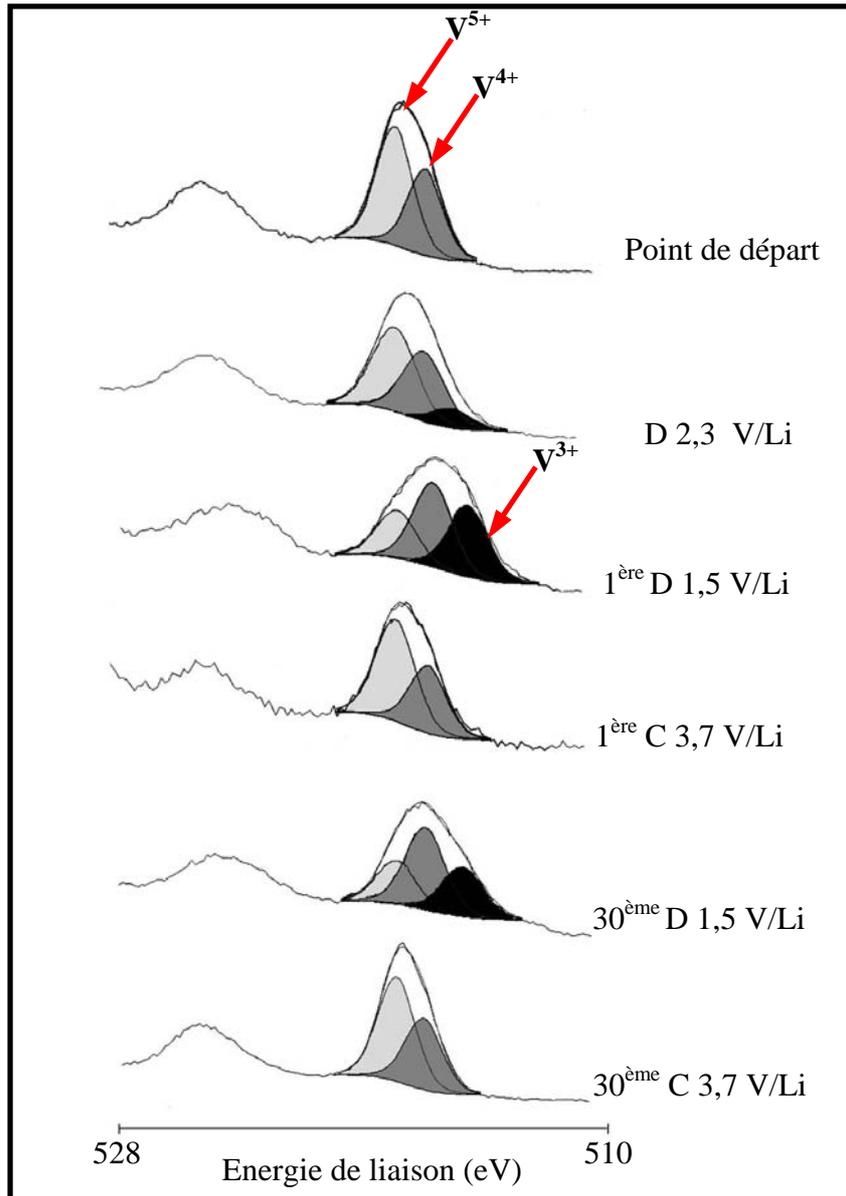


Figure III.16 : Analyse en haute résolution après décapage mécanique du pic de cœur V₂p de la couche mince V_2O_5 ($p_{\text{totale}} = 2,5 \text{ Pa}$, $p(O_2) = 0\%$) à différents stades du premier et au trentième cycle.

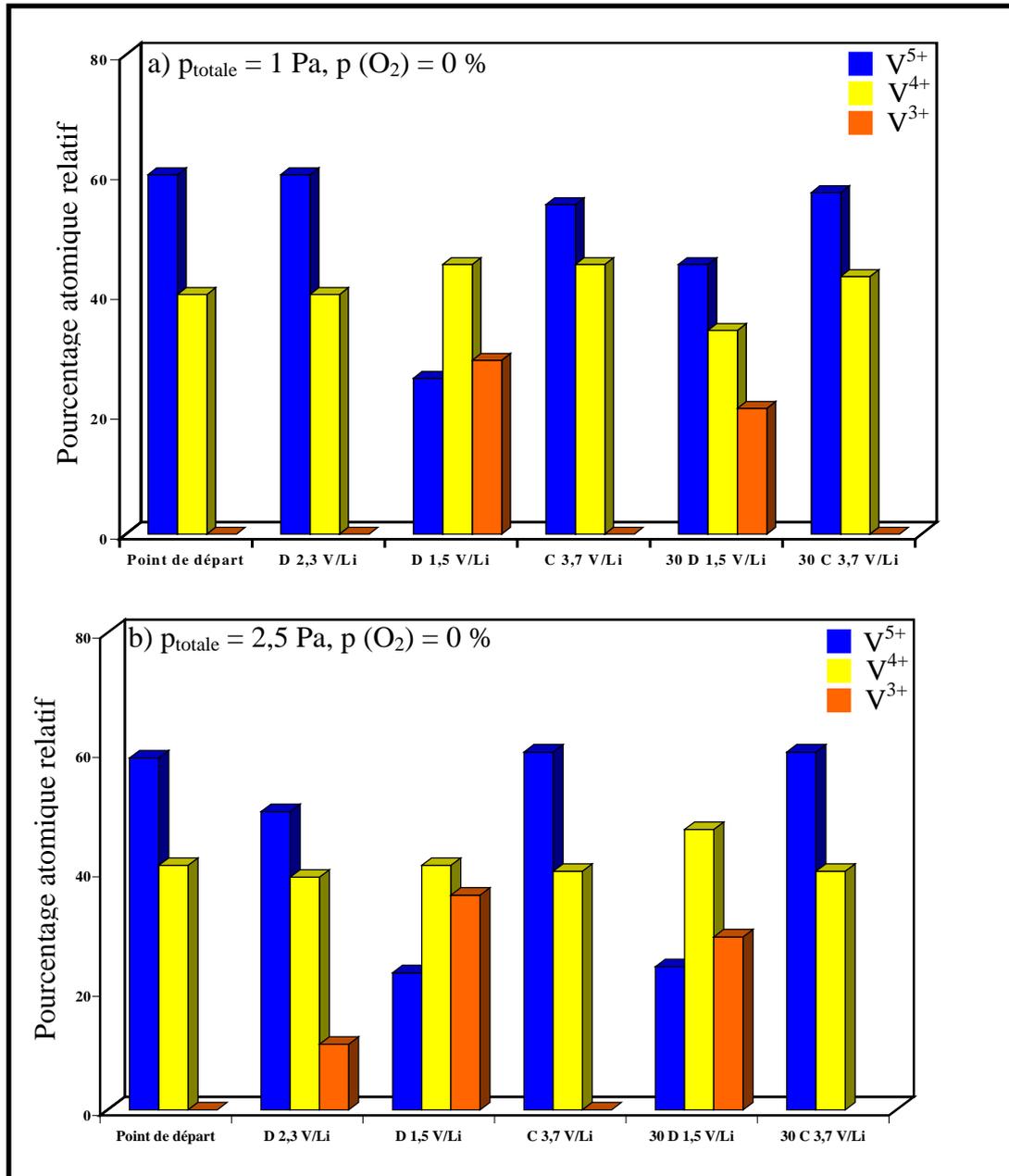


Figure III.17 : Evolution du pourcentage atomique relatif durant le cyclage des ions vanadium pour les couches minces déposées sans oxygène et sous différentes pressions totales de a) 1 Pa, b) 2,5 Pa.

Ainsi, la quantité d'électrons mis en jeu lors de la première décharge apparaît plus importante dans le cas du film déposé à 2,5 Pa que pour celui élaboré à 1 Pa. Ce résultat est en accord avec la meilleure capacité en décharge au premier cycle pour la couche mince déposée à 2,5 Pa par rapport au film élaboré à 1 Pa (valeurs respectives de 380 et 320 mA.h.g⁻¹). Signalons que ce phénomène est encore observé à la trentième décharge.

D'autre part, la bonne tenue en cyclage des couches minces élaborées sans oxygène peut être reliée à la quasi réversibilité du processus d'oxydo-réduction constaté durant les 30 premiers cycles (figure III.17), les pourcentages relatifs des ions V^{5+} (~ 60 %) et V^{4+} (~ 40 %) demeurant stables durant le cyclage.

III.3.2. Couches minces déposées en présence d'oxygène ($p(O_2) = 14\%$)

Rappelons que l'analyse des performances électrochimiques de la couche élaborée à 1 Pa a montré des pertes de capacité significatives. Ces pertes sont moins importantes pour les couches élaborées à 2,5 Pa et 0,5 Pa, en particulier pour cette dernière qui présente une bonne tenue en cyclage.

La figure III.18 présente l'évolution du pic de cœur $V2p$ des couches minces déposées à 2,5 et 0,5 Pa. La différence essentielle provient du matériau brut déposé sous la pression totale de 2,5 Pa, qui présente deux composantes pour le pic de cœur $V2p_{3/2}$ associées aux deux degrés d'oxydation +5 et +4 pour les atomes de vanadium.

En fin de charge, l'irréversibilité du processus de réduction est moins grande dans le cas des couches déposées sous une pression totale de 2,5 Pa que pour celles élaborées à 0,5 Pa (figure III.19).

Il semblerait ainsi que la présence des ions V^{4+} dans les couches minces de départ soit un élément favorable vis à vis de la réversibilité du processus de réduction (le même phénomène a été identifié pour les couches minces amorphes ($p_{totale} = 1 Pa, p(O_2) = 0\%$)).

Au cours du cyclage, nous observons pour les deux couches minces étudiées, que le processus de réduction demeure quasi réversible. Ainsi, le pourcentage relatif des ions V^{4+} présents à la trentième charge est proche de celui observé à la fin de la première charge (figure III.18). Ce résultat est cohérent avec l'évolution de la courbe de la capacité des couches au cours des 30 premiers cycles (meilleure stabilité par rapport à la couche déposée à 1 Pa).

Signalons qu'à la fin de la trentième décharge, pour les deux films étudiés, la quantité des ions « V^{3+} » est inférieure à celle enregistrée à la fin de la première décharge (figure III.18), indiquant un échange électronique (quantité de lithium intercalée dans le matériau cathodique) moins important qu'au premier cycle. Ce résultat est en bon accord avec l'évolution de la courbe de capacité en décharge pour les deux couches minces étudiées (capacité plus élevée au premier cycle).

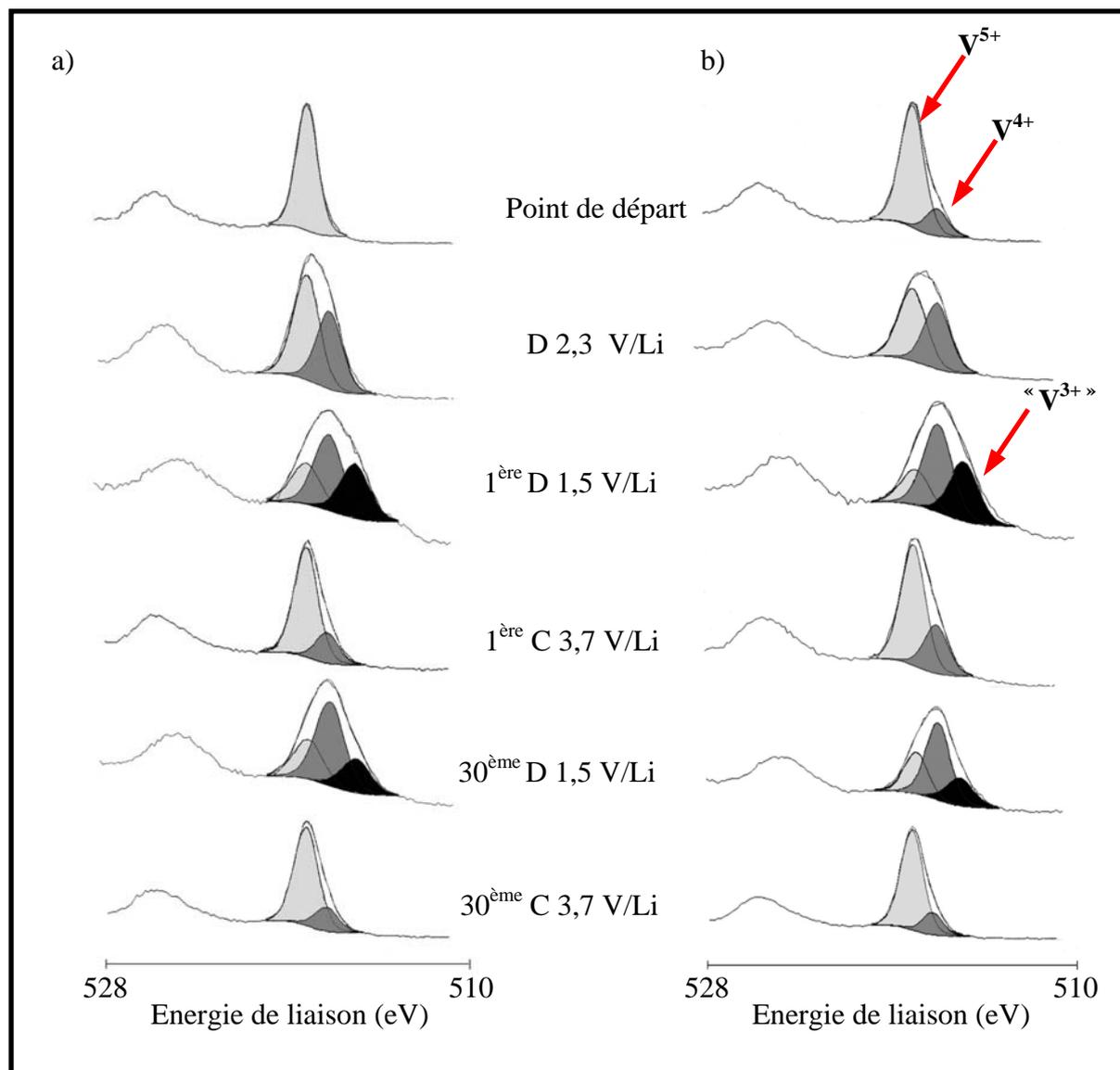


Figure III.18 : Analyse en haute résolution après décapage mécanique du pic de cœur V2p des couches minces V_2O_5 déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14% et sous une pression totale de a) 0,5 Pa et b) 2,5 Pa à différents stades du premier et trentième cycle.

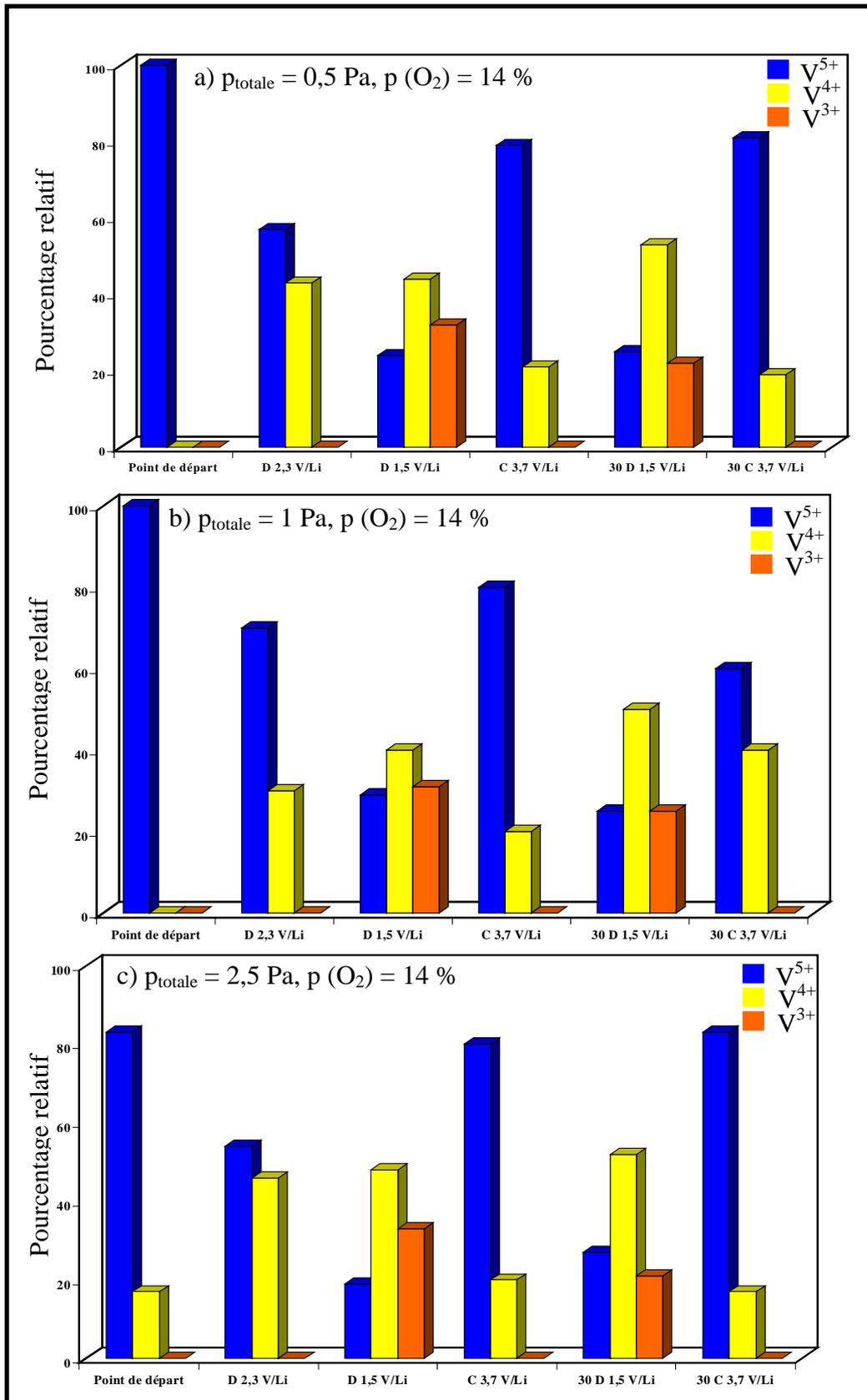


Figure III.19 : Evolution du pourcentage atomique relatif durant le cyclage des ions vanadium pour les couches minces déposées sans oxygène et sous une pression totale de a) 0,5 Pa, b) 1 Pa et c) 2,5 Pa.

Les analyses XPS effectuées pour le pic V2p des couches minces cristallisées ($p_{\text{totale}} = 0,5$ et $2,5$ Pa, $p(O_2) = 14\%$) à différents potentiels de décharge avant décapage montrent une évolution du processus de réduction différente de celle observée après décapage. Ces résultats ont mis de nouveau en évidence une cinétique de réduction plus importante en surface qu'au cœur de la couche au cours de la décharge.

IV. Couches minces à base de V_2O_5 – Influence du dopage à l'argent

Pour améliorer les performances électrochimiques (capacité et tenue en cyclage) de V_2O_5 massif, le dopage par des éléments métalliques a été largement exploité.

L'un des objectifs est de retarder la transformation irréversible vers la phase γ par le biais d'une rigidification de la structure induite par dopage ; une augmentation de la conductivité électronique du matériau massif est également attendue.

Différents travaux ont ainsi été effectués sur le dopage de V_2O_5 massif par des éléments tels que Ag [23], Cu [24,25,26], Cr [27,28], Fe [29].

Plusieurs études ont, en particulier, été effectuées sur $Fe_{0,11}V_2O_{5,16}$ [30,31] synthétisé par procédé sol-gel. Ce composé présente une structure en feuillet similaire à celle de V_2O_5 , caractérisée par la présence de chaînes $(Fe-O)_n$ orientées perpendiculairement aux feuillets et permettant un renforcement de la structure [32]. Ses caractéristiques électrochimiques sont meilleures que celles du pentoxyde de vanadium, tant au niveau de sa capacité à intercaler des ions lithium, que de sa cyclabilité [33].

Malgré les résultats intéressants obtenus pour V_2O_5 massif dopé, les études effectuées sur le dopage de V_2O_5 en couches minces demeurent encore en nombre limité. Parmi les quelques travaux réalisés, on peut noter des dopages à l'argent [34,35], au cuivre [36] ou au platine [37].

Dans le cas des couches minces V_2O_5 dopées à l'argent, trois méthodes de dépôt ont été utilisées : La technique du « dip-coating », du laser pulsé et la co-pulvérisation cathodique.

Coustier et coll. [23,38] ont étudié le processus d'intercalation du lithium dans des couches minces de V_2O_5 dopées à l'argent et obtenues par un procédé sol-gel et « dip-coating ». Ils ont noté une bonne conductivité électronique (trois fois supérieure à celle de V_2O_5) et une amélioration du coefficient de diffusion des ions lithium comparativement aux couches minces V_2O_5 non dopées. Ces films présentent un bon comportement en cyclage même pour des vitesses d'intercalation du lithium élevées, attribué à l'amélioration de la conductivité électronique et ionique du matériau par le dopage. Une participation de l'argent au processus redox a été évoquée.

D'autres auteurs [35,39,40] ont élaboré des films minces de composition $Ag_xV_2O_5$ ($x = 0,1-0,5$) par laser pulsé à partir de cibles constituées d'un mélange Ag- V_2O_5 . Ils ont obtenu des couches minces amorphes ou cristallisées présentant de bonnes conductivités électroniques par rapport aux couches minces V_2O_5 non dopées. Les couches minces dopées amorphes présentent une bonne cyclabilité même pour des densités de courant élevées [35].

La co-pulvérisation a été récemment employée pour déposer des couches minces de V_2O_5 dopées à l'argent à partir de deux cibles (Ag et Vanadium métal) sous une atmosphère constituée d'argon pur ou d'un mélange Ar/ O_2 [41,42]. Une large gamme de compositions peut être obtenue en variant le rapport des puissances appliquées aux deux cibles. Dans certains cas, de meilleures capacités en décharge comparativement aux couches non dopées ainsi qu'une stabilité en cyclage ont été observées. Ces performances électrochimiques ont été attribuées à une meilleure diffusion des ions lithium dans les couches minces dopées (coefficient de diffusion dix fois supérieur à celui des films non dopés) ; par rapport à V_2O_5 l'élargissement de l'espace interfeuillet, suite au dopage, paraît en être la cause. De façon générale, dans tous ces travaux, peu de commentaires sont faits sur les aspects électroniques associés au dopage au travers des processus redox (sites concernés) mis en jeu lors du cyclage.

IV.1. Caractéristiques physico-chimiques des couches minces dopées

La co-pulvérisation cathodique permet d'obtenir des films de compositions variées [41,42], en jouant notamment sur le rapport des puissances appliquées à chaque cible.

Les couches minces V_2O_5 dopées à l'argent sont déposées par co-pulvérisation cathodique radio fréquence à cible magnétron à partir d'une cible argent métal (Aldrich, 99,9 %) et d'une cible V_2O_5 , sous différentes atmosphères (argon pur ou un mélange argon/oxygène). La cible V_2O_5 a été préparée à partir d'une poudre V_2O_5 (Aldrich, 99,99 %) pressée à froid et chauffée à 600 °C sous air. Afin de nettoyer les cibles, une pré-pulvérisation est systématiquement réalisée pendant 1 heure avant chaque dépôt. Ceux-ci sont effectués à température ambiante sans chauffer intentionnellement le substrat. Les conditions opératoires sont présentées ci-après :

$$\text{Conditions de dépôt : } \left\{ \begin{array}{l} p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa} \\ p(\text{O}_2) = 0\% \text{ et } 14\% \\ \text{Cibles : Ag métal et } V_2O_5 \\ \text{Distance cible substrat} = 8 \text{ cm} \\ \text{Diamètre des cibles} = 50 \text{ mm} \\ \text{Puissance appliquée à la cible Ag} = \text{entre } 3 \text{ W et } 5 \text{ W} \\ \text{Puissance appliquée à la cible } V_2O_5 = 50 \text{ W} \end{array} \right.$$

Les compositions chimiques (déterminées par RBS) des couches minces dopées en fonction des conditions de dépôt sont regroupées dans le tableau III.3. Notons que toutes les couches présentent un excès d'oxygène, lié à une oxydation de la surface du substrat (en carbone) utilisé lors de l'analyse RBS.

Pression partielle d'oxygène [%]	Puissance appliquée à la cible Ag [W]	Composition chimique déterminée par RBS
0	3	$Ag_{0,07}V_2O_{5,4}$
	4	$Ag_{0,32}V_2O_{5,6}$
	5	$Ag_{1,18}V_2O_{5,7}$
14	3	$Ag_{0,19}V_2O_{5,4}$
	4	$Ag_{0,26}V_2O_{5,4}$
	5	$Ag_{1,16}V_2O_{5,7}$

Tableau III.3 : composition chimique (déterminée par RBS) des couches minces en fonction des conditions de dépôt.

Lorsque la puissance appliquée à la cible métallique augmente, la vitesse de dépôt augmente également (l'argent métal présente un haut rendement de pulvérisation) et la concentration en atomes d'argent dans les couches minces est de plus en plus importante. Cette concentration est légèrement inférieure pour les films déposés avec une pression partielle d'oxygène de 14 % (oxydation de la cible métallique) par rapport aux films déposés sans oxygène.

En ce qui concerne les données XPS, nous avons pour les couches minces analysées dans ce travail, déterminer des rapports Ag/V en très bon accord avec la composition chimique RBS, soit $Ag/V = 0,13$ pour la couche mince élaborée à $p(O_2) = 14\%$ et $Ag/V = 0,16$ pour la couche mince élaborée à $p(O_2) = 0\%$. Par contre, une fluctuation des valeurs des rapports V/O a été constatée pour les différents échantillons examinés ; la moyenne des valeurs paraît traduire un déficit en oxygène contrairement aux résultats RBS. Ces imprécisions nous ont conduits à proposer une stœchiométrie de type $Ag_xV_2O_5$ soit $Ag_{0,26}V_2O_5$ et $Ag_{0,32}V_2O_5$ pour les films dopés à des pressions partielles d'oxygène de 14% et 0%.

IV.1.1. Structure et morphologie

La figure III.20 présente les diffractogrammes X (géométrie Bragg-Brentano) des films de V_2O_5 pur et dopés à l'argent déposés en absence d'oxygène et en utilisant une puissance de

pulvérisation variable (a) 0W, b) 3 W, c) 4 W et d) 5 W). Pour les films dopés à l'argent obtenus à 3 W et 4 W, tout comme le film de V_2O_5 pur, aucun pic de diffraction n'est visible et l'on peut conclure qu'ils sont amorphes ou nanocristallins. (figure III.20-a). Pour la couche mince déposée avec une puissance de 5W (figure III.20-d), on remarque la présence de deux raies caractéristiques de l'argent métal ((111) et (200)).

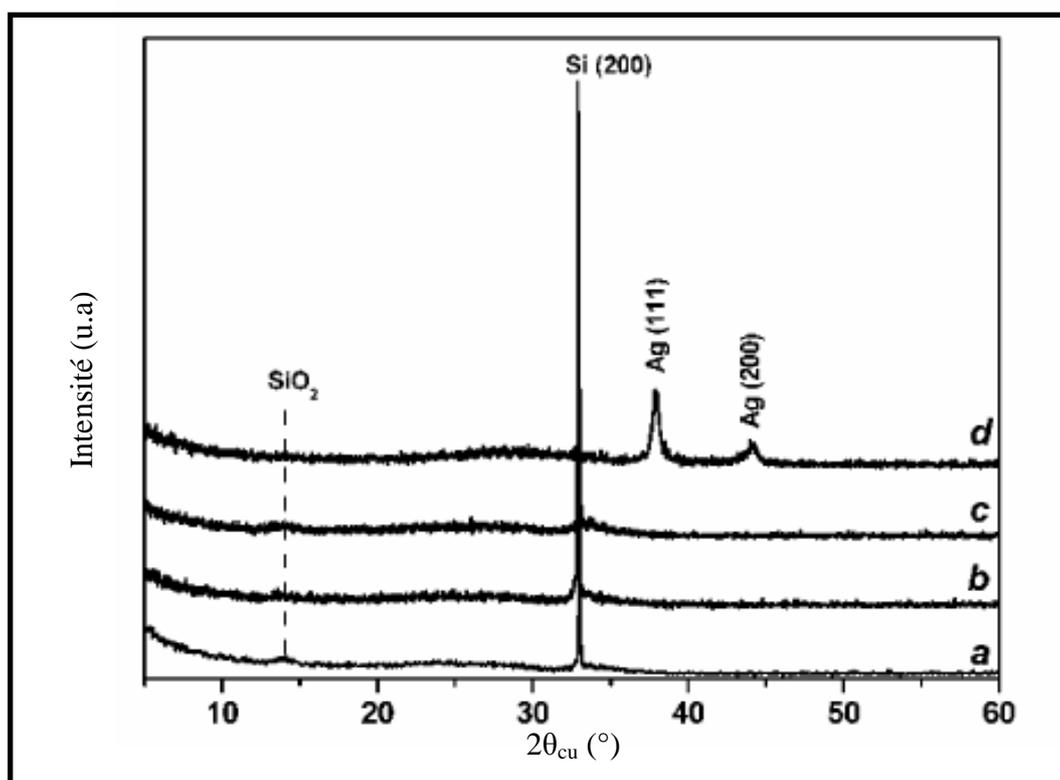


Figure III.20 : Diffractogrammes X en géométrie Bragg-Brento ($\lambda = 0,15418$ nm) des couches minces V_2O_5 pure et dopées à l'argent (pression partielle de 0% et différentes puissances de pulvérisation appliquées à la cible métallique a) 0 W, b) 3 W, c) 4 W et d) 5 W).

Lorsque la pression partielle d'oxygène est de 14%, les couches minces dopées à l'argent présentent, par rapport au film V_2O_5 pur, des pertes de cristallinités (figure III.21), quelle que soit la puissance appliquée à la cible métallique.

Comme observé précédemment, la couche mince obtenue en appliquant une puissance de 5 W présente un diffractogramme caractéristique d'une structure amorphe, mais des pics caractéristiques d'argent métallique sont identifiés.

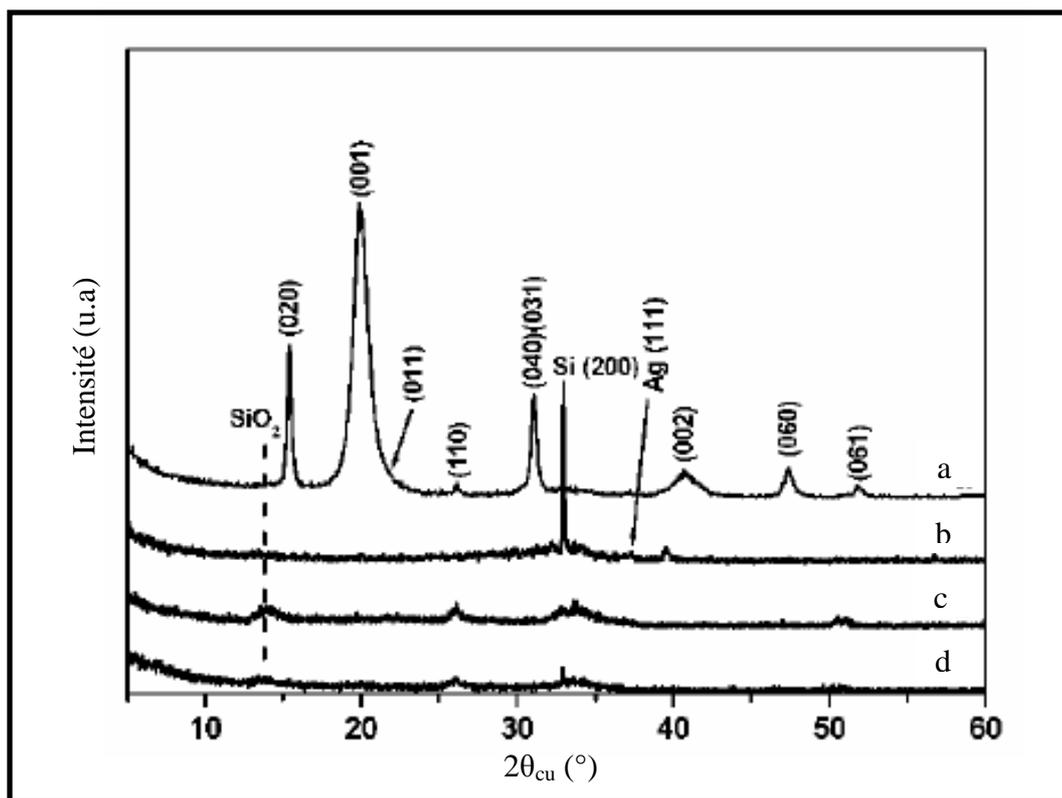


Figure III.21 : Diffractogrammes X en géométrie Bragg-Brento ($\lambda = 0,15418$ nm) des couches minces V_2O_5 pur et dopées à l'argent (pression partielle de 14 % et différentes puissances de pulvérisation appliquées à la cible métallique a) 0 W, b) 3 W, c) 4 W et d) 5 W).

Concernant les aspects morphologiques, la comparaison avec les couches minces V_2O_5 montre que les morphologies respectives des films dopés sont similaires pour des conditions de dépôt identiques ($p(O_2) = 0\%$ et 14% , $P = 4$ W) (figure III.22).

Signalons que des analyses par spectroscopie Auger ont montrés que la teneur en argent est plus importante à la surface qu'au cœur des couches minces dopées.

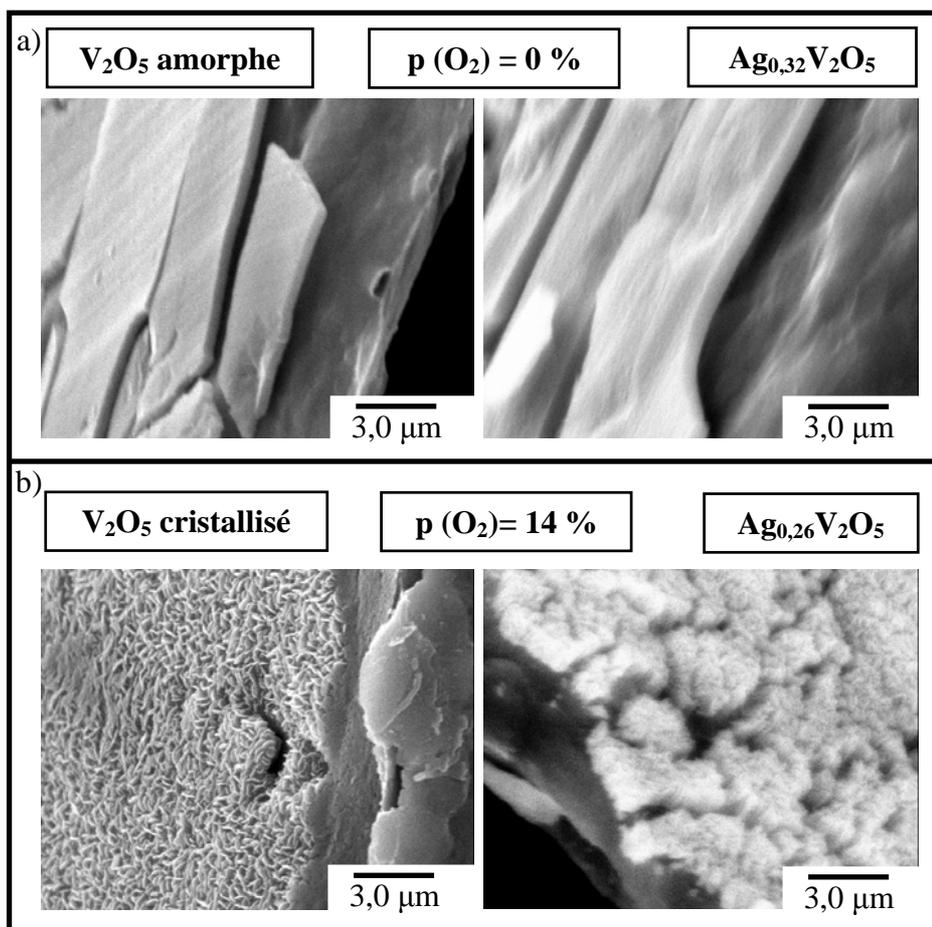


Figure III.22 : Photos MEB des couches minces V_2O_5 dopées à l'argent déposées sous une pression partielle d'oxygène et une puissance de 4W de a) 0% et b) 14%.

IV.1.2. Etude par XPS des caractéristiques électroniques

Préalablement à l'étude XPS, des composés de référence ont été analysés permettant d'associer une énergie de liaison aux différents degrés d'oxydation de l'argent (tableau III.4).

	$Ag3d_{5/2-3/2}$
Ag métal (Ag^0)	368,6-374,6 eV - [0,9 eV]
Ag_2O (Ag^+)	368,0-374,0 eV - [1,0 eV]
AgO (Ag^{2+})	367,6-373,6 eV - [1,0 eV]

Tableau III.4 : Energies de liaison et [largeurs à mi-hauteur] de composés de référence : Ag métal et différents oxydes d'argent (Ag_2O et AgO).

L'énergie de liaison du pic de cœur $Ag3d$ associée aux ions Ag^+ et Ag^{2+} , en environnement oxygéné, est plus basse que celle de l'argent métallique. Ce résultat, contraire au sens du déplacement chimique interprété uniquement à partir d'une modification de l'état initial est classiquement observé pour ce type d'élément métallique. Le retrait d'un électron pour des cations argent engendre une stabilisation de l'état final plus importante que celle de l'état initial, qui conduit à une inversion du sens du déplacement chimique [43].

Les figures III.23 et III.24 présentent les différents pics de cœur ($V2p$ et $Ag3d$) relatifs aux couches minces en fonction des conditions de dépôt (puissance appliquée et pression partielle d'oxygène). Les différentes énergies de liaison sont reportées dans le tableau III.5.

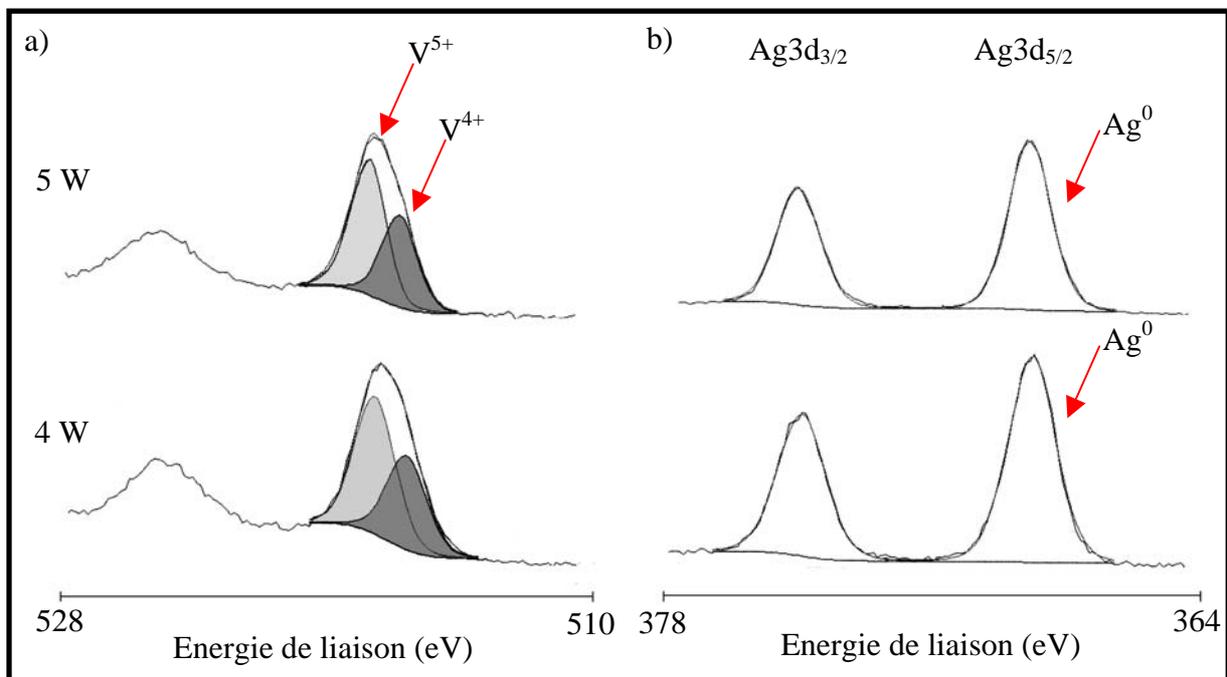


Figure III.23 : Pics de cœurs $V2p$ et $Ag3d$ des couches minces (dopées à l'argent) déposées sous une pression partielle d'oxygène de 0% et puissance appliquée à la cible métallique de a) 5 W et b) 4W.

Pour les couches minces (dopées à l'argent) déposées sans oxygène (figure III.23), le pic de cœur $V2p_{3/2}$ est similaire à celui observé dans le cas des couches minces V_2O_5 amorphes (présence de deux degrés d'oxydation V^{+5} et V^{+4}). Concernant le pic de cœur $Ag3d_{5/2-3/2}$, nous identifions un doublet caractéristique d'atomes d'argent à l'état métallique (tableau III.5), en accord avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X. Ceci est également cohérent avec la présence d'agrégats d'argent métallique qui paraît avoir été caractérisée par MEB.

Ainsi, la variation de la puissance n'a pas d'influence sur les états d'oxydation des éléments métalliques présents dans les couches minces élaborées sous une pression partielle d'oxygène de 0%.

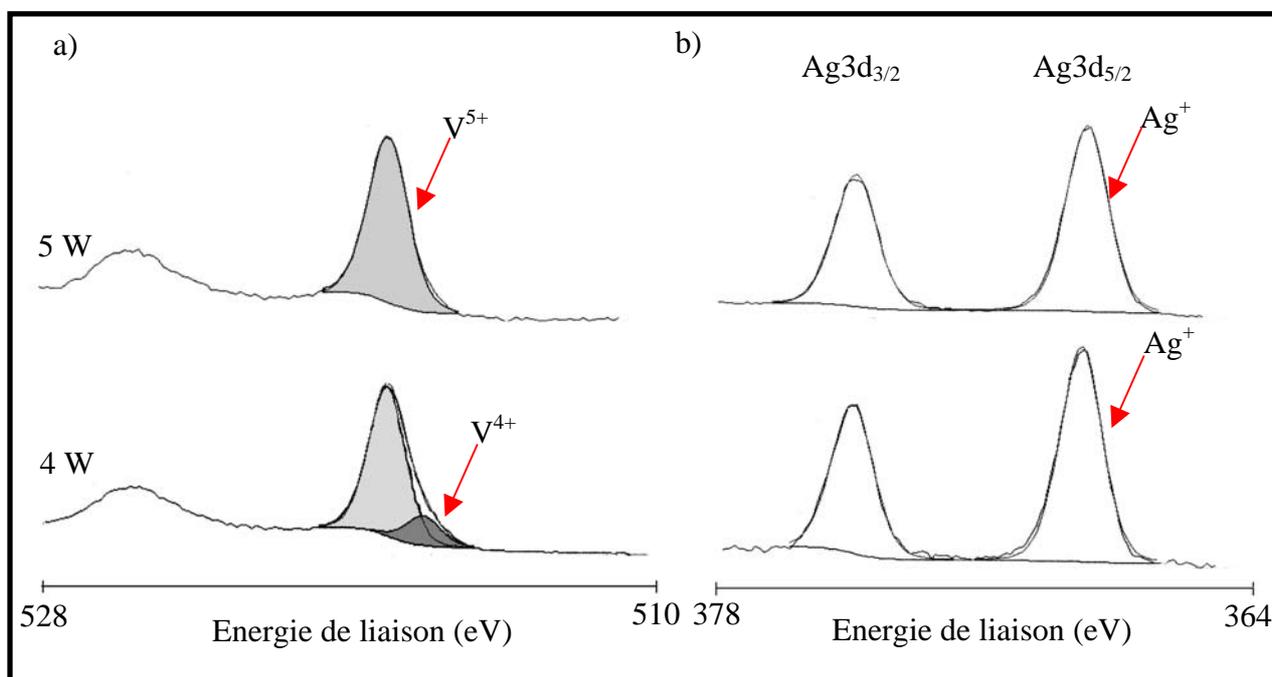


Figure III.24 : Pics de cœurs V2p et Ag3d des couches minces déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14% et une puissance appliquée à la cible métallique de a) 5 W et b) 4W.

Pour une pression partielle d'oxygène de 14%, le pic de cœur V2p (figure III.24-a) présente une faible quantité d'ions V^{4+} à côté des ions V^{5+} lorsque la puissance appliquée à la cible métallique est de 4W. Pour une puissance de 5 W, seuls les ions V^{5+} sont identifiés. Quelle que soit la puissance appliquée à la cible métallique, les pics de cœur Ag3d (figure III.24-b) présentent des énergies de liaison caractéristiques d'ions argent au degré d'oxydation +1.

Concernant le pic O1s, l'analyse XPS des différentes couches minces dopées a permis d'identifier une composante principale à $\sim 530,3$ eV caractéristiques d'ions O^{2-} .

CHAPITRE III : Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) des couches minces à base de V_2O_5

Pression partielle d'oxygène [%]	Puissance appliquée à la cible Ag métal	$V2p_{3/2}$ ($V5^+$)	$V2p_{3/2}$ ($V4^+$)	$Ag3d_{5/2}$ (Ag^0)	$Ag3d_{5/2}$ (Ag^+)
0	0	517,4 - (1,6) 60%	516,2 - (1,6) 40%	*****	*****
	4	517,4 - (1,6) 60%	516,4 - (1,6) 40%	368,4 - (1,3) 100%	*****
	5	517,4 - (1,6) 59%	516,4 - (1,6) 41%	368,5 - (1,3) 100%	*****
14	0	517,4 - (1,2) 100%	*****	*****	*****
	4	517,4 - (1,2) 84%	516,2 - (1,2) 16%	*****	367,9 - (1,3) 100%
	5	517,4 - (1,2) 100%	*****	*****	368,1 - (1,3) 100%

Tableau III.5 : Energies de liaison, (largeurs à mi-hauteur) et pourcentages atomiques relatifs des pics de cœur $V2p_{3/2}$ et $Ag3d_{5/2-3/2}$ des différentes couches minces $Ag_xV_2O_5$ en fonction des conditions de dopage.

IV.1.3. conductivité électronique

Les mesures de la conductivité électronique des couches minces dopées à l'argent ont été réalisées par la méthode des quatre pointes alignées (tableau III.6). Comme pour V_2O_5 massif [23], le dopage à l'argent induit une augmentation, d'environ trois ordres de grandeur, de la conductivité électronique du film élaboré sous une pression partielle de 14% ($Ag_{0,26}V_2O_5$). Pour la couche mince déposée sans oxygène ($Ag_{0,32}V_2O_5$), aucune amélioration de la conductivité électronique n'a été observée.

Couche mince	Conductivité électronique [S.cm ⁻¹]
V ₂ O ₅ amorphe	0,24 . 10 ⁻⁴
Ag _{0,32} V ₂ O ₅	0,17 . 10 ⁻⁴
V ₂ O ₅ cristallisée	6,1 . 10 ⁻⁴
Ag _{0,26} V ₂ O ₅	18 . 10 ⁻⁴

Tableau III.6 : Conductivité électronique mesurée à 25 °C pour différentes couches minces de V₂O₅ brutes et dopées à l'argent.

IV.2. Propriétés électrochimiques

Par la suite, nos études concernent essentiellement deux types de couches minces dopées, pour une même puissance appliquée à la cible métallique (4W) :

- une couche mince de morphologie dense (similaire à la couche mince V₂O₅ amorphe) Ag_{0,32}V₂O₅ préparée en absence d'oxygène.
- une couche mince de morphologie poreuse (similaire à la couche mince V₂O₅ cristallisée) Ag_{0,26}V₂O₅ préparée sous une pression partielle d'oxygène de 14%.

Les couches V₂O₅ dopées, déposées sur des disques en acier inoxydable, ont été utilisées comme électrode positive pour accumulateurs à électrolyte liquide (chaîne électrochimique : Li/1M LiPF₆, EC-DMC/Ag_xV₂O₅). Le cyclage galvanostatique a été effectué sous une densité de courant de 15 μA.cm⁻², dans une fenêtre de potentiel allant de 1,5 à 3,7 V/Li (conditions similaires à celles des couches minces non dopées).

Pour le film dopé élaboré sous une pression partielle d'oxygène de 14% (Ag_{0,26}V₂O₅), la courbe de la première décharge présente trois points d'inflexion situés à environ 3,2, 2,5 et 1,8 V/Li (figure III.25). Notons que le taux de lithium intercalé à la fin de la première décharge est plus élevé dans le cas de la couche mince dopée (Ag_{0,26}V₂O₅), mais que la quantité de lithium irréversiblement intercalée est plus importante (environ 21 % pour Ag_{0,26}V₂O₅ et 16 % pour V₂O₅). Au cours de la charge et de la deuxième décharge, l'évolution du potentiel en fonction du taux de lithium intercalé est caractéristique d'un matériau amorphe.

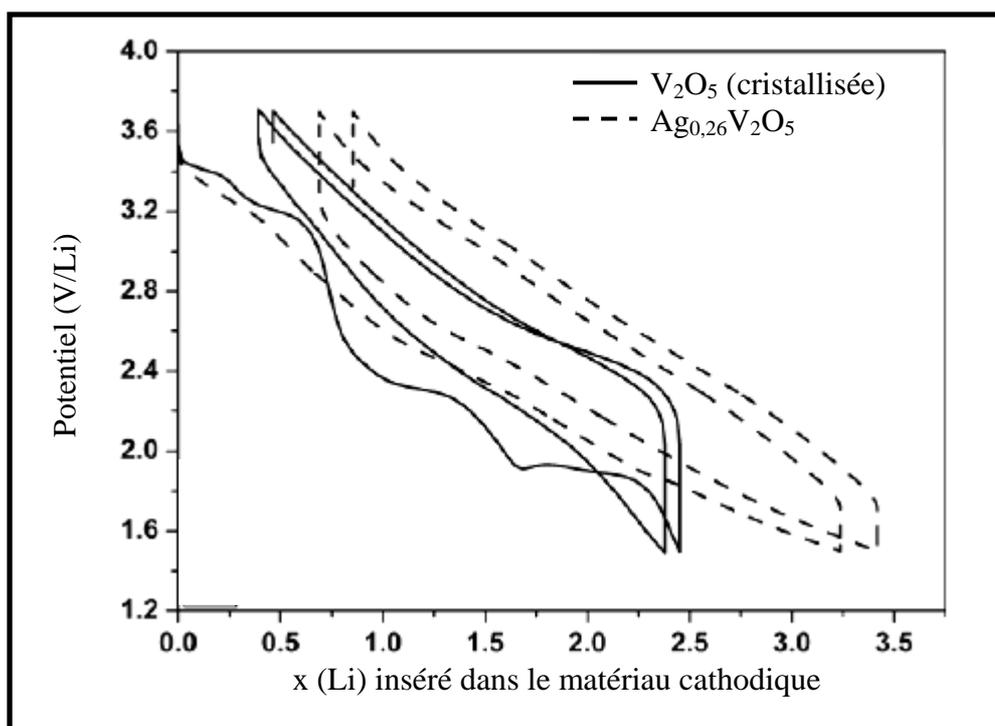


Figure III.25 : Courbes galvanostatiques des deux premiers cycles décharge/charge des couches minces V_2O_5 et $Ag_{0,26}V_2O_5$ déposées sous une pression partielle de 14%.

La figure III.26 présente les deux premiers cycles galvanostatique des couches minces V_2O_5 brute et dopée $Ag_{0,32}V_2O_5$ élaborées sous une pression partielle de 0%. Les deux couches minces analysées présentent des courbes de décharge et de charge caractéristiques d'un matériau amorphe. Notons que le taux de lithium intercalé dans le cas du film dopé est plus élevé que dans le cas de la couche non dopée. Néanmoins la quantité de lithium irréversiblement intercalée est plus grande dans le cas des couches minces dopées ($\approx 41\%$ dans le cas de $Ag_{0,32}V_2O_5$ et 32% pour V_2O_5 (amorphe)).

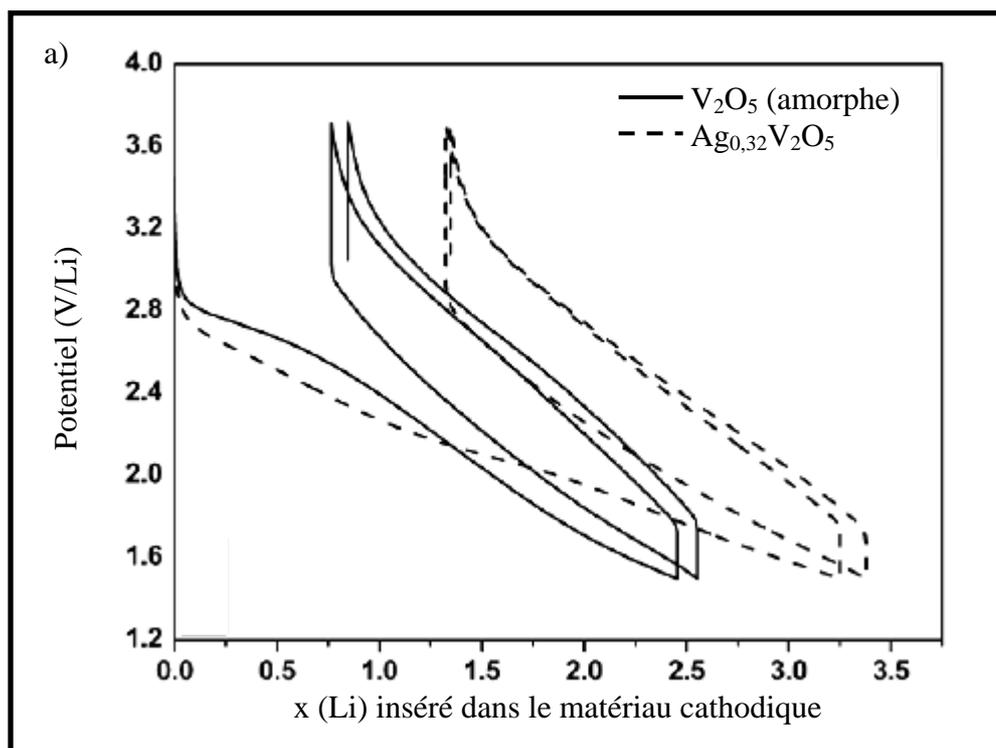


Figure III.26 : Courbes galvanostatiques des deux premiers cycles décharge/charge des couches minces V_2O_5 et $Ag_{0,32}V_2O_5$ déposées en absence d'oxygène. Le système électrochimique utilisé est Li/1M LiPF₆, EC-DMC/couche mince. La fenêtre de potentiel utilisée correspond à 1,5-3,7 V/Li sous une densité de courant de $15 \mu A \cdot cm^{-2}$.

Pour les films déposés sans oxygène, la capacité en décharge (figure III.27) diminue au premier cycle de 60% pour la couche mince V_2O_5 amorphe et de 52% pour le film dopé ($Ag_{0,32}V_2O_5$), une stabilité étant observée ensuite à partir du dixième cycle.

Pour les films déposés sous une pression partielle de 14%, la couche mince dopée ($Ag_{0,26}V_2O_5$) présentent des capacités en décharge plus élevées (figure III.27) comparativement à la couche mince V_2O_5 cristallisée. Un gain en capacité de 10% au premier cycle et de 25% au trentième cycle est observé. Néanmoins, les deux couches minces, de morphologies poreuses, présentent une chute de capacité tout au long des trente premiers cycles.

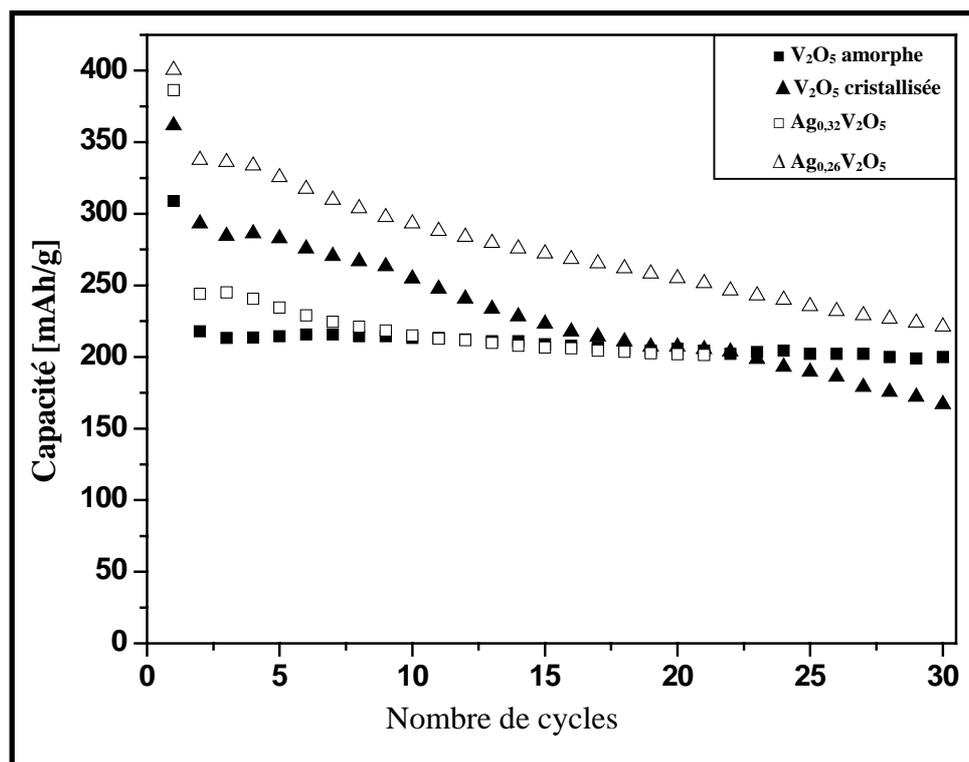


Figure III.27 : Evolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles pour les couches minces V_2O_5 brutes et dopées à l'argent.

Le comportement très différent des deux couches minces dopées justifie notre étude des mécanismes redox au cours du cyclage électrochimique.

IV.3. Analyse par XPS de couches minces dopées à l'argent ($Ag_{0,26}V_2O_5$ et $Ag_{0,32}V_2O_5$)

- Couches minces déposées sous une pression partielle de 14%

Nous avons suivi l'évolution au cours du premier et du dixième cycle du processus d'oxydo-réduction (analyse XPS du pic $V2p$ et $Ag3d$) de la couche mince dopée ($Ag_{0,26}V_2O_5$) déposée sous une pression partielle d'oxygène de 14%. Les analyses ont été effectuées après décapage mécanique sous ultra-vide.

Rappelons qu'au point de départ, l'analyse du pic de cœur $V2p_{3/2}$ permet de caractériser deux composantes à 517,4 eV (84%) et à 516,2 eV (16%) associées aux ions V^{5+} et V^{4+} (figure III.28-a).

Pour une décharge de 2,3 V/Li, une réduction importante est observée au niveau des atomes de vanadium. Le pic de cœur V2p_{3/2} présente trois composantes associées aux ions V⁵⁺, V⁴⁺ et V³⁺ dans des proportions respectives de 34%, 47% et 19% (tableau III.7). Rappelons qu'à ce stade de la décharge, l'analyse XPS du pic de cœur V2p de la couche mince V₂O₅ cristallisée n'a pas permis de caractériser la présence des ions V³⁺, le degré d'oxydation +3 n'apparaissant que pour un potentiel de 1,9 V/Li. Ce résultat est en accord avec l'évolution de la quantité de lithium intercalé plus importante pour le film dopé à ce potentiel. En fin de décharge (1,5 V/Li), le pourcentage relatif des ions V³⁺ (30%) augmente par rapport à celui des ions V⁵⁺ (23%) (tableau III.7), indiquant une réduction plus importante.

Il semble donc que la cinétique de réduction des ions vanadium soit plus importante pour les films dopés que dans le cas de la couche non dopée préparée dans des conditions similaires (même pression totale et même pression partielle d'oxygène).

A la fin de la première charge, une ré-oxydation des ions vanadium est observée. Ceux-ci sont présents sous forme V⁵⁺ et V⁴⁺ mais les proportions relatives de chacun d'entre eux sont différentes (tableau III.7) par rapport au matériau de départ.

Au cours des cycles, une perte de la réversibilité du processus redox pour les ions vanadium est observée. Ainsi, le pourcentage relatif des ions vanadium V⁴⁺ passe de 16% au point de départ à 27% à la fin de la première charge puis à 36% à la fin de la dixième charge (figure III.28-a) (tableau III.7). Ce résultat peut être corrélé à la perte de capacité des couches minces dopées au cours des cycles.

L'analyse du pic de cœur Ag3d_{5/2} (figure III.28-b) correspondant à la couche Ag_{0,26}V₂O₅, permet de caractériser des atomes d'argent au degré d'oxydation +1 (énergie de liaison : 367,9 eV (tableau III.7)). Au cours de la décharge, pour un potentiel de 2,3 V/Li, apparaît une nouvelle composante de faible intensité vers 368,8 eV, caractéristique d'atomes d'argent métallique (Ag⁰) (tableau III.7). En fin de décharge, les deux pics associés à Ag⁺ et Ag⁰ sont toujours présents dans les mêmes proportions. Ce résultat met ainsi en évidence une participation des atomes d'argent au processus de réduction. Ainsi, la bonne capacité en décharge observée au premier cycle pour le film dopé pourrait être liée à la participation des ions vanadium et des ions Ag⁺ au processus de réduction.

A la fin de la première charge, on observe une ré-oxydation des atomes d'argent (disparition du pic Ag^0), indiquant un processus quasi-réversible au niveau de ces atomes métalliques.

Au cours des dix premiers cycles, le processus de réduction et de re-oxydation au niveau des atomes d'argent est maintenu (figure III.28-b).

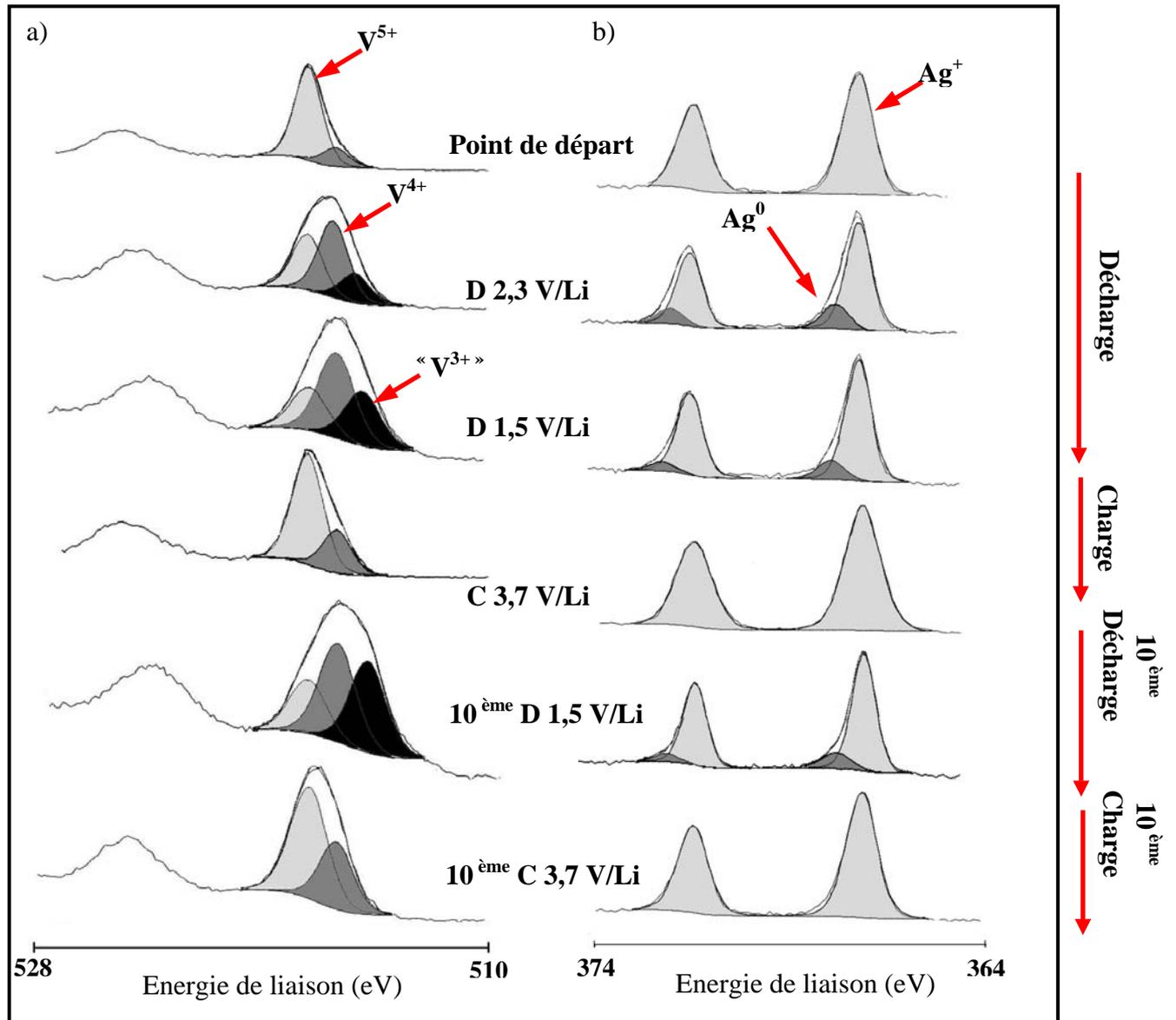


Figure III.28 : Analyse en haute résolution du pic de cœur a) $V2p_{3/2-1/2}$ et b) $Ag3d_{5/2-3/2}$ à différents stades du premier cycle (Point de départ, Décharges à 2,3 - 1,5 V/Li et Charge à 3,7 V/Li) et du dixième cycle des couches minces $Ag_{0,26}V_2O_5$.

CHAPITRE III : Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) des couches minces à base de V_2O_5

Potentiel V/Li	$V^{5+}2p_{3/2}$ (eV)	$V^{4+}2p_{3/2}$ (eV)	$V^{3+}2p_{3/2}$ (eV)	$Ag^+3d_{5/2}$	$Ag^03d_{5/2}$
Point de départ	517,4 - (1,2) 84%	516,2 - (1,2) 16%	*****	367,9 - (1,3) 100%	*****
D 2,3 V/Li	517,4 - (1,4) 34%	516,4 - (1,4) 47%	515,5 - (1,4) 19%	368,0 - (1,1) 87%	368,8 - (1,1) 13%
D 1,5 V/Li	517,4 - (1,7) 23%	516,3 - (1,7) 47%	515,3 - (1,7) 30%	367,8 - (1,1) 85%	368,8 - (1,1) 15%
C 3,7 V/Li	517,4 - (1,4) 73%	516,3 - (1,4) 27%	*****	367,8 - (1,4) 100%	*****
D 1,5 V/Li (10cycles)	517,4 - (1,7) 22%	516,3 - (1,7) 40%	515,0 - (1,7) 38%	367,8 - (1,1) 87%	368,8 - (1,1) 13%
C 3,7 V/Li (10cycles)	517,4 - (1,6) 64%	516,3 - (1,6) 36%	*****	368,1 - (1,3) 100%	*****

Tableau III.7 : Energies de liaisons, (largeurs à mi-hauteur) et pourcentages atomiques relatifs des pics de cœur $V2p_{3/2}$ et $Ag3d_{5/2}$ des couches minces $Ag_{0,26}V_2O_5$ à différents stades du premier et dixième cycle.

- **Couches minces déposées sous une pression partielle de 0%**

Rappelons que l'analyse du pic de cœur $V2p$ au point de départ permet de caractériser deux composantes associées aux ions V^{5+} et V^{4+} dans des proportions respectives de 60% et 40%, comme pour le film V_2O_5 élaboré dans les mêmes conditions (couche mince amorphe).

Pour une décharge de 2,3 et 1,5 V/Li, le processus de réduction est similaire à celui observé pour le film amorphe ($p_{totale} = 1$ Pa, $p(O_2) = 0\%$) (figure III.29-a).

En fin de charge, l'allure du pic de cœur $V2p_{3/2}$ est voisine de celle du pic du matériau de départ, permettant de conclure à une meilleure réversibilité du processus redox que pour la couche $Ag_{0,26}V_2O_5$.

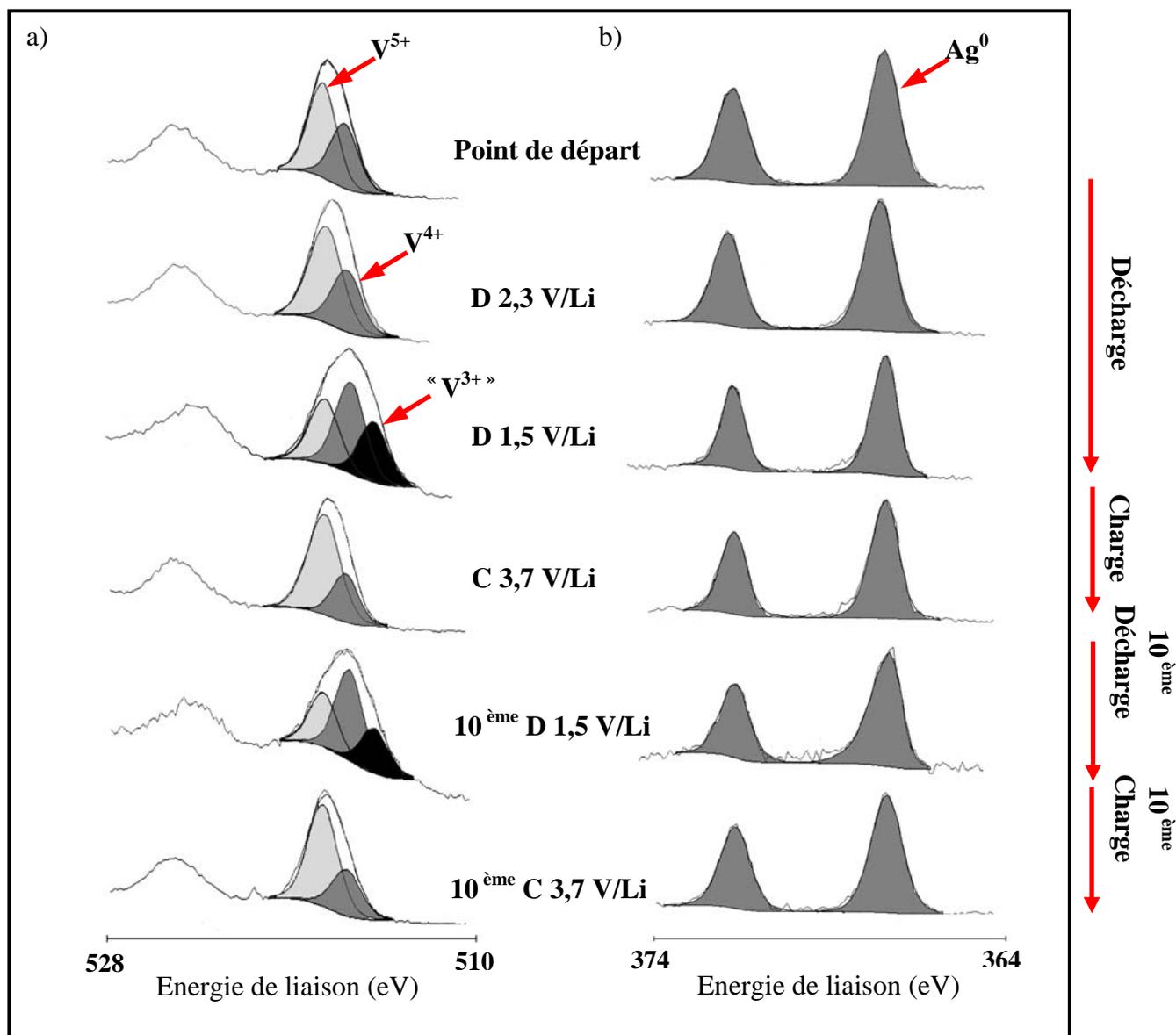


Figure III.29 : Analyse en haute résolution du pic de cœur a) $V2p_{3/2-1/2}$ et b) $Ag3d_{5/2-3/2}$ à différents stades du premier cycle (Point de départ, Décharges à 2,3 - 1,5 V/Li et Charge à 3,7 V/Li) et du dixième cycle des couches minces $Ag_{0,32}V_2O_5$.

La quasi-réversibilité du processus redox au niveau des atomes de vanadium est conservée au cours du cyclage. Ainsi, pour la dixième charge, les pourcentages relatifs des ions V^{5+} et V^{4+} sont similaires à ceux observés pour le matériau non cyclé ($Ag_{0,32}V_2O_5$) (tableau III.8).

CHAPITRE III : Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) des couches minces à base de V_2O_5

Au cours des dix premiers cycles, on observe la présence unique d'un pic $Ag3d_{5/2}$ situé à 368,6 eV (figure III.29-b), caractéristique d'atomes d'argent à l'état métallique ; ceci semble indiquer que les atomes d'argent ne participent pas au processus redox.

L'évolution similaire des capacités pour les couches minces $Ag_{0,32}V_2O_5$ et V_2O_5 amorphe peut être expliquée par un mécanisme redox identique des ions vanadium et par la non-intervention des atomes d'argent dans le processus.

Potentiel V/Li	$V^{5+}2p_{3/2}$ (eV)	$V^{4+}2p_{3/2}$ (eV)	$V^{3+}2p_{3/2}$ (eV)	$Ag^+3d_{5/2}$	$Ag^03d_{5/2}$
Point de départ	517,4 - (1,6) 60%	516,3 - (1,6) 40%	*****	*****	368,4 - (1,3) 100%
D 2,3 V/Li	517,4 - (1,7) 60%	516,3 - (1,4) 40%	*****	*****	368,6 - (1,3) 100%
D 1,5 V/Li	517,4 - (1,7) 30%	516,2 - (1,7) 42%	515,0 - (1,7) 28%	*****	368,4 - (1,3) 100%
C 3,7 V/Li	517,4 - (1,6) 65%	516,3 - (1,6) 35%	*****	*****	368,4 - (1,3) 100%
D 1,5 V/Li (10cycles)	517,4 - (1,7) 28%	516,1 - (1,7) 48%	514,9 - (1,7) 24%	*****	368,3 - (1,4) 100%
C 3,7 V/Li (10cycles)	517,4 - (1,7) 63%	516,2 - (1,7) 37%	*****	*****	368,6 - (1,4) 100%

Tableau III.8 : Energies de liaisons, (largeurs à mi-hauteur) et pourcentages atomiques relatifs des pics de cœur $V2p_{3/2}$ et $Ag3d_{5/2}$ des couches minces $Ag_{0,32}V_2O_5$ à différents stades du premier et dixième cycle.

Signalons que l'analyse XPS du pic de cœur O1s pour les deux couches minces dopées n'a pas permis d'observer d'évolution significative, de façon semblable aux travaux précédents concernant les couches minces V_2O_5 .

V. Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'étude de couches minces à base de V_2O_5 utilisables comme cathodes en micro-batterie au lithium. Ces couches minces ont été élaborées par pulvérisation cathodique radio-fréquence à cible magnétron, en utilisant une pression partielle d'oxygène variable dans le gaz de décharge (l'argon).

Une étude de l'influence de la pression partielle d'oxygène sur les caractéristiques physico-chimiques des couches minces déposées sous une pression totale de 1 Pa a été effectuée. La couche est cristallisée et poreuse lorsque elle est élaborée sous une pression partielle d'oxygène supérieure à 10% et présente une structure amorphe (morphologie dense) pour une pression partielle d'oxygène inférieure à 10%.

La caractérisation électrochimique, effectuée en mode galvanostatique, a mis en évidence des comportements électrochimiques différents selon la nature de la couche, notamment au niveau de la capacité en décharge, stable pour les films amorphes durant les trente premiers cycles et en constante diminution pour les films cristallisés. Pour la couche cristallisée ($p(O_2) = 14\%$), la capacité en décharge décroît de façon continue alors que pour le film amorphe ($p(O_2) = 0\%$) la capacité est stable au cours des cycles.

Suite à cette étude, nous avons effectué une analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) des états d'oxydation des atomes de vanadium dans ces couches. Concernant la couche mince cristallisée, l'analyse du pic de cœur V2p a permis de caractériser un degré d'oxydation V^{5+} alors que pour la couche mince amorphe, la présence d'ions V^{4+} à côté des ions V^{5+} a été identifiée.

L'analyse, pas à pas, du processus redox au cours du premier cycle pour les couches minces cristallisée et amorphe a permis une confrontation avec les résultats obtenus pour le matériau massif. Une réduction progressive des ions V^{5+} en ions V^{4+} a été caractérisée, avec l'identification en fin de décharge (1,5 V/Li) d'une présence simultanée d'ions V^{5+} , V^{4+} et

V^{3+} . Cette caractéristique commune suggère l'existence d'un processus d'ordre local, vraisemblablement à l'origine d'un phénomène de dismutation d'ions V^{4+} en ions V^{5+} et V^{3+} .

Nous avons pu mettre en évidence par le biais d'un examen du pic de cœur V2p avant et après décapage une cinétique de réduction plus importante en surface qu'en cœur du matériau pour la couche mince cristallisée. De telles différences n'ont pas été mises en évidence pour la couche mince amorphe.

Nous avons également comparé les évolutions intervenant au cœur des couches minces cristallisée et amorphe lors du cyclage (analyses après décapage mécanique sous ultra vide à différents potentiels d'arrêt du premier, dixième et trentième cycle). La couche cristallisée présente une dégradation progressive de la réversibilité du mécanisme redox au cours des cycles en accord avec la perte de capacité en cyclage. Une meilleure réversibilité est observée pour les films minces amorphes. La présence d'ions V^{4+} dans le matériau amorphe de départ paraît avoir une influence sur la stabilité de la capacité en cyclage, liée elle-même à la réversibilité du processus.

Parallèlement, nous avons étudié l'influence de la pression totale sur la structure, la morphologie des couches minces V_2O_5 en relation avec les processus électrochimiques mis en jeu. Suivant la nature des couches minces déposées à 0,5 Pa et 2,5 Pa, des points communs ont été observés avec celles déposées à 1 Pa (processus d'oxydo-réduction, cinétique de réduction) : une quasi-réversibilité du processus d'oxydo-réduction au cours des cycles pour les films minces amorphes, une bonne tenue en cyclage pour les films présentant des ions V^{4+} au point de départ et une cinétique de réduction différente entre la surface et le cœur pour les couches minces cristallisées.

Signalons que ces résultats ne prennent pas en compte les processus électrochimiques intervenant à l'interface électrode/électrolyte. Une étude détaillée par XPS de cette couche interfaciale et de son évolution au cours des cycles fera l'objet du chapitre suivant.

A côté de ce travail et dans le but d'étudier l'influence du dopage sur les caractéristiques électrochimiques des couches minces à base de V_2O_5 , une étude par XPS de l'évolution du processus d'oxydo-réduction dans des couches minces de type $Ag_xV_2O_5$ élaborées par copulvérisation cathodique (et cyclées) a été entreprise.

Cette technique de dépôt a permis d'obtenir une large gamme de couches minces $Ag_xV_2O_5$ de compositions variées. Les caractéristiques physico-chimiques (structure, morphologie...) des films dépendent de la puissance appliquée à la cible d'argent (la puissance appliquée à la cible V_2O_5 demeurant fixe). Deux types de couches minces dopées ont été étudiées par la suite ($Ag_{0,32}V_2O_5$ (dense) et $Ag_{0,26}V_2O_5$ (poreuse)).

Pour une puissance appliquée à la cible d'argent de 4 W, le film élaboré sous une pression partielle de 14% ($Ag_{0,26}V_2O_5$) présente des capacités plus élevées par rapport à la couche non dopée déposée dans les mêmes conditions de pression partielle. Néanmoins une chute de capacité a été observée comme dans le cas des couches minces non dopées. Le film dopé préparé sans oxygène ($Ag_{0,32}V_2O_5$), présente une capacité similaire à celle de la couche V_2O_5 amorphe.

Dans les deux cas, les processus redox au niveau des atomes de vanadium sont similaires à ceux observés pour les couches minces non dopées. L'intervention de l'argent dans le mécanisme d'oxydo-réduction au sein de la couche élaborée sous une pression partielle de 14% permet d'expliquer l'amélioration de la capacité en décharge. En revanche, la perte de la réversibilité du processus redox pour les ions vanadium pourrait être responsable de la baisse de capacité de la couche mince $Ag_{0,26}V_2O_5$ au cours des cycles. Le dopage dans ce cas, permet une amélioration de la cinétique de réduction au cours de l'intercalation des ions lithium (liée à une conductivité électronique meilleure de la couche mince dopée), mais il ne permet pas une stabilité de la capacité au cours des cycles.

Pour le film dopé préparé sans oxygène, la capacité en décharge n'est pas améliorée par rapport à la couche non dopée, l'argent ne participant pas au processus redox.

Références bibliographiques

- [1] - S. Koike, T. Fujieda, T. Sakai, S. Higuchi, *J. Power Sources* 81-82 (1999), 581.
- [2] - Y.J. Park, N.G. Park, K.S. Ryu, S.H. Chang, S.C. Park, S.M. Yoon, D.K. Kim *Bull. Korean Chem. Soc.* 22, No9 (2001), 1015.
- [3] - N. Kumagai, S. Komaba, O. Nakano, M. Baba, H. Groult, D. Devilliers, *Electrochem* 72 (2004), 261.
- [4] - Y. J. Park, K. S. Ryu, K. M. Kim, N. G. Park, M. G. Kang, S. H. Chang, *Solid State Ionics* 154-155 (2002), 229.
- [5] - A. Gies, B. Pecquenard, A. Benayad, H. Martinez, D. Gonbeau, H. Fuess, A. Levasseur, *Solid State Ionics* 176 (2005), 1627.
- [6] - M.V. Reddy, C. Wannek, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, *J. Power Sources* 119 (2003), 101.
- [7] - B. Pecquenard, D. Gourier, N. Baffier, *Solid State Ionics* 78 (1995), 287.
- [8] - E. Cazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini, W. H. Smyrl, A. Gorenstein, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 56 (1999), 249.
- [9] - C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantelli, M. Menetrier J.P. Doumerc, *Solid State Ionics* 69 (1994), 257.
- [10] - J. Galy *J. Solid State Chem.* 100 (1992), 229.
- [11] - K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, S. Skarup, *Solid State Ionics* 76 (1995), 15.
- [12] - J. Jamnik, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (23) (2003), 5215.
- [13] - P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* 407 (2000), 496.
- [14] - C. Navone, J.P. Pereira-Ramos, R. Baddour-Hadjean, R. Salot, *J. Power Sources* 146 (2005), 327.
- [15] - C. Delmas, S. Brethes, M. Menetrier, *J. Power Sources* 34 (1991), 113.
- [16] - C. Delmas, H. Cognac-Auradou, *J. Power Sources* 54 (1995), 406.
- [17] - X. Rocquefelte, F. Boucher, P. Gressier, G. Ouvard, *Chem. Mater.* 15 (2003), 1812.
- [18] - H. Benqlilou-Moudden, *Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I* (1996)
- [19] - H. Reiss, *J. Phys. Chem.* 89 (1985), 3783.
- [20] - E.C. Almeida, M. Abbate, J. M. Rosolen, *Solid State Ionics* 140 (2001), 241.
- [21] Q.-H. Wu, A. Thißen, W. Jaegermann, *Surface Science* 578 (2005), 203.
- [22] - J.M. McGraw, C.S. Bahn, P.A. Parilla, J.D. Perkins, D.W. Readey, D.S. Ginley, *Electrochem. Acta* 45 (1999), 187.

- [23] - F. Coustier, J. Hill, B.B. Owens, S. Passerini, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 146 (4) (1999), 1355.
- [24] - M. Kamata, G. Oriji, Y. Katamaya, T. Miura and T. Kishi, *Solid State Ionics* 146 (2002), 95.
- [25] - F. Coustier, G. Jarero, S. Passerini, W.H. Smyrl, *J. Power Sources* 83 (1999), 9.
- [26] - M. Giorgetti, S. Mukerjee, S. Passerini, J. McBreen, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), A768.
- [27] - C. léger, S. Bach, P. Soudan, J-P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics* 176 (2005), 1365.
- [28] - P. Soudan, J. P. Pereira-Ramos, J. Farcy, G. Gregoire and N. Baffier, *Solid State Ionics* 135 (2000), 291.
- [29] - M.Y. Saïdi, J. Barker, E.S. Saïdi, R. Kosksbang, *Solid State Ionics* 82 (1995), 203.
- [30] - N. Baffier, L. Znaidi, M. Huber, *Mater. Res. Bull.* 25 (1990), 705.
- [31] - J. Farcy, S. Maingot, P. Soudan, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, *Solid State Ionics* 99 (1997), 61.
- [32] - S. Maingot, R. Baddour, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, P. Willmann, *J. Electrochem. Soc.* Vol 140 No 11 (1993), 158.
- [33] - S. Maingot, Ph. Deniard, N. Baffier, J.P. Pereira-Ramos, A. Kahn,-Harari, R. Brec, P. Willmann, *J. Power Sources* 54 (1995), 342.
- [34] - F. Coustier, S. Passerini and W. H. Smyrl, *Solid State Ionics* 100 (1997), 247.
- [35] - Y-Q. Chu, Q-Z. Qin, *Chem. Mater.* 14, (2002), 3152.
- 36-S.C. Nam, Y.C. Lim, H.Y. Park, E.j. Jeon, Y.S. Yoon, W.I. Cho, B.W. Cho, K.S. Yun, *Korean J. Chem. Eng.* 18 (2001), 673.
- [37] - H.K. Kim, Y.C. Lim, H.Y. Park, E.J. Jeon, Y.S. Yoon, W. Cho, Y.S. Yoon, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001), 2549.
- [38] - F. Coustier, S. Passerini, W.H. Smyrl, *Solid State Ionics* 100 (1997), 247.
- [39] - F. Huang, Z.W. Fu, Y.Q. Chu, W.Y. Liu, Q.Z. Qin, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (7) (2004), A180.
- [40] - F. Huang, Z-W. Fu, Q-Z. Qin, *Electrochem. Commun.* 5 (2003), 262.
- [41] - J.M. Lee, H-S. Hwang, W-I. Cho, B-W. Cho, K.Y. Kim, *J. Power Sources* 136 (2004), 122.
- [42] - H.S. Hwang, S.H. Oh, W.I. Cho, B.W. Cho, D.Y. Lee, *Electrochim. Acta* 50 (2004), 485.
- [43] - S.W. Gaarenstroom, N. Winogard, *J. Chem. Phys.* Vol. 67, No. 8 (1977), 3500.

CHAPITRE IV

Etude des couches interfaciales électrode (couches minces V_2O_5)/électrolyte

I. Introduction

De nombreuses études ont été réalisées ces dernières années (en particulier sur des électrodes en lithium métal et en carbone) afin d'étudier la nature et les caractéristiques des couches interfaciales électrode/électrolyte, importantes vis à vis de la tenue en cyclage et des phénomènes de vieillissement. Toutefois, en dépit de nombreux travaux, la composition et les mécanismes de formation de ces couches demeurent l'objet de nombreuses controverses, l'un des obstacles majeurs étant la faible épaisseur des couches et leur sensibilité à l'atmosphère.

Dans le cadre des études XPS réalisées dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à suivre pas à pas, au cours du cyclage, l'évolution des couches interfaciales formées au niveau des films minces V₂O₅. Nous avons également abordé l'étude de ces interfaces pour le matériau massif.

En préliminaire à la présentation des résultats obtenus, il nous est apparu intéressant de dresser un bilan rapide des principaux travaux réalisés sur ces couches interfaciales et des conclusions qui ont pu être établies.

II. Synthèse bibliographique

Il est maintenant bien admis que dans les batteries au lithium (incluant les batteries lithium-ion), contenant un électrolyte liquide ou polymère, l'anode est toujours couverte d'un film passivant. Ce film, issu de la décomposition de l'électrolyte à la surface du matériau d'électrode, a un caractère protecteur qui fait obstacle à toute décomposition ultérieure de l'électrolyte.

L'existence d'un tel phénomène a grandement contribué au développement de la technologie lithium-ion et a suscité de nombreux travaux de recherche au niveau des interfaces électrode-électrolyte. En effet, à côté de l'effet bénéfique protecteur du film, l'interface passivante agit aussi comme une barrière au transport ionique entre l'électrode et l'électrolyte. Une passivation excessive n'est pas souhaitée car elle réduit les performances en puissance des batteries.

II.1. Anodes en lithium

Peled fut le premier à introduire le concept d'une interface passivante, entre le lithium métallique et un électrolyte non aqueux, et à décrire les propriétés physicochimiques fondamentales d'une telle interface [1]. La réaction entre l'électrode et l'électrolyte intervient spontanément et les produits solides de cette réaction (de nature inorganique) constituent un film mince. La croissance de ce film (isolant électronique mais conducteur ionique) s'arrêterait lorsque toute la surface se trouve recouverte et qu'il a atteint une certaine épaisseur. Ce film ayant les propriétés d'un électrolyte solide, Peled l'a qualifié de « Solid Electrolyte Interphase » (SEI). Différents modèles ont été par la suite proposés en vue d'interpréter des mesures d'impédance [2,3] mais aucun ne s'est imposé dans une vision globale du processus. La spectroscopie d'impédance a été, par ailleurs, largement utilisée pour étudier l'évolution de la résistance interfaciale dans différentes solutions électrolytiques qui est apparue fortement dépendante de la nature chimique des solvants et du sel de l'électrolyte [4,5,6,7]. Un autre travail mérite d'être signalé, couplant microbalance à cristal de quartz et voltamétrie [8]. Par des analyses in situ durant le cyclage des phénomènes de « dissolution* » redéposition de la SEI ont été mis en évidence ; de plus, dans cette étude, $LiPF_6$ paraît être le

* Le terme dissolution est utilisé pour qualifier la disparition d'espèces préalablement caractérisées au niveau de l'interface électrode/électrolyte.

sel présentant la cinétique de réaction la plus rapide avec le lithium, ce qui amène les auteurs à souligner que la SEI la plus protectrice et la plus efficace est obtenue avec ce sel.

Différents travaux ont également été menés dans le but de préciser la composition chimique de la SEI formée sur les anodes de lithium essentiellement avec des électrolytes à base de carbonate de propylène (PC) [9,10,11]. Les conclusions de ces études sont contradictoires puisqu'elles envisagent comme composant majoritaire de la SEI soit Li_2CO_3 (décomposition de PC par mécanisme biélectronique) soit des alkyl carbonates de lithium (décomposition de PC par mécanisme monoélectronique).

Des études plus récentes suggèrent que le processus réel est beaucoup plus complexe faisant intervenir en parallèle plusieurs mécanismes de réduction.

Kanamura et coll. [12,13] par le biais d'analyses XPS et la réalisation de profils de concentration ont ainsi conclu à la présence d'alkyl carbonates de lithium mais aussi à celle d'espèces Li_2O dont la quantité croît avec la profondeur de la couche ainsi qu'une petite quantité de LiF . Il convient toutefois de noter que la réalisation de profils de concentration en XPS peut conduire à des décapages préférentiels et donc à des artefacts (processus de réduction artificiels).

II.2. Anodes en matériau carboné

D'un point de vue fondamental, Dahn et coll. [14] ont interprété la capacité irréversible qui caractérise toutes les anodes carbonées durant le premier cycle, sur la base de la formation d'un film de passivation similaire à celui formé sur les électrodes en lithium dans les électrolytes non aqueux [1,15,16]. Les propriétés physico-chimiques de ce film (conducteur ionique et isolant électrique) étant voisines de celles déterminées par Peled au niveau de la couche interfaciale des anodes en lithium, le terme SEI a été étendu aux anodes en matériau carboné.

Mécanisme de formation de la SEI

Le mécanisme de formation de la SEI sur ce type d'anodes a été très discuté mais il est généralement admis qu'il débute par une décomposition initiale de l'électrolyte et qu'il existe une compétition entre différentes réactions mettant en jeu les solvants et les sels.

D'après le modèle de Peled, adapté par Dahn aux anodes carbonées, le film de passivation à caractère bidimensionnel se crée par le biais de réactions de surface. Toutefois, les potentiels intrinsèques de tels matériaux étant nettement plus élevés que le potentiel de réduction de la plupart des solvants et sels, il a été suggéré que si la SEI se formait instantanément sur le lithium en contact avec l'électrolyte, dans le cas de matériaux carbonés des réductions préférentielles étaient possibles.

Une autre différence fondamentale entre lithium et graphite est la présence dans ce dernier cas d'espaces intercouches vides pouvant intercaler à la fois ions lithium et molécules de solvant. Ceci a conduit Besenhard [17] à proposer un autre mécanisme de formation de la SEI faisant initialement intervenir des composés ternaires $[Li(solvent)_x C_y]$, leur décomposition ultérieure sur les bords des plans de graphène conduisant à la formation de la SEI. Il faut souligner que malgré le succès d'un tel modèle, l'augmentation attendue de la distance intercouches n'a jamais été mise en évidence au niveau microscopique.

D'autres modèles dérivés de celui de Peled pour les anodes en lithium ont été envisagés. Dans tous les cas, les réactions de surface jouent un rôle majeur et différents travaux ont été engagés pour renseigner sur la composition et la structure du film déposé. Peled et coll. [18] ont ainsi modifié leur concept d'origine afin d'inclure les anodes carbonées et ont proposé de qualifier de « modèle mosaïque » la structure de ce type de « SEI », avec la mise en jeu simultanée de plusieurs décompositions réductrices.

Par ailleurs, sur la base d'études XPS et la réalisation des profils de concentration Kanamura et coll. [12,13] ont envisagé une structure stratifiée de la SEI.

Enfin, Aurbach et coll. [19,20,21], en utilisant différents solvants, sels et électrodes de graphites de structure et morphologie variées ont tenté de corréliser l'efficacité de la SEI à ces différents paramètres. Ils ont proposé un modèle correspondant à un compromis entre la cointercalation du solvant (envisagée pour les solvants type éther) et les mécanismes réactionnels de surface (considérés pour les solvants carbonatés).

Pour conclure, plusieurs modèles ont été proposés, mais tous considèrent que c'est la décomposition réductrice des composants de l'électrolyte qui est à l'origine de la formation d'un film protecteur sur l'anode.

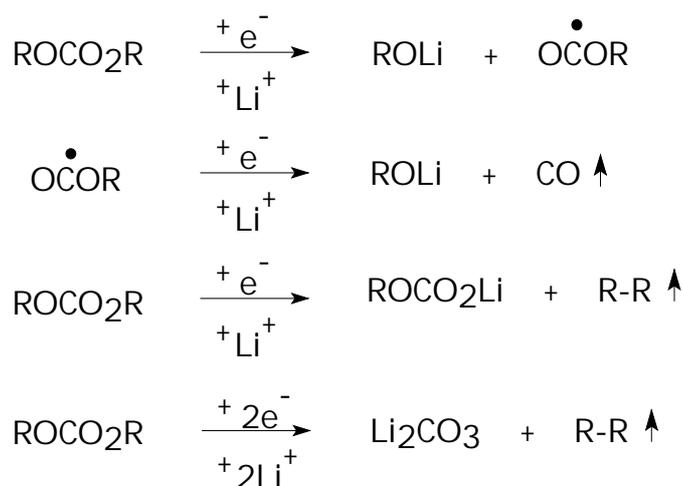
Une SEI idéale doit remplir l'ensemble des critères suivants :

1. nombre de transport électronique $t_e=0$
2. forte conductivité ionique
3. composition chimique et morphologie uniforme pour une distribution du courant la plus homogène possible
4. une bonne adhésion à la surface de l'anode carbonée
5. des caractéristiques mécaniques et une flexibilité permettant de supporter l'expansion et la contraction du réseau graphitique
6. faible solubilité dans l'électrolyte pour éviter une décomposition continue de l'électrolyte et la consommation de la source limitée de lithium que constitue l'électrode.

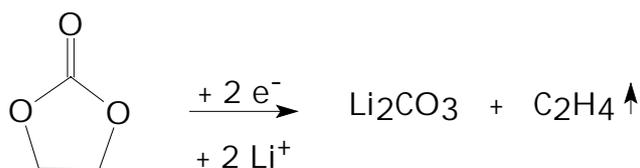
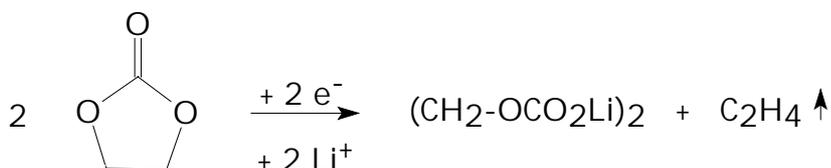
Chimie de surface

Différentes études ont été menées pour préciser la composition chimique de la SEI sur des anodes carbonées. En particulier, l'équipe d'Aurbach [22,23,24,25], sur la base d'analyses FTIR, a identifié différents composés et propose des mécanismes réactionnels de type mono ou biélectronique. Quelques uns sont reportés ci-dessous à titre d'exemple concernant aussi bien des solvants carbonatés (EC, DMC, DEC) que des sels (LiPF₆).

DMC (R = CH₃), DEC (R = C₂H₅)



EC



LiPF₆

Ce sel présente une stabilité thermique limitée et se décompose à chaud selon la réaction



On peut également envisager :



Plusieurs réactions secondaires ont aussi été considérées, liées à la présence inévitable de contaminants en faible quantité (H₂O...).

Globalement, et en dépit de caractéristiques de surface différenciées, certaines espèces chimiques identifiées pour des électrodes en lithium, telles que Li₂CO₃ et des alkyl carbonates de lithium [22,24,26,27], paraissent également avoir été caractérisées au niveau des anodes carbonées.

Mais d'autres espèces ont été envisagées, telles que des espèces polymériques formées par ouverture de carbonates cycliques (initiée par des acides de Lewis puissants tels que PF_5) [28] ou encore des oxalates de lithium ($Li_2C_2O_4$) et de succinates ($LiO_2CCH_2CH_2CO_2Li$) [29].

Sur la base de ces polémiques, il paraît donc que l'identification des espèces chimiques constituant la SEI de l'anode carbonée nécessite des travaux supplémentaires et demeure un problème non résolu.

Autres aspects

A côté de la composition chimique, un autre aspect important est le domaine de potentiel dans lequel se produisent les réactions de décomposition conduisant à la formation de la SEI. Différents travaux ont identifié des dégagements gazeux entre 1,5V et 0,8V (hydrogène, éthylène) [30,31], ces observations et la présence du plateau à 0,8V [14,26] ont conduit à la conclusion que la formation principale du film intervenait aux environs de 0,8 V.

D'autres études, en particulier par AFM, [32,33] ont envisagé des évolutions plus complexes ; formation d'un premier film sur les bords des plans graphitiques vers 1,5 V, le recouvrement des plans de base intervenant à plus bas potentiel (~0,8 V)

Toutefois, certains travaux considèrent un processus de formation de la SEI à de plus bas potentiels, s'effectuant simultanément au processus d'intercalation du lithium (< 0,25 V) [34].

Sur la base des études de Matsumura et coll. [34] d'une part, de Zhang et coll. [35] d'autre part, il paraît raisonnable de conclure que le processus de formation de la SEI n'est pas complet au dessus de 0,8V mais continue au-delà, simultanément à l'intercalation du lithium. Un processus de formation en deux étapes de la SEI a été proposé avec, au dessus de 0,25V un dépôt poreux et conducteur électronique et au dessous de 0,25V la formation d'un dépôt compact et isolant. L'origine des processus de réduction associés à ces deux étapes demeure toutefois non définie.

II.3. Interface cathode/électrolyte

Comparativement aux nombreux travaux effectués sur les films de passivation des anodes, peu d'études ont été réalisées sur les couches interfaciales formées entre électrolyte et cathode.

Goodenough et coll. [36] ont été les premiers à suggérer l'existence d'un film à l'interface cathode /électrolyte et à l'associer à un processus d'oxydation de l'électrolyte.

Lors d'études systématiques sur $LiMn_2O_4$ Guyomard et Tarascon [37,38] ont conclu que la décomposition par oxydation de l'électrolyte était un processus catalysé de surface, conduisant vraisemblablement au recouvrement de la cathode par des produits de décomposition.

Pendant plusieurs années l'intérêt de la communauté scientifique a été focalisé sur les interfaces anode/électrolyte ; ce n'est qu'il y a 5 ans environ que de nouveaux travaux ont été entrepris côté cathode, lorsqu'il est apparu que certains systèmes lithium ion (particulièrement ceux avec des cathodes à base de manganèse) présentaient des pertes de puissance et des chutes de capacité lors d'un cyclage prolongé ou d'un stockage à température élevée.

Suite à des études par spectroscopie d'impédance sur une série de cathodes de type $LiMO_2$ ($LiNiO_2$, $LiCoO_2$, $Li_xMn_2O_4$), Aurbach [39] conclut que le processus d'intercalation/désintercalation du lithium dans ces matériaux incluait une étape de migration des ions lithium à travers une couche de surface de manière similaire à ce qui existait au niveau des anodes carbonées.

Quelques auteurs [40,41] ont également relié l'existence de cette couche à la capacité irréversible intervenant au 1^{er} cycle et proposé un mécanisme en deux étapes : en dessous de 3,4V formation d'un premier film résistif, entre 3,4 et 3,8 V formation d'un film conducteur associé à une destruction par oxydation de la première couche formée. De telles conclusions, montrant un caractère potentiel dépendant de cette couche, sont toutefois en contradiction avec les premiers résultats d'Aurbach sur $LiNiO_2$ [39]. Il a également été envisagé que la couche interfaciale côté cathode n'était pas aussi stable que celle côté anode, et que les dégradations en performance étaient liées à sa dégradation progressive [42].

Dans le but de caractériser au plan chimique l'interface cathode/électrolyte, l'équipe d'Aurbach a entrepris par FTIR des études sur $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ et $LiMn_2O_4$. Après cyclage entre 3 et 4,4V (électrolyte $LiAsF_6/EC/DMC$), de nouvelles espèces chimiques paraissent avoir été identifiées, alors que le Li_2CO_3 présent au départ diminue. La nature de ces espèces est toutefois peu claire, des alkyl carbonates de lithium, similaires à ceux observés côté anode,

ont été envisagés, de même que des poly carbonates en moindre quantité ; une polymérisation par ouverture de cycle de EC, catalysée par un mécanisme nucléophile (initiateur RO^-), est invoquée pour expliquer la présence des poly carbonates.

Il faut signaler également un travail récent en XPS [43] sur une cathode $LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$ cyclée (électrolyte $LiPF_6/EC/DEC$) qui conduit les auteurs à proposer parmi les espèces de la couche interfaciale, des polymères hydrocarbonés et des poly carbonates (plutôt que les alkyl carbonates) envisagés par Aurbach ; le processus de polymérisation à partir d'EC est envisagé dans ce cas au travers d'une attaque électrophile par l'acide de Lewis PF_5 .

D'autres travaux sur $LiMn_2O_4$, par couplage FTIR/XPS, [49] contredisent les conclusions d'Aurbach : aucune espèce carbonatée n'est identifiée lors du cyclage dans des électrolytes à base de $LiPF_6$.

Concernant une possible destruction ou « dissolution » de la couche de surface de la cathode ou autre phénomène d'altération, aucune réponse n'est possible compte tenu de l'absence, à notre connaissance, d'analyses systématiques réalisées. Des informations sur ces points sont très importantes au niveau des applications (limite autorisée pour les potentiels de cyclage, mise en forme et sélection des matériaux de cathode...).

Il convient de noter que la plupart des travaux sur la décomposition par oxydation des solvants et sels de l'électrolyte ont été réalisées sur des électrodes non actives [44,45,46,47,48,49]. Les conclusions ne sont toutefois pas transposables aux électrodes composites, compte tenu des différences existant au niveau des caractéristiques de surface (fonctionnalités...) et des conséquences démontrées qui en résultent.

II.4. Conclusion

L'étude des interfaces électrode/électrolyte de batteries au lithium a donné lieu à d'importants travaux de recherche durant la dernière décennie. Toutefois, à ce jour, de nombreuses imprécisions demeurent quant aux caractéristiques précises de ces couches interfaciales. D'un point de vue chimique, l'identification des espèces majeures s'est avérée difficile et a donné lieu à de nombreuses controverses. Ceci est lié à différents facteurs : faible épaisseur des couches et forte sensibilité à l'air. A ceci vient s'ajouter la présence d'impuretés

dans l'électrode ou l'électrolyte préexistantes ou générées lors de la manipulation des échantillons et susceptibles d'altérer les réponses.

D'autres facteurs sont également source d'erreur connue par exemple en XPS l'utilisation non contrôlée du décapage ionique pouvant induire des artefacts (décapage préférentiel et réductions artificielles).

Par ailleurs, de nombreux travaux publiés ne fournissent aucun renseignement sur la caractérisation au départ du matériau d'électrode, sa réactivité par contact avec l'électrolyte, sur la durée et les conditions précises de cyclage.

Pour progresser, il est donc nécessaire de mettre en place de nouvelles méthodologies d'étude et de travailler sur la base d'un couplage étroit entre caractérisations électrochimiques et spectroscopiques.

III. Etude de l'interface cathode/électrolyte liquide – (cathode : couche mince de V₂O₅ élaborée sous une pression totale de 1 Pa)

III.1. Etude au premier cycle

Nous avons procédé à l'analyse de la couche interfaciale formée au cours du premier cycle, pour les films de V₂O₅ cristallisé ($p(O_2) = 14\%$) et amorphe ($p(O_2) = 0\%$) ($p_{\text{totale}} = 1 \text{ Pa}$). Les analyses ont été réalisées avant décapage mécanique sous ultra-vide à différents stades (décharge/charge) du premier cycle. Avant chaque analyse, un lavage systématique des couches minces à l'EMC (Ethyl Methyl Carbonate solvant de l'électrolyte) a été réalisé. Des études préliminaires ont montré que ceci permettait de s'affranchir d'un dépôt du sel de l'électrolyte, en améliorant (sans les perturber) les analyses des différents pics de cœur.

- *Analyses des pics V2p et O1s*

D'un point de vue quantitatif, l'évolution du pourcentage relatif des atomes de vanadium, au cours du premier cycle, pour les deux couches minces (figure IV.1) permet un certain nombre de remarques.

Nous constatons que le pourcentage atomique relatif des atomes de vanadium (pic V2p : sonde uniquement présente dans le matériau) diminue pendant la décharge et croît lors de la charge. Compte tenu de la profondeur d'analyse en XPS ($\sim 50 \text{ \AA}$), cette évolution met clairement en évidence la présence d'une couche interfaciale dont l'épaisseur augmente pendant la décharge et diminue lors de la charge. En fin de décharge, cette couche interfaciale apparaît plus épaisse dans le cas de la couche mince amorphe, mais en fin de charge, l'épaisseur de cette couche est plus faible pour le film amorphe comparativement au cristallisé.

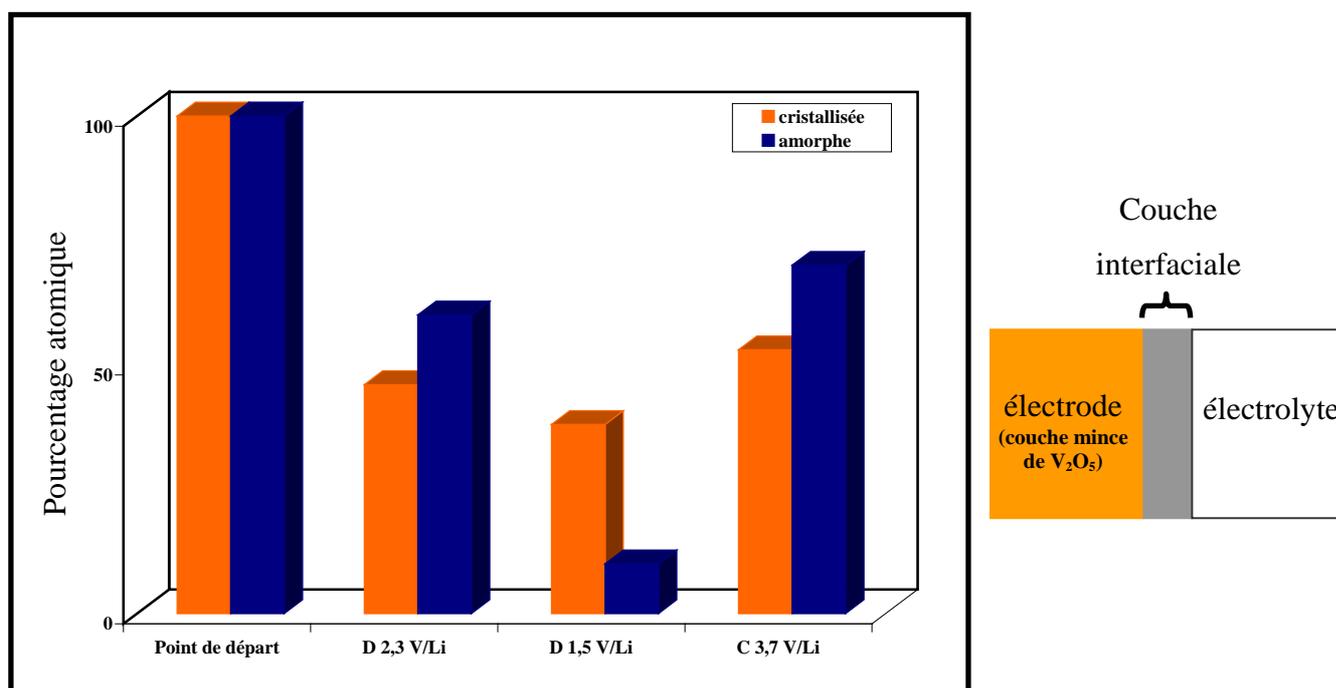


Figure IV.1 : Pourcentages atomiques du vanadium en surface à différents stades du premier cycle des couches minces V_2O_5 cristallisée et amorphe cyclées en batterie : Point de départ, Décharge 2,3 - 1,5 V/Li et charge à 3,7 V/Li.

L'analyse du pic de cœur O1s a également permis de suivre l'évolution de la couche interfaciale. Soulignons que le rapport $[V]/[O]^*$ reste constant pour toutes les analyses, ce qui montre la non altération du matériau au cours du cyclage.

Sur la figure IV.2, nous reportons les évolutions conjointes des pics de cœur V2p et O1s des deux couches minces cristallisée et amorphe durant le premier cycle décharge/charge.

* [V] pourcentage atomique des atomes de vanadium .

[O] correspond au pourcentage atomique des atomes d'oxygène du matériau caractérisés par la composante O1s à 530,3 eV.

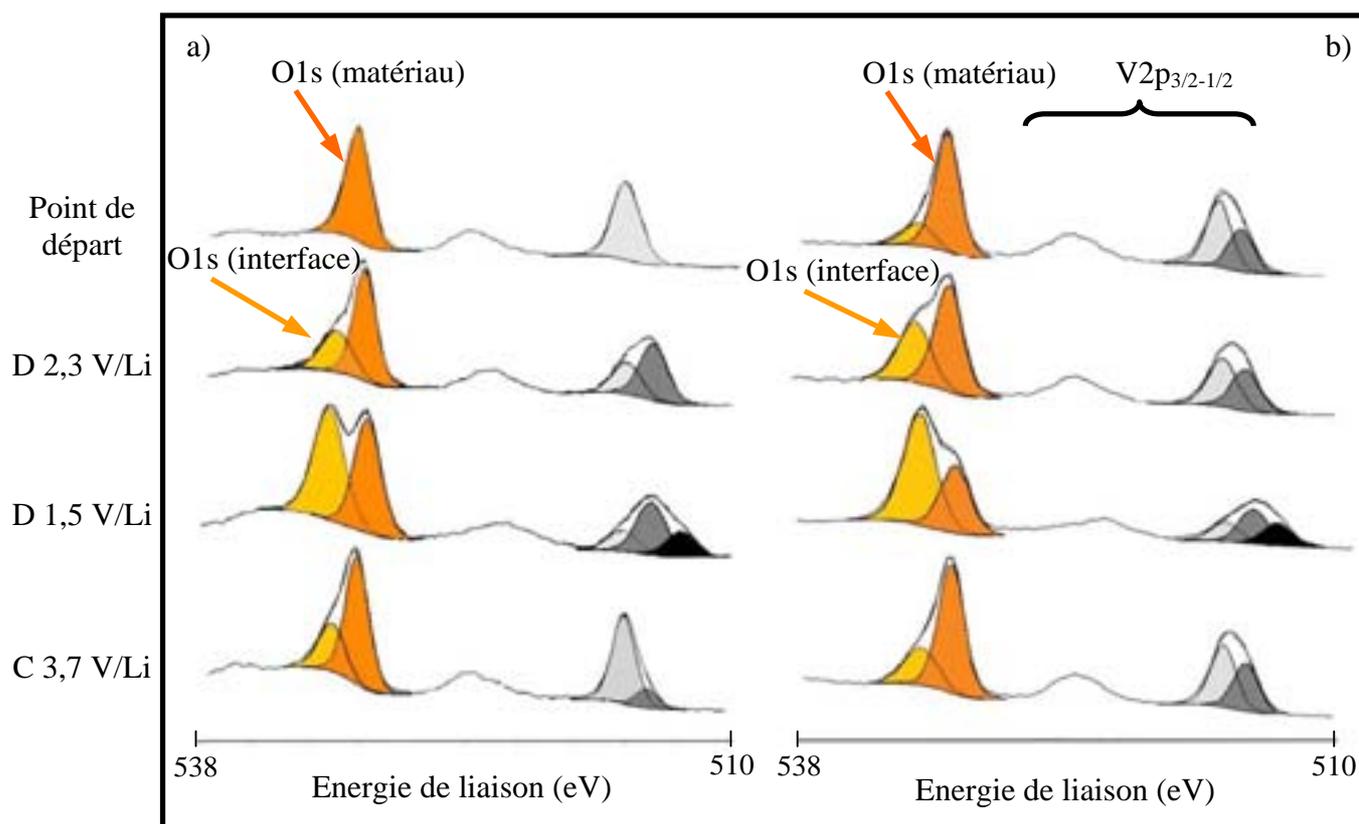


Figure IV.2 : Analyse XPS des pics de cœurs V2p et O1s avant décapage mécanique pour les couches minces V_2O_5 a) cristallisée et b) amorphe à différents stades du premier cycle.

Pour la couche mince cristallisée de départ, le pic O1s présente une seule composante située à 530,3 eV comme pour V_2O_5 massif, correspondant à un degré d'oxydation -2 des ions d'oxygène.

Le pic O1s de la couche mince amorphe de départ présente un léger épaulement vers les hautes énergies de liaison (figure IV.2-b). Pour rendre compte de la courbe expérimentale, il est nécessaire d'introduire une composante supplémentaire. Cette dernière, toujours présente pour les couches amorphes, est attribuée à la présence de coordinations particulières en surface des ions oxygénés.

Pour une décharge à 2,3 V/Li, à côté du pic à 530,3 eV, nous observons vers les hautes énergies de liaisons, pour les deux couches minces, l'apparition d'une seconde composante attribuée à des atomes d'oxygène constituant la couche interfaciale cathode/électrolyte. L'intensité de cette composante augmente pendant la décharge au détriment du pic O1s du matériau (tableau IV.1, figure IV.2).

En fin de décharge, la proportion relative de cette composante est plus importante pour la couche mince amorphe (tableau IV.1) que pour le film cristallisé, en accord avec une couche interfaciale plus épaisse comme signalé précédemment.

Néanmoins, en tenant compte de la profondeur d'analyse en XPS, l'épaisseur de la couche interfaciale formée est faible puisque les pics du vanadium et de l'oxygène caractéristiques du matériau sont toujours observables durant la décharge pour les deux types de couches minces.

Lors de la charge, l'intensité du pic O1s liée aux espèces constitutives de la couche interfaciale diminue, mettant ainsi en évidence la « dissolution » partielle de cette couche. Cette « dissolution^{**} » apparaît plus efficace pour le film mince amorphe (tableau IV.1).

Potentiel V/Li	O1s (oxygène du matériau)		O1s (autres composantes)		O %	
	a	b	a	b	a	b
Point de départ	530,3 – (1,2) 100 %	530,3 – (1,4) 65 %	*****	531,8 – (1,9) 35 %	53 %	49 %
			O1s (oxygène de la couche interfaciale)			
D 2,3 V/Li	530,2 – (1,3) 68 %	530,3 – (1,4) 57 %	531,6 – (1,6) 32 %	531,9 – (1,9) 43 %	42 %	40 %
D 1,5V/Li	529,8 – (1,4) 44 %	530,1 – (1,4) 28 %	531,6 – (1,7) 56 %	531,8 – (1,9) 72 %	41 %	37 %
C 3,7 V/Li	530,3 – (1,3) 70 %	530,3 – (1,4) 77 %	531,4 – (1,4) 30 %	531,7 – (1,4) 23 %	37 %	37 %

Tableau IV.1 : Energies de liaisons, (largeurs à mi-hauteur) et pourcentages atomiques relatifs du pic de cœur O1s des couches minces a) cristallisée et b) amorphe à différents stades du premier cycle. Les deux dernières colonnes indiquent les pourcentages atomiques des atomes d'oxygène pour a) les couches minces cristallisée et b) amorphe.

^{**} Le terme dissolution correspond à une disparition (ou diminution) du signal attribué à une espèce de l'interface.

- *Analyses des pics Li1s, F1s et C1s*

L'analyse des pics de cœurs Li1s, F1s et C1s avant décapage a permis d'obtenir des informations sur la nature des espèces chimiques présentes dans la couche interfaciale.

En premier lieu, pour les deux couches minces, la présence des pics Li1s vers 55,7 eV et F1s à 685,2 eV met en évidence la formation d'une faible quantité de fluorure de lithium (LiF) (5 à 7% des atomes de surface) à l'interface cathode/électrolyte. Les autres composantes du pic Li1s sont plus difficiles à interpréter, quant à celle identifiée au niveau du pic F1s (~687 eV), elle est associée à un résidu de sel. Lors de la charge, une diminution de la teneur en LiF est observée.

L'analyse du pic de cœur C1s a conduit à des résultats plus diversifiés pour les deux couches minces.

- Couche mince amorphe :

Pour la couche mince de départ, on distingue au niveau du pic C1s trois composantes (figure IV.3):

- ✓ Un pic majoritaire à 285 eV (C1) associé au carbone de contamination, toujours présent à la surface du matériau.
- ✓ Un pic à 286,5 eV (C2) correspondant à un carbone environné d'un atome d'oxygène (C-O) (contamination d'extrême surface).
- ✓ Un pic de faible intensité vers 288,1 eV (C3) attribué à des espèces carbonées de type O-C=O.

Pour cette couche, aucune modification au niveau du pic C1s n'est observée à 2,3 V/Li. Rappelons qu'à ce potentiel d'arrêt, une couche interfaciale est clairement identifiable par la diminution du pourcentage atomique des atomes de vanadium en surface, et une augmentation de la concentration des atomes d'oxygène associés à la composante vers les hautes énergies de liaison. Ce résultat met ainsi en évidence une réaction de surface qui aboutit à la formation d'un premier film de très faible épaisseur. L'analyse du pic C1s permet de conclure que ce film ne contient pas d'espèces carbonées.

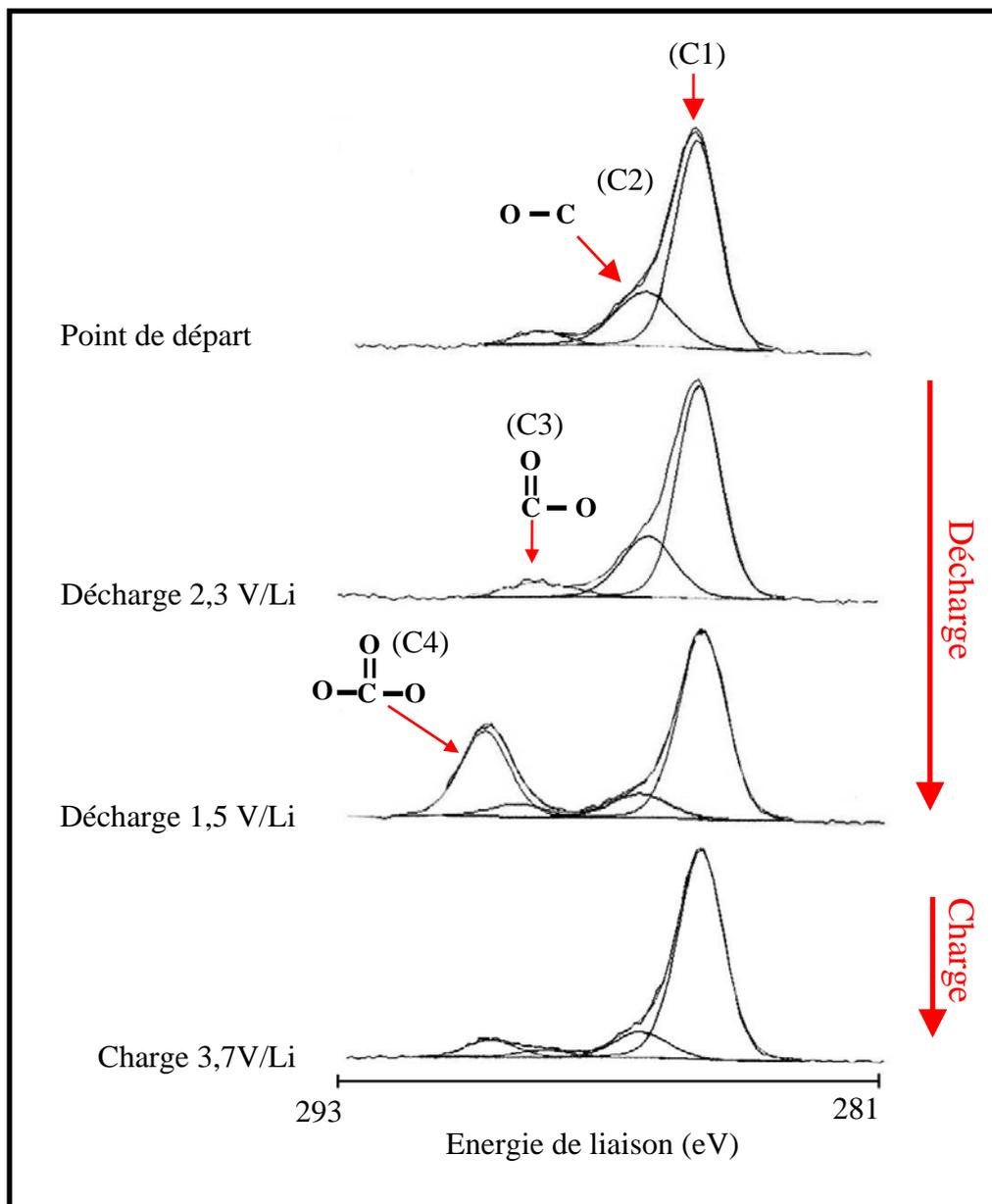


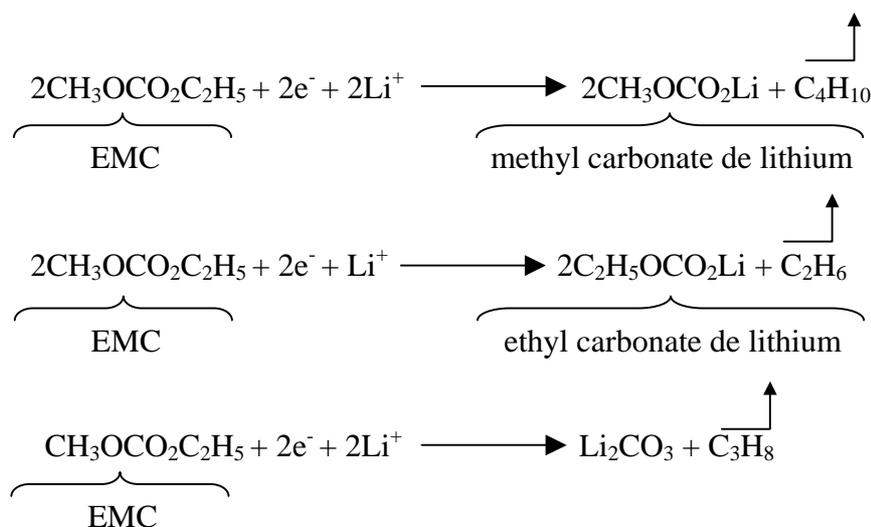
Figure IV.3 : Analyse XPS des pics de cœurs C1s avant décapage mécanique pour la couche mince V_2O_5 amorphe à différents stades du premier cycle.

Potentiel V/Li	C1s (eV)	C%
Point de départ	C1 285,0 – (1,4) – 61 % 25 %	41 %
	C2 286,4 – (1,4) – 32 % 13 %	
	C3 288,1 – (2,0) – 7 % 3 %	
D 2,3 V/Li	C1 285,0 – (1,4) – 68 % 23,8 %	35 %
	C2 286,3 – (1,6) – 24 % 8,4 %	
	C3 288,9 – (1,9) – 8 % 2,8 %	
D 1,5V/Li	C1 285,0 – (1,4) – 59 % 22 %	37 %
	C2 286,5 – (1,4) – 9 % 3 %	
	C3 289,3 – (1,4) – 5 % 2 %	
	C4 290,1 – (1,4) – 27 % 10 %	
C 3,7 V/Li	C1 285,0 – (1,4) – 78 % 32 %	40 %
	C2 286,5 – (1,4) – 11 % 5 %	
	C3 288,8 – (1,4) – 3 % 1 %	
	C4 290,1 – (1,4) – 8 % 2 %	

Tableau IV.2 : Energies de liaisons, (largeurs à mi-hauteur), pourcentages atomiques relatifs des différentes composantes du pic de cœur C1s des espèces carbonées formées à la surface de la couche mince amorphe à différents stades du premier cycle. La dernière colonne indique les pourcentages atomiques des atomes de carbone.

A la fin de la décharge, un pic supplémentaire localisé à 290,1 eV (C4) est identifié, associé à des atomes de carbone environnés de trois atomes d'oxygène. Il peut être a priori attribué à du carbonate de lithium Li₂CO₃ et/ou à des alkyl carbonates de lithium (R-O-CO₂Li).

La formation de ces espèces peut être envisagée par dégradation du solvant (EMC) selon des réactions de type mono ou biélectronique suivantes [50] :



Notons que la présence du methyl ou de l'ethyl carbonate de lithium devrait induire nécessairement la présence à côté du pic à 290,1 eV (C4) d'un pic d'égale intensité à 286,6 eV (pic C2), ces espèces contenant (en proportions égales) un atome de carbone lié à un atome d'oxygène ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{OCO}_2\text{Li}$) et d'un autre à trois atomes d'oxygène ($\text{CH}_3\text{O}\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{Li}$). Le pourcentage faible du pic C2 par rapport au pic C4 permet de conclure à un pourcentage majoritaire de Li_2CO_3 (tableau IV.2).

L'analyse des bandes de valence sur la base de données de référence [51] permet de confirmer ce résultat. En effet, le spectre de valence en fin de décharge est tout à fait similaire à celui obtenu pour Li_2CO_3 , caractérisé par un massif à 6,1 eV et deux bandes fines à 10,8 eV et 12,9 eV (figure IV.4).

Au cours de la charge, une diminution de la quantité de carbonate de lithium (Li_2CO_3) est observée, le pourcentage atomique de cette espèce passe de 10% en fin de décharge à 2% en fin de charge. Ce résultat est conforté par l'analyse de la bande de valence effectuée à la fin de la charge (disparition des deux bandes fines à 10,8 eV et 12,9 eV caractéristiques de Li_2CO_3) (figure IV.4-b).

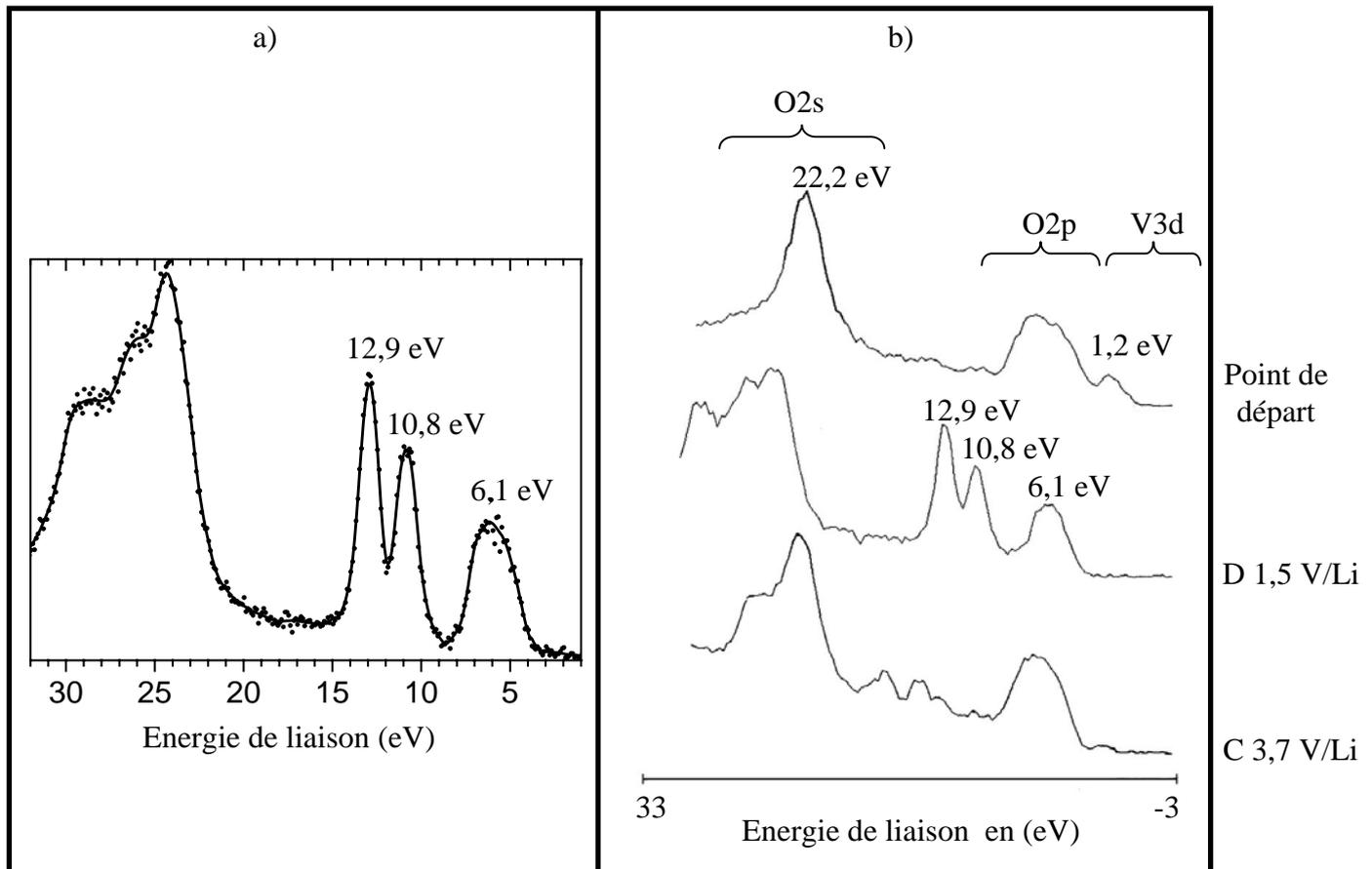


Figure IV.4 : a) Bande de valence de Li_2CO_3 (référence [51]), b) Bande de valence de la couche mince V_2O_5 amorphe à différents potentiels d’arrêts du premier cycle (point de départ, décharge 1,5 V/Li et charge 3,7 V/Li).

• Couche mince cristallisée :

Au point de départ, on distingue au niveau du pic C1s deux composantes (C1 et C2) (figure IV.5).

Pour une décharge de 2,3 V/Li, contrairement à la couche mince amorphe, nous observons une évolution avec l’apparition d’espèces carbonées de type O-C=O (288,9 eV) (figure IV.5). A ce potentiel, un pic supplémentaire de très faible intensité à 290,1 eV (C4) est identifié. A ce stade de la décharge, il paraît difficile de préciser la nature exacte des espèces présentes au niveau de l’interface.

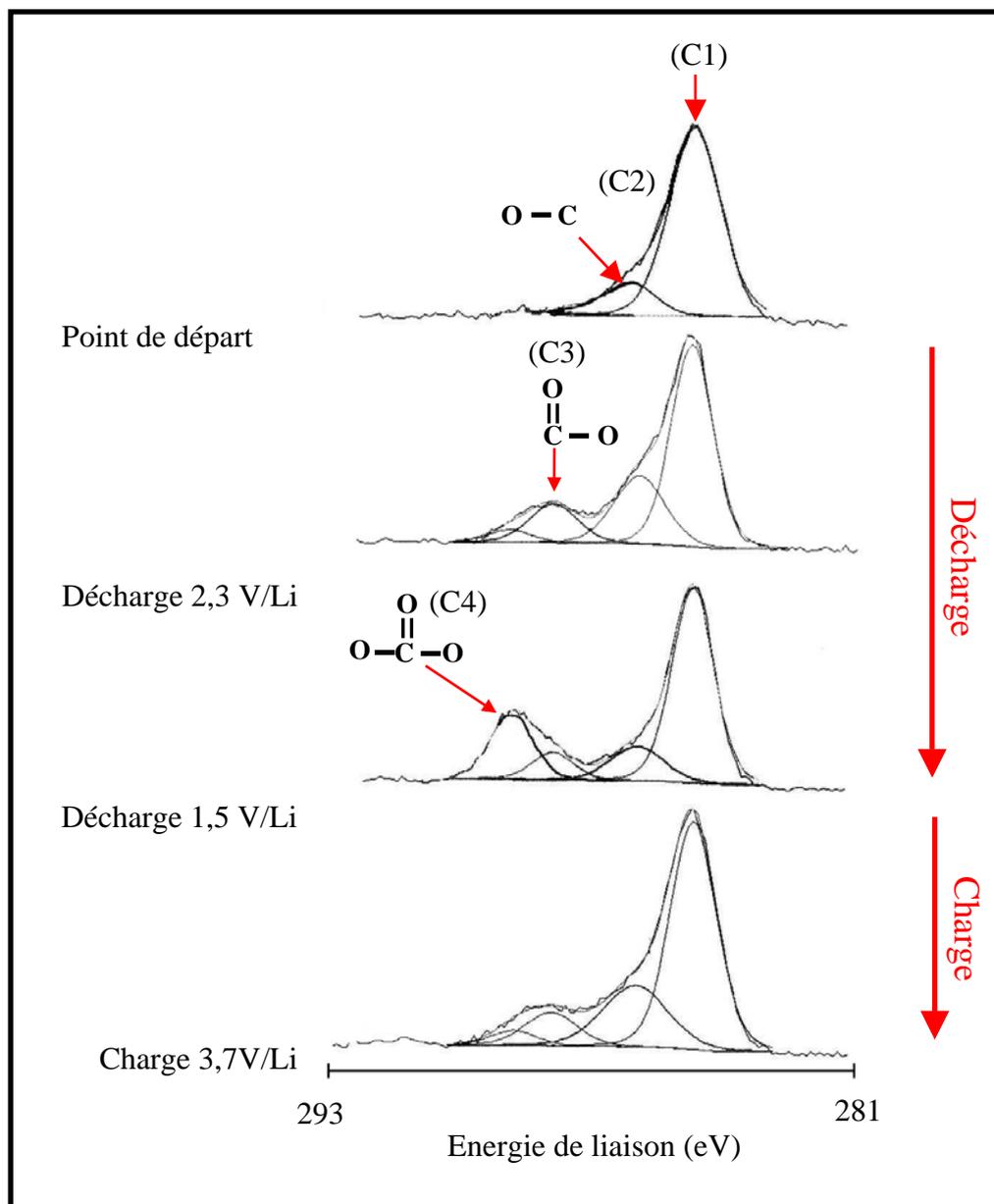


Figure IV.5 : Analyse XPS des pics de cœurs C1s avant décapage mécanique pour la couche mince V_2O_5 cristallisée à différents stades du premier cycle.

Potentiel V/Li	C1s (eV)	C%
Point de départ	C1 285,0 – (1,4) – 85 %	29 %
	C2 286,5 – (1,4) – 15 %	5 %
D 2,3 V/Li	C1 285,0 – (1,4) – 59 %	13 %
	C2 286,4 – (1,6) – 24 %	5 %
	C3 288,8 – (1,6) – 13 %	3 %
	C4 290,1 – (1,4) – 4 %	1 %
D 1,5V/Li	C1 285,0 – (1,4) – 59 %	14 %
	C2 286,7 – (1,6) – 13 %	3 %
	C3 288,9 – (1,4) – 8 %	2 %
	C4 290,0 – (1,4) – 20 %	5 %
C 3,7 V/Li	C1 285,0 – (1,4) – 64 %	16 %
	C2 286,6 – (1,6) – 20 %	5 %
	C3 288,9 – (1,4) – 10 %	2,5 %
	C4 289,9 – (1,4) – 6 %	1,5 %

Tableau IV.3 : Energies de liaisons, (largeurs à mi-hauteur), pourcentages atomiques relatifs des différentes composantes du pic de cœur C1s des espèces carbonées formées à la surface de la couche mince cristallisée à différents stades du premier cycle. La dernière colonne indique les pourcentages atomiques des atomes de carbone.

En fin de décharge, des espèces du même type que pour la couche mince amorphe (Li₂CO₃ et methyl ou ethyl carbonate de lithium) sont identifiables mais en proportion différentes (tableau IV.3). Les proportions relatives des pics C4 et C2 en fin de décharge nous permettent de proposer la formation de Li₂CO₃, mais on ne peut pas exclure la présence simultanée d'une certaine quantité de methyl ou d'ethyl carbonate de lithium (tableau IV.3). L'analyse de la bande de valence n'a pas permis de préciser ces résultats.

En fin de charge, une diminution de la quantité de carbonate de lithium (Li_2CO_3) est également observée. Ce phénomène moins marqué que pour la couche mince amorphe.

Ainsi, l'analyse au cours du premier cycle de l'interface électrode/électrolyte pour les deux couches minces amorphes et cristallisée a fait apparaître des points communs mais également des différences. Dans les deux cas, nous avons mis en évidence l'existence d'une couche interfaciale dont l'épaisseur croît durant la décharge et diminue pendant la charge.

- dans le cas de la couche amorphe, la première étape (jusqu'à 2,3 V/Li) correspond à la formation d'un film très fin qui s'apparenterait à une réaction de fixation du lithium sans identification précise de nouvelles espèces chimiques. La deuxième étape qui intervient jusqu'en fin de décharge (1,5 V/Li) correspond au dépôt largement majoritaire de Li_2CO_3 . Durant la charge, la plus grande partie du carbonate de lithium disparaît mais il demeure en fin de charge un film fin à la surface de la couche mince.

- dans le cas de la couche cristallisée, les deux étapes ont également été caractérisées mais les phénomènes sont ici plus complexes. Jusqu'à 2,3 V/Li, la formation d'un film très fin a été identifié ; si sa nature n'a pas pu être précisée, on peut toutefois noter qu'il ne s'agit ni de Li_2CO_3 ni de méthyl ou d'éthyl carbonate. Au delà et jusqu'à 1,5 V/Li, on constate le dépôt de Li_2CO_3 et vraisemblablement de méthyl ou d'éthyl carbonate. De la même manière que pour le film amorphe un processus de dépôt/« dissolution » a été observé.

Il faut souligner que l'apparition de Li_2CO_3 et du méthyl ou éthyl carbonate à des potentiels supérieurs à ceux attendus pour une réduction de l'EMC pourrait s'interpréter par un processus catalysé en surface qui seront propre aux couches minces puisque des observations similaires ont également été réalisées pour des couches minces oxysulfurées [52].

En conclusion, l'analyse des couches interfaciales, au cours du premier cycle, a montré, en dépit d'un certain nombre de points communs, des caractéristiques différenciées pour les couches minces de V_2O_5 amorphe et cristallisée. Rappelons que ces couches minces correspondent à des morphologies respectivement dense et poreuse. La surface spécifique du matériau en contact avec l'électrolyte est donc différente suivant la couche mince considérée

(poreuse ou dense), ce qui pourrait être associé à la meilleure « dissolution » observée dans le cas du film amorphe (surface lisse et plus homogène).

III.2. Etude au cours du cyclage : 10^{ème} et 30^{ème} cycles

L'étude des couches interfaciales pour les deux couches minces de V₂O₅ cristallisée et amorphe a été poursuivie, selon la même démarche, par des analyses au 10^{ème} et 30^{ème} cycles.

L'évolution du pourcentage atomique des atomes de vanadium à la surface des couches minces de V₂O₅ est présentée dans le tableau IV.4. Nous constatons que ce pourcentage atomique diminue pendant la décharge et croit lors de la charge au 10^{ème} cycle comme au 30^{ème} cycle. Ainsi, le processus de dépôt/« dissolution » se maintient au cours des cycles pour les deux couches minces.

A la fin de la dixième et de la trentième décharge, l'épaisseur de la couche interfaciale est plus importante dans le cas de la couche mince de V₂O₅ amorphe (le vanadium n'est plus détecté en surface) que pour le film cristallisé, de façon similaire à ce qui avait été observé au premier cycle.

	Couche mince V ₂ O ₅ cristallisée	Couche mince V ₂ O ₅ amorphe
Point de départ	13 %	10 %
1^{ère} décharge 1,5 V/Li	5 %	1 %
1^{ère} charge 3,7 V/Li	7 %	7 %
10^{ème} décharge 1,5 V/Li	4 %	0 %
10^{ème} charge 1,5 V/Li	6 %	2 %
30^{ème} décharge 1,5 V/Li	2,5 %	0 %
30^{ème} charge 1,5 V/Li	4 %	1,5 %

Tableau IV.4 : Pourcentage atomique relatif des atomes de vanadium à différents stades du premier, dixième et trentième cycle pour les couches minces V₂O₅ cristallisée et amorphe (analyse avant décapage mécanique).

Ce résultat est confirmé par l'analyse du pic de cœur O1s (figure IV.6). A la fin de la trentième décharge, la composante du pic O1s attribuée au matériau disparaît totalement dans le cas de la couche mince amorphe.

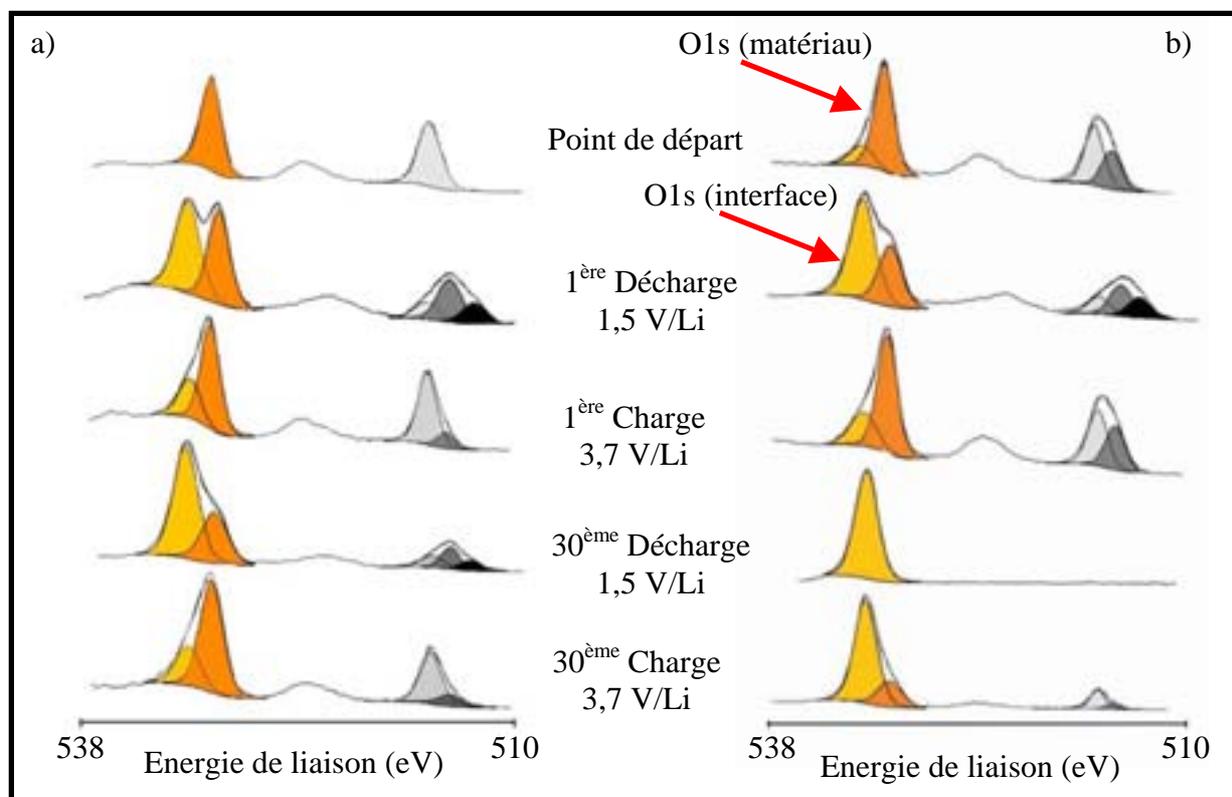


Figure IV.6 : Analyse XPS des pics de cœurs V2p et O1s avant décapage mécanique pour les couches minces V₂O₅ a) cristallisée et b) amorphe à différents stades du premier et trentième cycle.

L'analyse du pic C1s au dixième et au trentième cycle, montre que le même phénomène de dépôt/« dissolution » d'espèces carbonatés du lithium (Li₂CO₃ et methyl ou ethyl carbonate de lithium) est maintenu tout au long du cyclage.

IV. Couches minces déposées sous différentes pression totale (0,5 et 2,5 Pa), influence de la morphologie

IV.1. Couches minces cristallisées

Rappelons que les films déposés sous une pression partielle de 14% présentent des morphologies différentes selon la pression totale utilisée. Il est ainsi intéressant d'examiner

l'évolution de la couche interfaciale formée à la surface des couches minces déposées à 2,5 Pa (film poreux) et 0,5 Pa (film dense) durant le cyclage.

Les principaux résultats sont résumés ci-après en prenant en compte les deux types de morphologies obtenues en faisant varier la pression totale associée à la pression partielle d'oxygène de 14%.

- Pour les deux types de couches minces analysées, la formation au cours de la décharge d'une couche interfaciale et sa « dissolution » partielle lors de la charge est observée.
- En fin de décharge, la couche interfaciale apparaît plus épaisse pour la couche mince dense ($p_{\text{totale}} = 0,5 \text{ Pa}$) que pour le film poreux ($p_{\text{totale}} = 2,5 \text{ Pa}$) (figure IV.7).
- Une meilleure « dissolution » de la couche interfaciale au premier cycle est constatée pour la couche mince dense comparativement à la couche mince poreuse.
- Concernant ces deux points, rappelons que les mêmes observations ont été faites lors de la comparaison des résultats obtenus pour les couches minces amorphe et cristallisée ($p_{\text{totale}} = 1\text{Pa}$) respectivement caractérisées par des morphologies dense et poreuse.

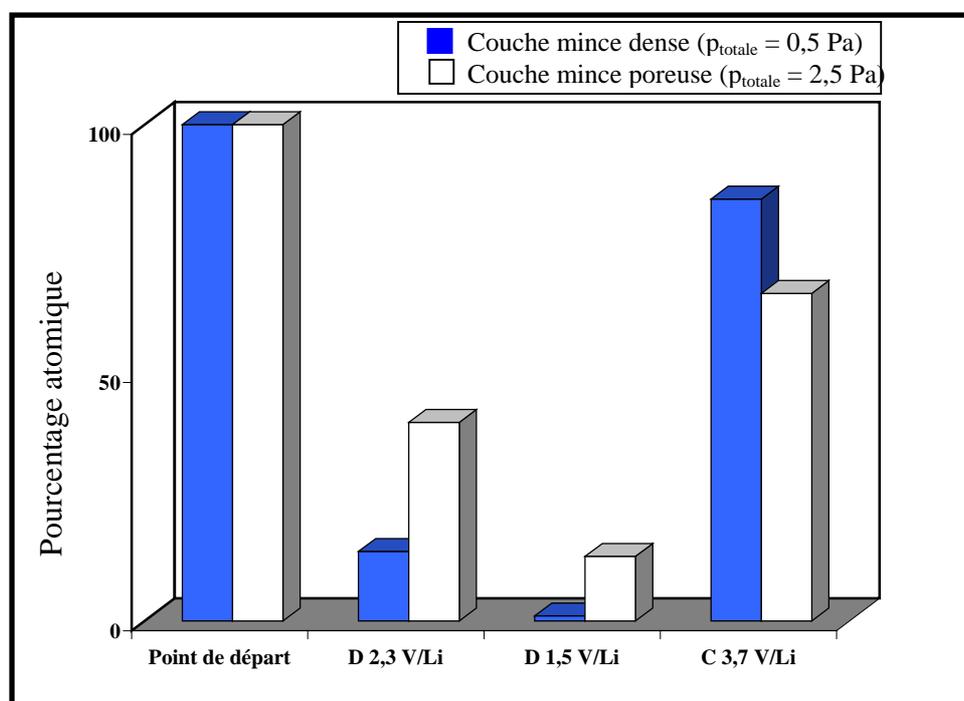


Figure IV.7 : Pourcentage atomique du vanadium en surface à différents stades du premier cycle de la couche mince dense ($p_{\text{totale}} = 0,5 \text{ Pa}$, $p(\text{O}_2) = 14\%$) et poreuse ($p_{\text{totale}} = 2,5 \text{ Pa}$, $p(\text{O}_2) = 14\%$) cyclées en batterie : Point de départ, Décharge 2,3 - 1,5 V/Li et Charge à 3,7 V/Li.

Si l'on s'intéresse maintenant à la nature de la couche interfaciale, on constate (figure IV.8), en fin de décharge, la présence largement majoritaire de la composante C4 pour le film élaboré à 0,5 Pa (dense). Comme vu précédemment, ceci révèle une interface essentiellement constituée de Li_2CO_3 à ce niveau. Une telle observation ne peut être faite pour le film élaboré à 2,5 Pa (poreux).

Ces remarques sur la nature des espèces déposées sont du même type que celles effectuées antérieurement au niveau des couches minces cristallisée (poreuse) et amorphe (dense) élaborées à 1Pa.

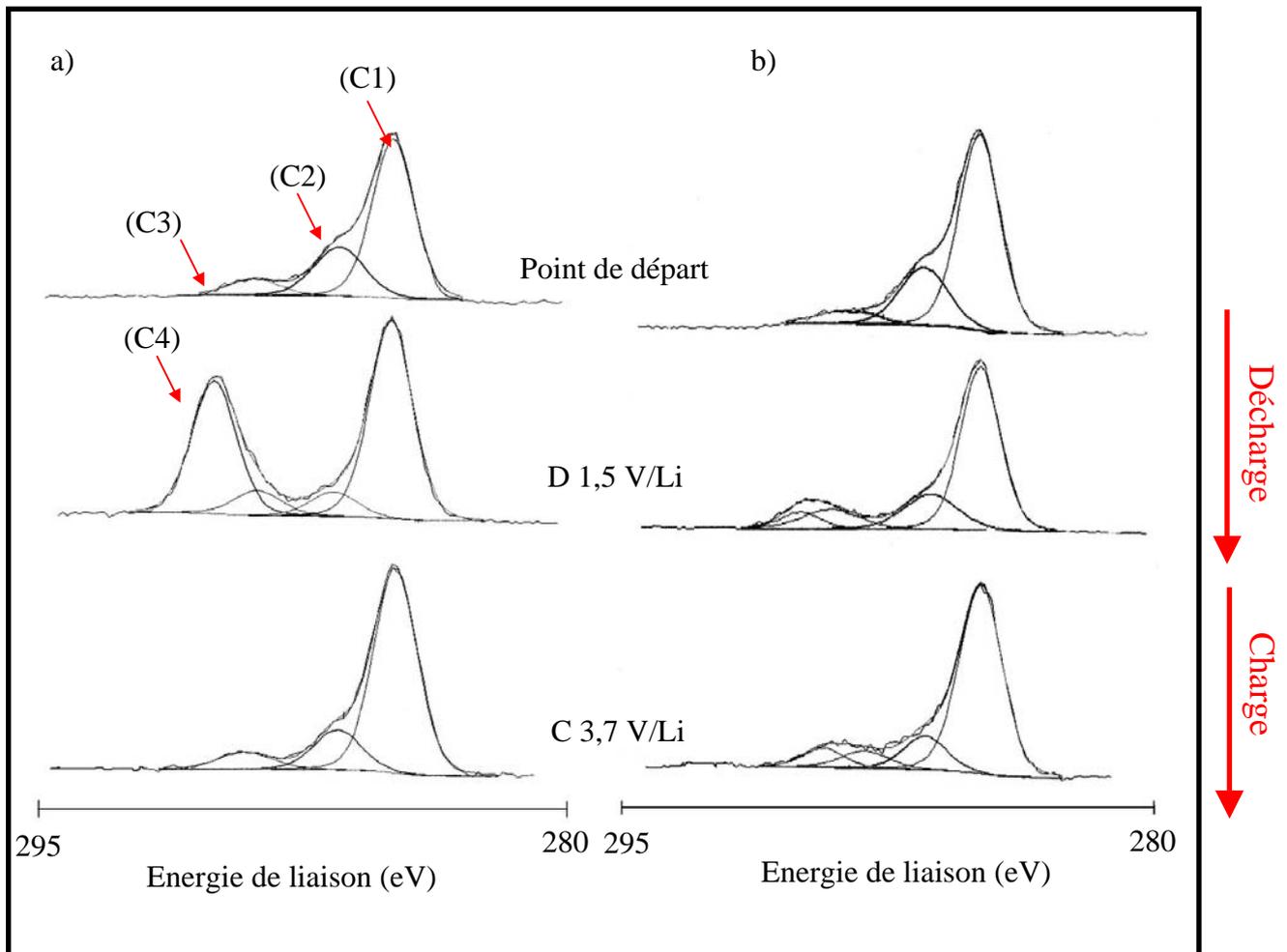


Figure IV.8 : Analyse en haute résolution avant décapage mécanique du pic de cœur C1s des couches minces V_2O_5 déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14% et sous une pression totale de a) 0,5 Pa et b) 2,5 Pa à différents stades du premier.

Potentiel V/Li	C1s (eV)					
	p _{tot} =0,5 Pa ; p _{O2} =14%		C%	p _{tot} =2,5 Pa ; p _{O2} =14%		C%
Point de départ	C1 285.0 – (1.4) – 67%	19%	29%	C1 285.0 – (1.4) – 69%	32%	46%
	C2 286.5 – (1.6) – 25%	7%		C2 286.5 – (1.6) – 24%	11%	
	C3 288.9 – (1.7) – 8%	3%		C3 288.8 – (2.0) – 7%	3%	
D 1,5V/Li	C1 285.0 – (1,4) – 51%	15%	30%	C1 285.0 – (1,4) – 64%	20%	31%
	C2 286.6 – (1.6) – 7%	2%		C2 286.5 – (1.8) – 19%	6%	
	C3 288.8 – (1.6) – 7%	2%		C3 289.2 – (1.8) – 11%	3%	
	C4 290.1 – (1.4) – 35%	11%		C4 290.0 – (1.4) – 6%	2%	
C 3,7 V/Li	C1 285.0 – (1.4) – 76%	18%	24%	C1 285.0 – (1.4) – 73%	24%	33%
	C2 286.6 – (1.6) – 16%	4%		C2 286.6 – (1.4) – 13%	4%	
	C3 289.3 – (1.8) – 8%	2%		C3 288.3 – (1.6) – 7%	2,5%	
				C4 289.5 – (1.4) – 7%	2,5%	

Tableau IV.5 : Energies de liaisons, (la largeur à mi-hauteur), pourcentage atomique relatif du pic de cœur C1s et pourcentage atomique des espèces carbonées formées à la surface des couches minces V₂O₅ déposées sous une pression partielle d'oxygène de 14% et sous une pression totale de a) 0,5 Pa et b) 2,5 Pa à différents stades du premier.

IV.2. Couches minces amorphes

Rappelons que les films déposés sous une pression partielle d'oxygène $p(O_2) = 0\%$ sont tous de morphologie dense. Outre le processus dépôt/« dissolution » de la couche interfaciale, nous avons constaté des similitudes pour tous les films denses et des différences communes par rapport aux films poreux à savoir :

- une couche interfaciale plus épaisse à la fin de la décharge.
- une meilleure « dissolution » de cette couche à la fin de la première charge.
- une prédominance de Li₂CO₃ en fin de décharge.

IV.3. Conclusion

Au terme de cette étude sur les couches interfaciales de films de V₂O₅, des caractéristiques communes ont pu être dégagées selon la morphologie des films déposés, elle même variable selon les conditions d'élaboration (p_{totale} et $p(\text{O}_2)$). Même si à ce niveau d'analyse beaucoup de choses demeurent encore mal comprises, il paraîtrait que les caractéristiques des couches interfaciales observées pour les films denses puissent être corrélées à une meilleure stabilité en cyclage.

V. Etude de l'interface cathode (V_2O_5 massif)/électrolyte

A titre de comparaison, nous avons entrepris le même type d'analyse pour le matériau massif cyclé [chaîne électrochimique Li/1M LiAsF₆, EMC/88% V_2O_5 + 10% noir de carbone + 2% téflon (pourcentage massique)], dans les mêmes conditions que les couches minces.

V.1. Analyse des pics V2p et O1s

Les analyses au cours du premier cycle concernant l'évolution du pourcentage atomique du vanadium en surface sont présentées sur la figure IV.9. Comme dans le cas des couches minces, ces résultats mettent clairement en évidence la formation d'une couche à l'interface cathode/électrolyte dont l'épaisseur croît pendant la décharge et diminue durant la charge.

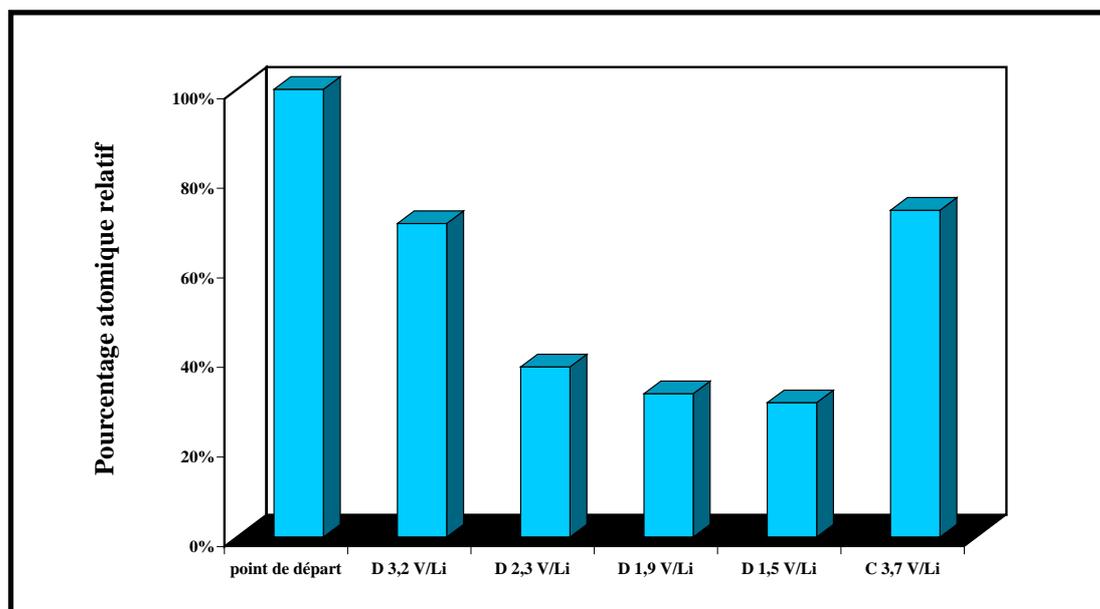


Figure IV.9 : Pourcentages atomiques relatif du vanadium en surface à différents stades du premier cycle de V_2O_5 massif cyclé en batterie : Point de départ, Décharge 3,2 - 2,3 - 1,9 - 1,5 V/Li et charge à 3,7 V/Li

Il est intéressant de noter d'après la figure IV.9 que l'essentiel de cette couche interfaciale se forme entre les potentiels 3,2 V/Li et 2,3 V/Li, puis varie peu entre les potentiels 2,3 V/Li et 1,5 V/Li. Ce phénomène n'a pas été observé dans le cas des couches minces V_2O_5 , la croissance de la couche interfaciale s'effectuant tout au long de la première décharge.

En effet, la variation (en intensité relative) de la composante associée au matériau est faible entre 2,3 V/Li, 1,9 V/Li et 1,5 V/Li, les changements significatifs intervenant entre 3,2 V/Li et 2,3 V/Li d'une part et entre 1,5 V/Li et 3,7 V/Li d'autre part. Il faut également noter la présence d'une composante vers 532 eV (figure IV.10), associée aux espèces formées à l'interface, et non observée pour les couches minces.

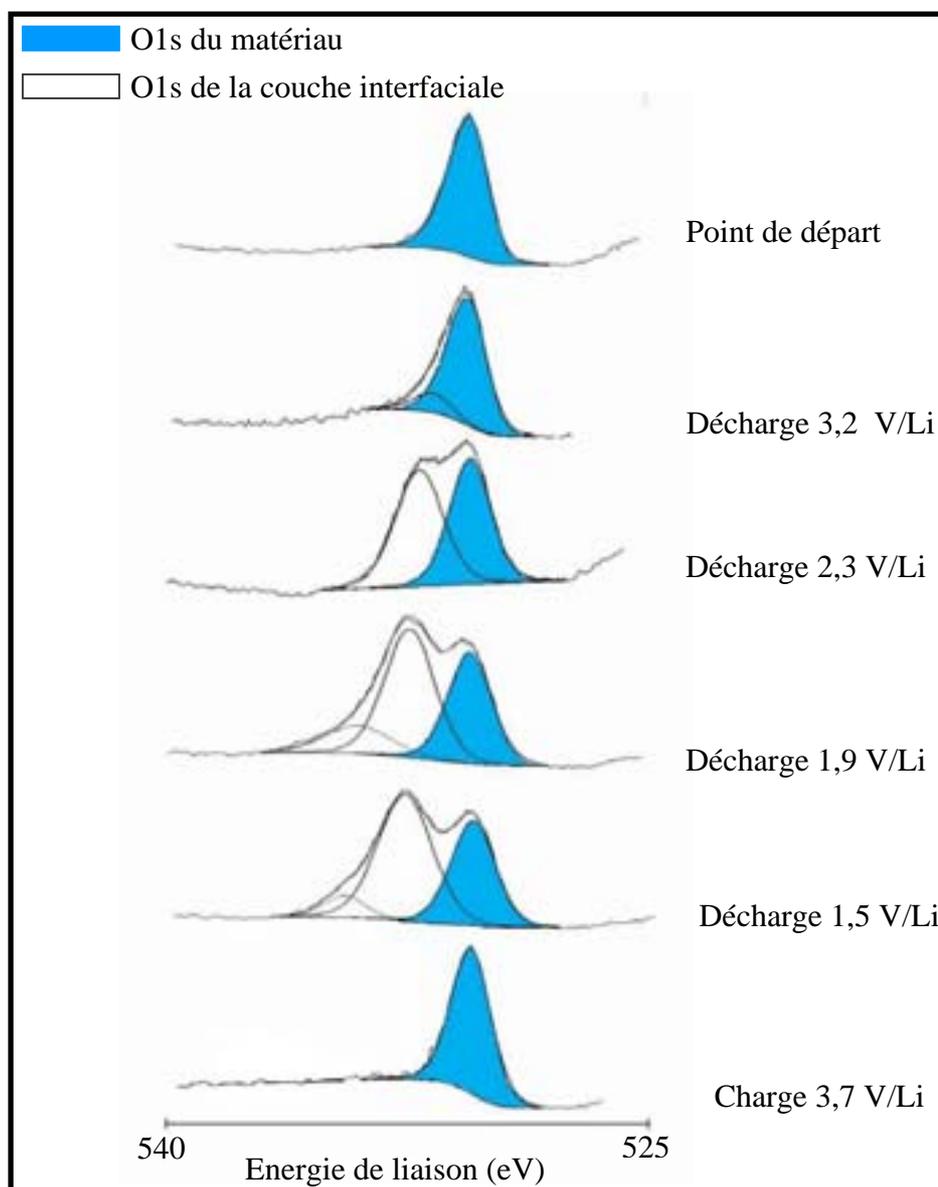


Figure IV.10 : Analyse en haute résolution du pic de cœur O1s à différents stades du premier cycle de V_2O_5 massif cyclé en batterie: Point de départ, Décharges à 3,2 - 2,3 - 1,9 - 1,5 V/Li et charge à 3,7 V/Li.

V.2. Analyse du pic de cœur C1s

Nous avons également étudié par le biais de la sonde C1s la nature chimique de la couche interfaciale formée à la surface du matériau massif au cours du premier cycle (figure IV.11).

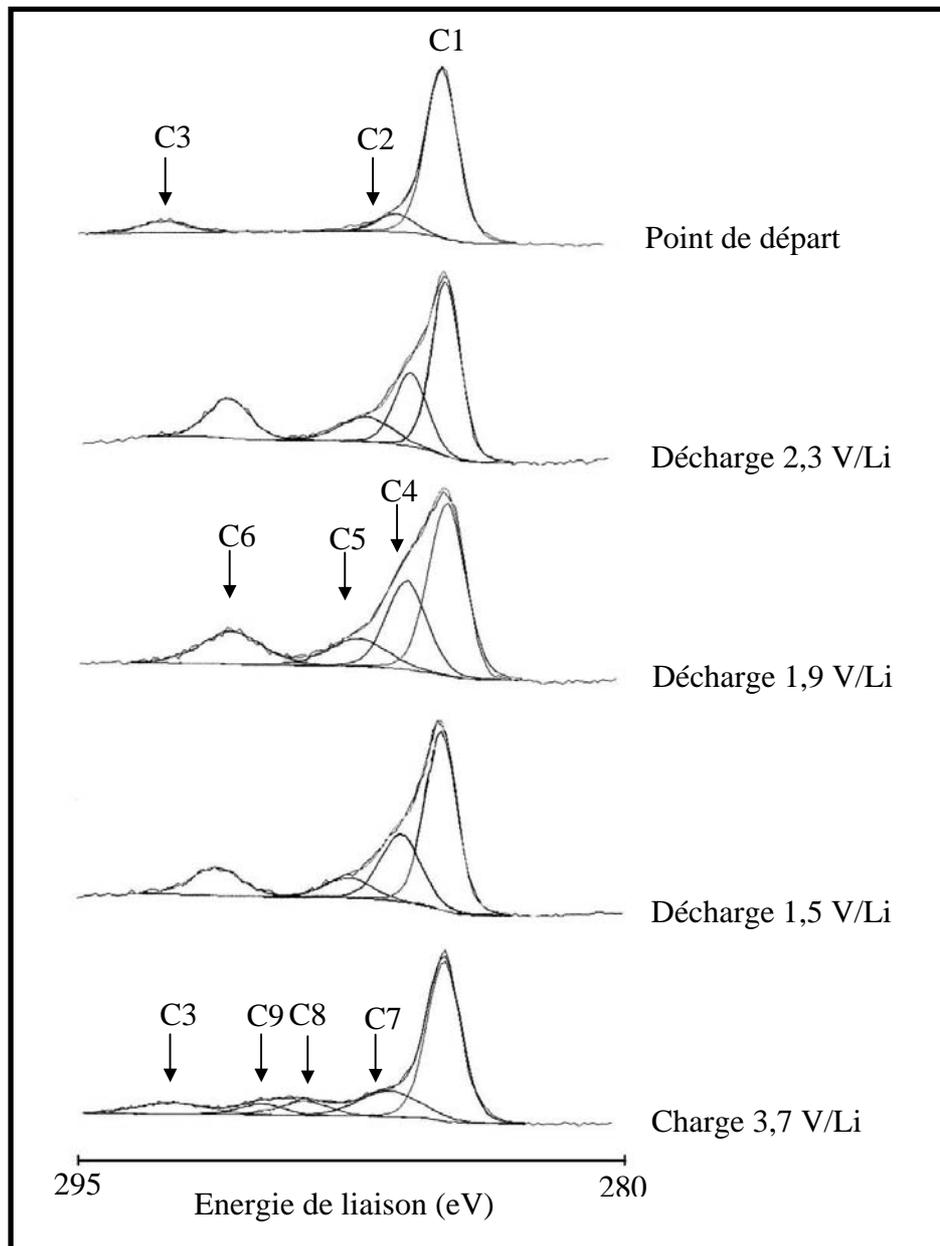


Figure IV.11 : Analyse en haute résolution du pic de cœur C1s à différents stades du premier cycle de V_2O_5 massif cyclé en batterie : Point de départ, Décharges à 3,2 - 2,3 - 1,9 - 1,5 V/Li et charge à 3,7 V/Li.

Pour le matériau V₂O₅ de départ, on distingue au niveau du pic C1s un pic majoritaire à 285 eV (C1) (carbone de contamination) et des composantes minoritaires à 286,3 eV (C2) et 292,7 eV (C3), attribuées respectivement à des carbones oxygénés (de contamination) d'extrême surface, et à des carbones fluorés signature caractéristique du téflon – (CF₂-CF₂)_n– présent dans l'électrode.

A partir de 2,3 V/Li, nous observons l'apparition de pics supplémentaires C4 (286,4 eV), C5 (287,6 eV) et C6 (291,4 eV) à côté du carbone de contamination, dont les pourcentages atomiques évoluent très peu au cours de la décharge.

Le pic à environ 286,4 eV (C4) est caractéristique d'un atome de carbone environné d'un seul atome d'oxygène. Il est plus difficile de préciser ce que recouvrent les composantes C5 et C6 mais, elles pourraient être attribuées à la présence d'environnements fluorés du carbone différents de ceux existant dans le téflon (un ou deux fluors en premier voisins et un groupement CH₂ en second voisin par exemple). Une dégradation du téflon pourrait être envisagée, mais il est hasardeux de conclure plus précisément sur la base de cette seule analyse.

En fin de charge, les modifications observées au niveau du pic C1s du matériau cathodique révèlent une disparition des espèces C4, C5 et C6 et l'apparition d'autres pics de faible intensité difficilement attribuables sans analyse complémentaire. Notons également, la réapparition du pic C3 (téflon) à la fin de la charge.

L'analyse du pic de cœur C1s du matériau massif lors du premier cycle n'a donc pas permis de mettre en évidence la formation à la surface du matériau d'espèces carbonatées telles que Li₂CO₃ ou des alkyl carbonates de lithium.

L'analyse XPS du pic de cœur F1s du matériau massif de départ a permis de caractériser un pic situé vers 689,5 eV, caractéristique d'un carbone fluoré (CF₂-CF₂ ; Téflon). Durant la décharge, à côté de pics caractéristiques de carbone fluoré, nous observons un pic vers les basses énergies de liaisons (685,2 eV), attribuable à du fluorure de lithium (LiF). La présence de ce dernier est confortée par un pic Li1s observé vers 55,6 eV. A la fin de la charge, le pic F1s regroupe deux composantes pouvant être associées à du fluorure de lithium (LiF) et à des carbones fluorés.

VI. Conclusion

Ce travail a mis en évidence, pour les deux couches minces cristallisée et amorphe élaborées sous une pression totale de 1 Pa, la formation au cours du premier cycle d'une couche interfaciale électrode/électrolyte dont l'épaisseur croît durant la décharge et diminue durant la charge.

Le processus de formation de cette couche interfaciale paraît intervenir en deux étapes. La première jusqu'à 2,3 V/Li correspond à la formation d'un film fin, mais ne contenant pas d'espèces carbonatées. Au delà et jusqu'à 1,5 V/Li, nous avons constaté le dépôt d'espèces carbonatées (Li₂CO₃ et méthyl ou ethyl carbonates) en proportions variables selon la nature cristallisée (poreuse) ou amorphe (dense) des couches.

La disparition partielle de ces espèces carbonatées intervient à des potentiels supérieurs à ceux attendus pour une réduction du solvant de l'électrolyte. Ceci pourrait être attribué à un processus catalysé de surface propre aux couches minces.

Des investigations plus approfondies ont mis en évidence que le processus de dépôt/« dissolution » se maintient au cours des cycles.

L'extension des analyses à d'autres couches minces élaborées sous différentes pressions totales a montré des couches interfaciales dont certaines caractéristiques paraissent être dépendantes de la morphologie des couches minces (poreuse ou dense) en relation avec les plus au moins bonnes cyclabilités observées.

Concernant l'électrode à base de V₂O₅ massif, une première analyse réalisée a montré un comportement différent. Si comme pour les couches minces, une couche interfaciale dont l'épaisseur croît durant la décharge et qui se dissout partiellement à la charge a été caractérisée, aucune espèce carbonatée ne paraît avoir été identifiée en proportion significative.

Références bibliographiques

- [1] - E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979), 2047.
- [2] - M. Armand, *Solid State Ionics* 9-10 (1983), 745.
- [3] - J.G. Thevenin, R.H. Muller, *Electrochem. Soc.* 273 (1987).
- [4] - N. Takami, T. Ohsaki, K. Inada, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), 1849.
- [5] - J.G. Thevenin, R.H. Muller, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987), 273.
- [6] - M. Gaberšček, J. Jamnik, S. Pejovnik, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), 308.
- [7] - M. Gaberšček, S. Pejovnik, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), 933.
- [8] - K. Naoi, M. Mori, Y. Shinagawa, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), 2517.
- [9] - A.N. Dey, *Thin Solid Films* 43 (1977), 131.
- [10] - F.P. Dousek, J. Jansta, J. Rihaz, *J. Electroanal. Chem.* 46 (1973), 281.
- [11] - G. Nazri, R.H. Muller, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), 1385.
- [12] - K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 340.
- [13] - K. Kanamura, S. Shiraishi, Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), 2187.
- [14] - R. Fong, U. von Sacken, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990), 2009.
- [15] - E. Peled, *In Lithium Batteries* J.P. Gabano, Eds.; Academic Press; London, 1983; p 43.
- [16] - E. Peled, H. Straze, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977), 1030.
- [17] - J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, *J. Power Sources* 54 (1993), 228.
- [18] - E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), L208.
- [19] - D. Aurbach, B. Markovsky, K. Gamolsky, E. Levi, Y. Ein-Eli, *Electrochim. Acta* 45 (1999), 67.
- [20] - D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, A. Schechter, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997), 2195.
- [21] - D. Aurbach, H. Teller, E. Levi, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002), A1255.
- [22] - Y. Ein-Eli, S.F. McDevitt, D. Aurbach, B. Markovsky, A. Schechter, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), L180.
- [23] - D. Aurbach, Y. Ein-Eli, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 1746.
- [24] - O. Chusid, Y. Ein-Eli, D. Aurbach, M. Babai, Y. Carmeli, *J. Power Sources* 43-44 (1993), 47.
- [25] - D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babai, H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994), 603.
- [26] - A.N. Dey, B.P. Sullivan, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970), 222.
- [27] - D. Bar-Tow, E. Peled, L. Burstein, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), 824.

- [28] - A.M. Andersson, K. Edström, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), A1100.
- [29] - C. Lee, B. Mun, P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002), A1286.
- [30] - M. Arakawa, J. Yamaki, *J. Electroanal. Chem.* 219 (1987), 273.
- [31] - Z.X. Shu, R.S. McMillan, J.J. Murray, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), 922.
- [32] - A.C. Chu, J.Y. Josefowicz, G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), 4161.
- [33] - K.A. Hirasawa, T. Sato, H. Asahina, S. Yamaguchi, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), L81.
- [34] - Y. Matsumura, S. Wang, J. Mondori, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 2914.
- [35] - S. Zhang, M.S. Ding, K. Xu, J. Allen, T.R. Jow, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001), A206.
- [36] - M.G.S.R. Thomas, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), 1521.
- [37] - D. Guyomard, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), 937.
- [38] - D. Guyomard, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), 3071.
- [39] - D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider, L. Heider,; *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), 3024.
- [40] - S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002), A92.
- [41] - S.S. Zhang, K Xu, T.R. Jow,; *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002), A1521.
- [42] - T. Eriksson, A.M. Andersson, A.G. Bishop, C. Gejke, T. Gustafsson, J.O. Thomas, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002), A69.
- [43] - A.M. Andersson, D.P. Abraham, R. Haasch, S. McLaren, J. Liu, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002), A1358.
- [44] - C. Nanjundiah, J.L. Goldman, L.A. Dominey, V.R. Koch, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988), 2914.
- [45] - M. Ue, M. Takeda, M. Takehara, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), 2684.
- [46] - M. Ue, A. Murakami, S. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002), A1572.
- [47] - V.R. Koch, L.A. Dominey, C. Nanjundiah, M.J. Ondrechen, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), 798.
- [48] - B. Rasch, E. Cattaneo, P. Novak, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 36 (1991), 1397.
- [49] - K. Kanamura, S. Toriyama, S. Shiraishi, Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 1383.
- [50] - D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 3089.

[51] - R. Dedryvère, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 15868.

[52] - M.H. Lindic, H. Martinez, A. Benayad, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, D. Gonbeau, *Solid State Ionics* 176, Issues 17-18 (2005), 1529.

Conclusion générale

Le développement des travaux présentés dans ce mémoire a été guidé par plusieurs objectifs :

- Préciser les caractéristiques intrinsèques de couches minces de V_2O_5 utilisables comme électrode positive dans des microbatteries au lithium.
- Contribuer à une meilleure compréhension des échanges électroniques associés à l'intercalation du lithium dans les couches minces cyclées.
- Sonder les interfaces électrode (couche mince de V_2O_5)/électrolyte susceptibles de se former lors du cyclage.

L'accent est mis sur l'exploitation des données de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS), l'une des techniques les plus performantes pour renseigner sur la structure chimique et électronique des matériaux et bien adaptée à l'étude de couches minces. Les diverses potentialités qu'offre cette spectroscopie : utilisation conjointe de sondes complémentaires, confrontation avec les résultats de calculs quantiques de structure électronique, ainsi que l'environnement spécifique du spectromètre (boîte à gants directement connectée au sas d'introduction, système de décapage mécanique sous ultra-vide) ont été mis à profit dans ce travail.

Une telle approche ne peut se concevoir sans le support d'études préliminaires de référence. Ceci nous a conduits à entreprendre l'analyse par XPS du processus d'intercalation électrochimique du lithium dans V_2O_5 massif, composé connu pour subir différentes

transformations de phase lors de sa lithiation et ayant fait l'objet de nombreux travaux pour préciser ses évolutions structurales et son comportement électrochimique.

Les analyses systématiques réalisées à différents potentiels d'arrêt (entre 3,5 V/Li et 1,5 V/Li) de la première décharge d'une batterie Li//V₂O₅ ont montré la réduction progressive des ions V⁵⁺ en ions V⁴⁺ pour aboutir en fin de décharge à la présence simultanée d'ions V⁵⁺, V⁴⁺ et V³⁺. Un tel résultat suggère l'existence d'un processus de dismutation d'ions V⁴⁺. Des calculs quantiques en FP-LAPW effectués sur quelques phases lithiées Li_xV₂O₅ (x = 1 à 3) ont permis une première interprétation des évolutions électroniques associées à l'intercalation du lithium dans V₂O₅, en relation avec les changements structuraux observés.

Sur ces bases, l'étude de couches minces de V₂O₅ élaborées par pulvérisation cathodique radio-fréquence et utilisables comme électrode positive dans des microaccumulateurs au lithium a été entreprise.

La caractérisation physico-chimique des couches minces a conduit à des résultats diversifiés en fonction des conditions de dépôt (pression partielle d'oxygène (0% - 18%) et pression totale (1 Pa, 0,5 Pa, 2,5 Pa) avec :

- une nature cristallisée (p (O₂) ≥ 10%) ou amorphe (p (O₂) < 10%) identifiée par DRX, vraisemblablement liée à des nanodomains cristallins de tailles différentes.
- une morphologie poreuse ou dense.
- la présence unique d'ions V⁵⁺ ou d'ions V⁵⁺ et V⁴⁺.

Des comportements électrochimiques différenciées ont également été mis en évidence en particulier au niveau des cyclabilités.

Nous avons choisi d'effectuer une étude approfondie (suivi pas à pas au cours du premier cycle) du processus d'intercalation du lithium dans deux couches minces élaborées sous une pression totale de 1 Pa et sous une pression partielle d'oxygène de 14% et 0%. Les analyses réalisées, dans des conditions similaires à celle définies pour le matériau massif, ont montré certaines similitudes quant à l'évolution du processus redox, avec en particulier la présence de 3 degrés d'oxydation +5, +4 et +3 pour les ions vanadium en fin de décharge. Ce fait inhabituel, interprété sur la base d'un phénomène de dismutation d'ions V⁴⁺, constitue donc une caractéristique commune probablement associée à un processus d'ordre local dont l'origine reste à préciser.

Les analyses effectuées pour ces deux couches minces en fin de première charge, de 10^{ème} et de 30^{ème} charge ont montré une dégradation progressive de la réversibilité du processus redox pour la couche mince cristallisée ($p(O_2) = 14\%$) et au contraire une quasi réversibilité pour la couche mince amorphe ($p(O_2) = 0\%$). De tels résultats peuvent être corrélés aux différences de cyclabilité observées.

Il est intéressant de noter que l'extension de ces travaux à d'autres couches minces ($p_{\text{totale}} = 0,5 \text{ Pa}$; $2,5 \text{ Pa}$ avec $p(O_2) = 14\%$; 0%) a également permis d'établir des corrélations entre la plus ou moins grande réversibilité des processus redox et la plus ou moins bonne cyclabilité observée. Il faut également remarquer que la présence d'ions V^{4+} à côté d'ions V^{5+} dans la couche mince brute paraît être un facteur favorable à une stabilité de la capacité en cyclage.

Les premiers résultats obtenus lors d'un dopage à l'argent des couches minces sont apparus intéressants vis-à-vis d'une amélioration des performances électrochimiques ; ils ont également illustré la complexité des phénomènes mis en jeu, l'argent pouvant ou non participer, à côté des ions vanadium, au processus redox.

Un autre aspect de cette thèse concerne l'étude par XPS des couches interfaciales électrode/électrolyte. S'il n'a pas été possible d'interpréter tous les résultats obtenus, certains points sont bien établis :

- l'existence pour toutes les couches minces analysées d'une couche interfaciale dont l'épaisseur croît durant la décharge et diminue durant la charge.
- deux étapes interviennent dans le processus de formation de cette interface au cours de la première décharge avec la formation d'un film fin entre 3,5 et 2,3 V/Li et son recouvrement entre 2,3 et 1,5 V/Li par un dépôt d'espèces carbonatées. La formation de ces espèces à de tels potentiels paraît être un phénomène propre aux couches minces, puisqu'elles n'ont pas été identifiées pour le matériau massif. Un processus catalysé de surface pourrait en être à l'origine.
- des phénomènes de « dissolution »/redéposition ont été caractérisés au cours des charges et décharges successives, phénomènes qui se maintiennent au cours des cycles ; les « dissolutions » les plus efficaces ont été observées pour les couches minces de morphologie dense.

Ainsi, le suivi pas à pas réalisé a clairement mis en évidence deux caractéristiques au niveau des couches interfaciales : formation d'un film fin et processus de dépôt/« dissolution » ; il paraît toutefois difficile, sans étude complémentaire, de corréler ces résultats aux comportements électrochimiques.

Plusieurs prolongements de ce travail sont envisageables :

- un approfondissement des approches quantiques pour préciser l'origine du phénomène de dismutation des ions V^{4+} invoqué pour interpréter les résultats XPS.
- une poursuite des études sur les couches minces dopées.
- une extension du travail au niveau des interfaces électrode/électrolyte en vue d'apprécier la généralisation des phénomènes observés et leur lien avec les comportements électrochimiques.

Annexes

La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS ou ESCA)

La spectroscopie de photoélectrons occupe, parmi les techniques modernes d'étude de la matière une place unique par la diversité de ses applications et l'abondance des informations qu'elle apporte. Dans le cas des solides, elle offre un haut degré de sélectivité pour les couches de surface (20 à 50Å) ce qui peut représenter un avantage ou un inconvénient selon le cas. Les potentialités de la méthode pour la caractérisation des structures et des propriétés électroniques proviennent tant de l'examen des pics de cœur et de leurs structures satellites que de l'étude des bandes de valence.

I. Principe général de la photoémission

La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X analyse les électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation d'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} à l'énergie de liaison E_1 ou potentiel d'ionisation du photoélectron k :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{\text{cin}}(k)$$

$$\text{soit } E_{\text{cin}}(k) = h\nu - E_1 \quad \text{avec } E_1 = \left(E_f^k(N-1) - E_i^k(N) \right)$$

où E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron.

E_i et E_f sont les énergies totales du système dans les états initial (N électrons) et final ($N-1$ électrons) de la photoémission.

$h\nu$: énergie du photon; en XPS des rayons X d'énergie assez faible sont utilisés ($\text{AlK}\alpha=1486,6$ eV; $\text{MgK}\alpha=1253,6$ eV).

Les spectres fournissent la distribution énergétique des photoélectrons. L'observation d'un pic résulte de l'existence d'un état final ionisé séparé de l'état initial neutre par une quantité définie comme étant l'énergie de liaison E_1 de l'électron.

Le principe de la mesure consiste à déterminer l'énergie cinétique du photoélectron. Tous les éléments, à partir du lithium, peuvent être analysés.

Après la photoionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental selon deux processus:

- l'effet Auger: un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, éjecté à son tour de l'ion.
- la fluorescence X : un électron d'une orbitale plus externe comble, là aussi, la vacance laissée par le photoélectron; cette désexcitation du système se traduit par l'émission de rayons X.

L'effet Auger se rencontre le plus souvent pour les atomes légers ($Z < 35$) tandis que la fluorescence X est plus probable pour les atomes lourds.

II. Mesure expérimentale d'énergie de liaison

La dispersion des valeurs reportées pour les énergies de liaison des niveaux électroniques de composés semblables est souvent importante [1] ; cette observation met en évidence la difficulté de mesurer des énergies de liaison absolues principalement dans le cas de composés non conducteurs.

Pour un conducteur, en contact électrique avec le spectromètre, la situation est simplifiée par l'égalisation des niveaux de Fermi, qui sont utilisés comme niveau de référence (figure 1a).

$$E_l = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{spectromètre}}$$

Mentionnons que $\Phi_{\text{spectromètre}}$ est une constante ; on l'élimine facilement en observant la densité d'états au niveau de Fermi et en fixant le zéro de l'échelle d'énergie.

Le problème posé par les échantillons isolants est double [2,3] (figure 1b) :

- la création d'une charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon suite à la photoionisation, élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d'électrons de faible énergie, produit par un canon (flood gun), uniformise et diminue cette charge, mais le point de neutralisation est difficilement déterminé, et l'échantillon se charge généralement négativement.
- les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont pas en équilibre ; il s'en suit une différence entre la valeur d'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre (E_l mesurée) et la valeur réelle dans l'échantillon (E_l exacte) :

a) Echantillon conducteur.

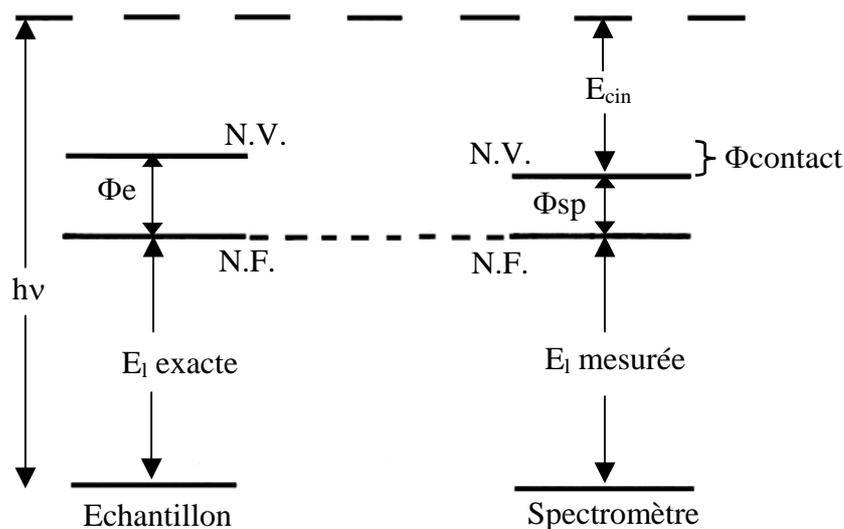


Figure 1-a : Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS (NV : niveau du vide, NF : niveau de Fermi) pour un échantillon conducteur.

b) Echantillon isolant.

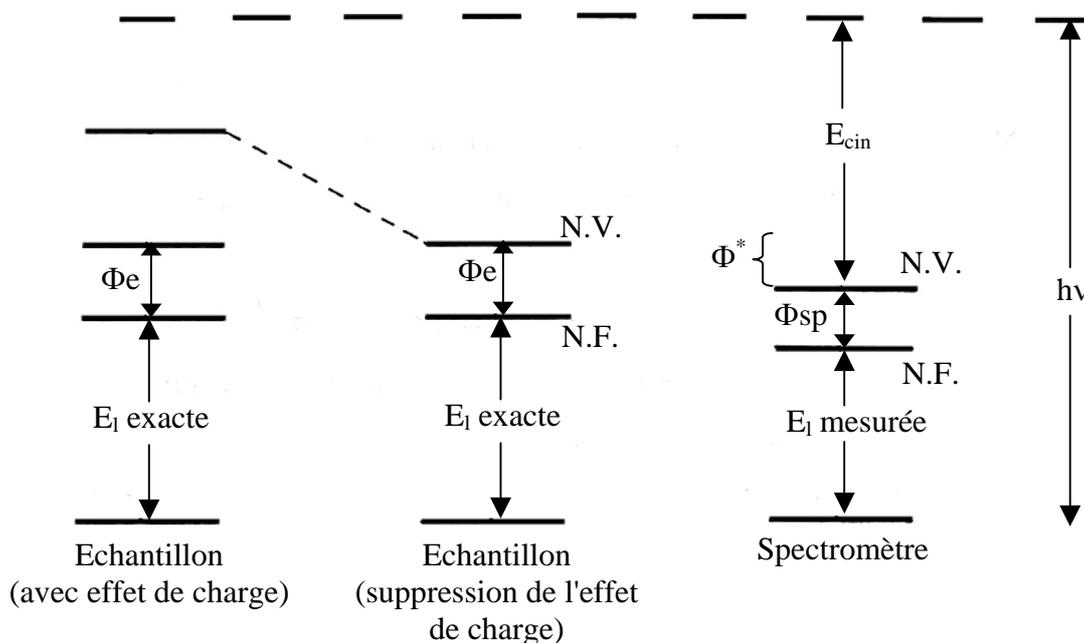


Figure 1-b : Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS (NV : niveau du vide, NF : niveau de Fermi) pour un échantillon isolant.

dans le spectromètre

$$E_1 \text{ mesurée} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{spectromètre}}$$

par rapport à l'échantillon

$$E_1 \text{ exacte} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{échantillon}} + \Phi^*$$

$$\begin{aligned} E_1 \text{ exacte} - E_1 \text{ mesurée} &= \Phi^* - \Phi_{\text{échantillon}} + \Phi_{\text{spectromètre}} \\ &= \Phi^* + \Phi_{\text{contact}} \end{aligned}$$

Φ^* est l'énergie nécessaire pour amener l'électron du niveau du vide de l'échantillon au niveau du vide du spectromètre :

$$\Phi_{\text{contact}} = \Phi_{\text{spectromètre}} - \Phi_{\text{échantillon}}$$

L'énergie de liaison mesurée diffère de l'énergie de liaison dans l'échantillon par des grandeurs dépendant de l'échantillon et des conditions expérimentales. Il est donc nécessaire d'opérer par calibrage interne. Les expérimentateurs se réfèrent fréquemment à la raie 1s du carbone de contamination posée à 285 eV mais cette valeur peut fluctuer selon le spectromètre, le support utilisé... ; d'autres calibrages sont utilisés tel le dépôt d'un film mince d'or ou l'addition d'un composé inerte (hexatriacontane).

Le calibrage des échantillons isolants est donc un problème complexe dont on peut s'affranchir au mieux en effectuant des études comparatives avec des travaux réalisés selon la même systématique.

III. Raies de cœur

III.1. Caractéristiques générales

Le spectre de photoélectrons induits par rayons X se divise en deux régions : les raies de cœur et la bande de valence. Les raies de cœur correspondent à l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique. Elles émergent d'un fond continu résultant des collisions inélastiques subies par certains électrons au cours de leur trajet dans le solide. Le nombre de pics de cœur accessibles pour un élément donné est fonction de l'énergie excitatrice ; les sources généralement utilisées ($\text{AlK}\alpha$, $\text{MgK}\alpha$) permettent l'analyse d'au moins une raie de cœur pour tous les éléments à partir du lithium.

Dans la deuxième rangée du tableau périodique, qui renferme les atomes constitutifs des composés organiques (carbone, azote, oxygène, fluor), seul le niveau 1s se situe dans la région des pics de coeur. Les éléments de la rangée suivante, dont le soufre et le chlore, offrent quant à eux des possibilités plus étendues. Cependant, la raie 2p est de loin la plus étudiée. Elle apparaît en effet plus fine que son homologue 2s, ce qui permet une analyse plus précise de l'énergie de liaison et une mise en évidence plus aisée de l'existence de différentes contributions.

A ce stade, il nous paraît intéressant de décrire brièvement les facteurs influençant la largeur de raie. On peut distinguer les facteurs liés à l'appareillage utilisé, et ceux qui sont intrinsèques au processus de photoémission. Ainsi, la largeur finale du signal XPS peut dépendre de la largeur de la distribution en énergie des photons incidents. La raie excitatrice $K\alpha$ de l'aluminium présente des satellites $\alpha_{3,4}$ et β ; l'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner la raie $K\alpha_{1,2}$ et de diminuer sensiblement sa largeur naturelle. D'autre part, la largeur de la raie résultant du processus de photoémission est reliée, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, au temps de vie de l'état ionisé :

$$\Delta E = \hbar/\Delta t$$

Donc plus la vacance électronique est instable (Δt petit), plus on observe un élargissement du signal. La photoionisation des couches électroniques de plus en plus profondes d'un atome conduit à des états ionisés dont le temps de vie devient de plus en plus court ; il en résulte donc un élargissement graduel des raies. En conséquence, l'analyse XPS se révèle généralement la plus fructueuse pour le niveau de coeur le plus externe. Ainsi se justifie le choix de la raie 2p pour les éléments de la troisième rangée.

III.2. Déplacement chimique

La principale information tirée de l'étude d'un pic de coeur est sa position sur l'échelle d'énergie de liaison. La comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques. Ainsi, dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome électroattracteur. Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie. L'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome électropositif est donc diminuée : il apparaît sur le

Annexe I : La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS ou ESCA)

spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison.

Voici à titre d'exemple quelques valeurs de déplacement chimique pour des dérivés sulfurés.

Composé	E_1 S2p _{3/2-1/2} (eV)	ΔE_1 (2p _{3/2}) (eV)
Na ₂ S	160,0 – 161,2	-4,0
Li ₂ S	160,7 – 161,9	-3,3
GeS ₂	162,8 – 164,0	-1,2
SiS ₂	163,0 – 164,2	-1,0
S₈ (référence neutre)	164,0 – 165,2	0
SO ₄ ²⁻	168,5	+4,5

Le plus fréquemment, les variations de déplacement chimique sont discutées de façon qualitative sur la base de propriétés liées à l'état initial (atome porteur d'une charge plus ou moins importante par rapport à une référence neutre).

Parmi les approches théoriques développées pour estimer ces effets, la plus rigoureuse découle de la définition même de l'énergie de liaison et consiste à évaluer, pour chaque site considéré, caractérisé par un environnement chimique donné, les énergies totales des états final ionisé et initial neutre

$$E_i = E_f - E_i$$

Le déplacement chimique s'exprime alors simplement comme une différence d'énergie de liaison ΔE_1 .

Toutefois, ce type de calcul qui prend en compte le phénomène de relaxation ou de réorganisation électronique de l'ion suite à la photoionisation, demeure limité à des systèmes excessivement simples et n'est que très rarement utilisé compte tenu en particulier de la difficulté d'accès aux énergies des états ionisés de coeur.

A côté de ces approches basées sur l'évaluation directe de l'énergie de liaison, les modèles d'évaluation qui ont été utilisés sont les modèles de potentiel [4].

Dans ce cadre, l'expression commune pour traduire le déplacement chimique du niveau d'un atome A porteur d'une charge $q_A \neq 0$ par rapport à sa position dans un atome A de charge nulle est :

$$\Delta E_I = kq_A + V_B$$

- le 1^{er} terme correspond à la variation d'énergie potentielle électrostatique ressentie au niveau du coeur suite à la distribution électronique différente dans les couches de valence.
- le 2^{ème} terme représente la différence dans le potentiel électrostatique résultant de la distribution de charges de tous les autres atomes dans l'environnement du site ionisé ; on l'exprime souvent comme

$$V_B = e^2 \cdot \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}}$$

Bien qu'ils ne considèrent que la polarisation dans l'état initial et ignore la polarisation dynamique propre à l'état final, ces modèles de potentiel ont été utilisés avec succès. Il convient de noter comme nous l'avons déjà signalé que les applications les plus courantes concernent des corrélations qualitatives $\Delta E_I \propto q_A$.

III.3. Le couplage spin-orbite

En terme de couplage de Russel-Saunders, le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation:

$$J = L \pm S$$

Le couplage spin-orbite est responsable de l'éclatement des raies en deux composantes sauf la raie s unique puisque $L=0$ pour ce niveau. Les intensités de ces deux composantes sont fixées par la règle de multiplicité $2J+1$. Ainsi, pour le niveau de cœur 2p de l'atome de soufre, la composante $2p_{3/2}$ est théoriquement deux fois plus intense que la composante $2p_{1/2}$; expérimentalement, ce rapport est

voisin de 2. D'une manière générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique (différent du niveau s) est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et unique pour chaque niveau électronique; ainsi, l'éclatement entre les composantes $S2p_{3/2}$ et $S2p_{1/2}$ est de l'ordre de 1,2 eV.

III.4. Effets d'état final

III.4.1. Relaxation

Si on suppose que le système ne réagit pas à la photoionisation, c'est à dire que l'énergie des niveaux électroniques n'est pas affectée par le départ d'un électron (concept des orbitales "gelées"), l'énergie de liaison du photoélectron correspond, au signe près, à l'énergie du niveau dont il provient, ε , calculée pour le composé neutre :

$$E_l = -\varepsilon$$

Dans la réalité, l'état final "gelé" n'est pas le plus stable ; les niveaux électroniques se réarrangent vers un état final "relaxé". Le phénomène est suffisamment rapide (10^{-16} secondes) pour que l'électron émis "récupère" l'énergie gagnée. La relaxation est donc prise en compte dans la mesure.

Ainsi dans le cas d'un solide, l'expression détaillée de l'énergie de liaison E_l par rapport au niveau de Fermi s'écrit :

$$E_l = -\varepsilon - R_{\text{intra at.}} - R_{\text{intra mol.}} - R_{\text{extra.}} - \Delta E_{\text{relat.}} - \Delta E_{\text{corr.}} - \Phi_s$$

$R_{\text{intra at.}}$	énergie de relaxation atomique ; elle provient d'une stabilisation du système apportée par les orbitales de l'atome ionisé.
$R_{\text{intra mol.}}$	énergie de relaxation moléculaire associée à la stabilisation apportée par tous les atomes (autres que celui ionisé) constituant la molécule.
$R_{\text{extra.}}$	énergie de relaxation extramoléculaire spécifique de l'état solide ; elle résulte de la contribution des molécules voisines dans la stabilisation du système ionisé.
$\Delta E_{\text{relat.}}, \Delta E_{\text{corr.}}$	différences d'énergie de corrections relativistes et de corrélation entre les états initial et final.
Φ_s	fonction de travail ou travail d'extraction du solide (différence entre le niveau

du vide, référence pour l'obtention de la grandeur théorique E et le niveau de Fermi, zéro de l'échelle des énergies de liaison en XPS).

A titre d'exemple et en considérant les termes $\Delta E_{\text{relat.}}$ et $\Delta E_{\text{corr.}}$ négligeables devant les autres, l'évaluation de ces termes dans le cas du niveau C1s du benzène [5] a conduit aux résultats suivants :

$$R_{\text{intra at.}} \approx 13,7 \text{ eV} \quad R_{\text{intra mol.}} \approx 2,0 \text{ eV} \quad R_{\text{extra.}} \approx 1,9 \text{ eV} \quad \Phi_s \approx 4,1 \text{ eV.}$$

III.4.2. Raies additionnelles

Dans un processus de photoionisation, le pic primaire (généralement le plus intense) correspond au passage d'un état fondamental neutre à un état fondamental ionisé (qui bénéficie de l'intégralité de l'énergie de relaxation):

$$E^\circ(\text{état fondamental}) \quad \Pi \quad E^+(\text{état ionisé fondamental})$$

Mais la photoionisation peut aboutir à des configurations électroniques finales différentes et conduire à l'observation de structures additionnelles. Elles apparaissent généralement à des énergies de liaison plus élevées que le pic primaire et correspondent au passage d'un état fondamental neutre à un état ionisé excité :

$$E^\circ(\text{état fondamental}) \quad \Pi \quad E^{*+}(\text{état ionisé excité})$$

Parmi les raies additionnelles les plus fréquemment rencontrées, on trouve les structures en multiplet et les raies "shake-up" ou "shake-off" liées aux phénomènes intrinsèques d'état final.

❖ Structures en multiplet

Lorsque le système initial est à couche ouverte, plusieurs états finals existent suite au couplage entre les électrons non appariés de valence et l'électron de coeur non apparié résultant de la photoémission.

Ainsi l'éjection d'un électron du niveau de coeur 3s de Co^{2+} (figure 2a) possédant des électrons "d" non appariés, conduit à deux états finals d'énergie différente selon que le spin de l'électron célibataire de coeur est identique ou de signe opposé aux électrons de valence non appariés (figure 2b).

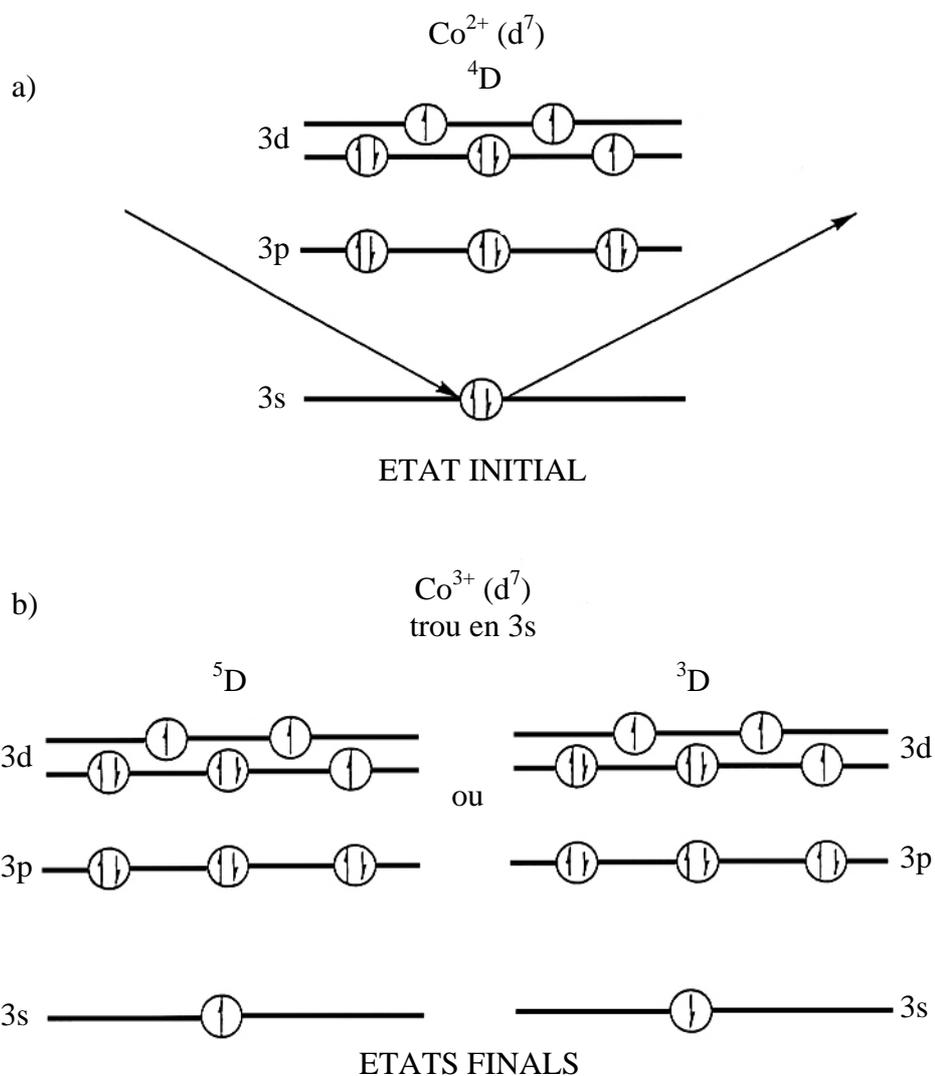


Figure 2 : Schéma de structures en multiplet (ou "multiplet splitting") a) état initial et b) états finals.

❖ Satellites multiélectroniques

Lors du phénomène de photoionisation, des processus à deux électrons ont une certaine probabilité à se produire. Cela se traduit par l'apparition de pics satellites, à côté du pic principal, situés vers les faibles énergies cinétiques. Quand la photoextraction d'un électron de coeur est accompagnée de la promotion d'un électron de valence vers un niveau non occupé, c'est un satellite

"shake-up"; si c'est vers un continuum d'états non liés, il y a double ionisation et on parle de satellite "shake-off". Les transitions shake-up sont généralement considérées comme un transfert de charge métal-ligand; elles sont gouvernées par des règles de sélection monopolaire (transferts de charge entre des orbitales de même symétrie).

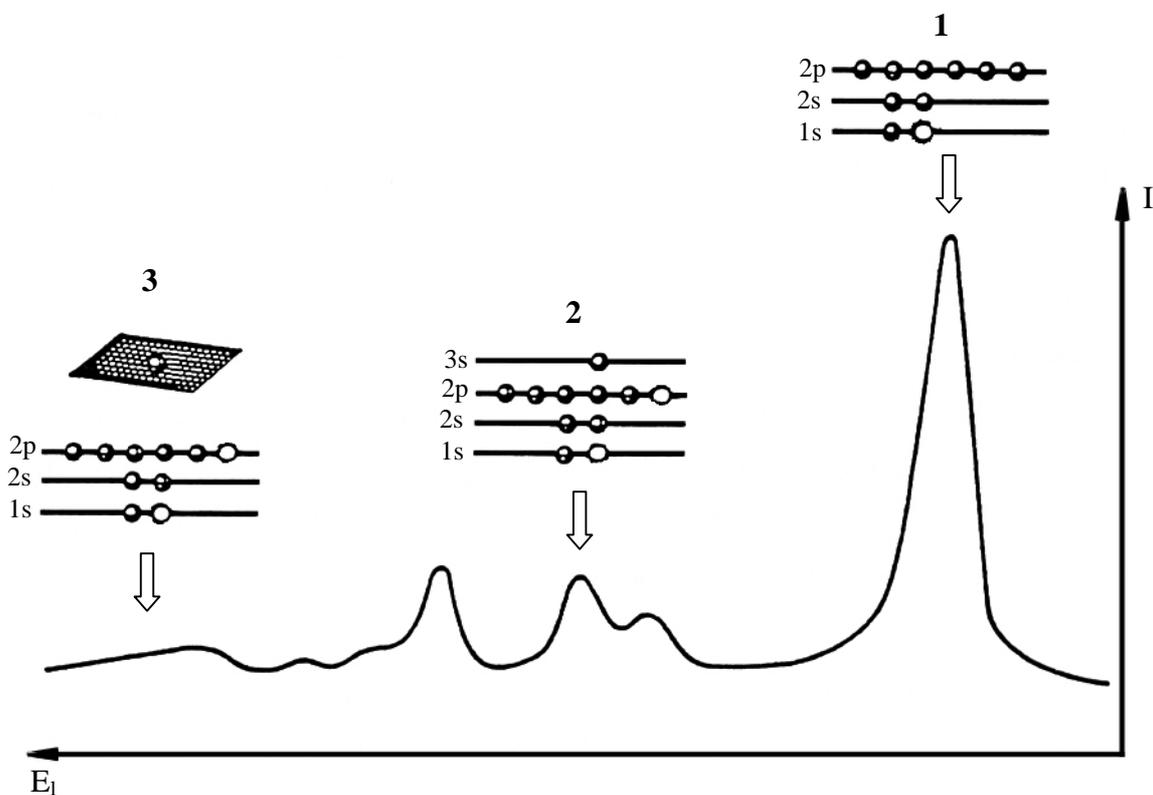


Figure 3 : Mécanisme d'apparition des raies satellites : 1- pic principal, 2- raies satellites shake-up et 3- raies satellites shake-off.

III.5. Intensités

L'étude des intensités des pics de coeur ouvre la possibilité d'analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons. Cette opération nécessite la prise en compte de nombreux facteurs, parmi lesquels on retrouve de nouveau des paramètres intrinsèques du composé étudié et d'autres fixés par le type d'appareillage utilisé.

Parmi les premiers figurent la section efficace σ , qui reflète la probabilité de photoémission. Cette grandeur, caractéristique d'un niveau donné dans un atome donné, a été déterminée théoriquement pour tous les éléments du tableau périodique [6]. L'intensité du signal

photoélectrique dépend également de l'épaisseur de la couche superficielle d'où peuvent s'échapper les électrons. Ce facteur est relié à la notion de libre parcours moyen λ , qui définit la distance moyenne que peut parcourir le photoélectron dans la matière sans subir de choc inélastique. Généralement, on estime que plus de 95% des électrons contribuant aux pics du spectre – par opposition au fond continu – proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ . L'influence du libre parcours moyen sur l'intensité réside dans le fait qu'il dépend de l'énergie cinétique du photoélectron. Cette dépendance, illustrée à la figure 4, montre que dans la gamme d'énergie utilisée en XPS (100-1500 eV), le libre parcours moyen augmente avec l'énergie cinétique [7]. Ceci implique que, pour un même composé, les niveaux de coeur les moins liés (E_{cin} élevée) sont mieux représentés sur le spectre que les niveaux plus profonds.

De même, l'analyse des niveaux de coeur profonds (E_{cin} faible donc λ faible) est plus spécifique de l'extrême surface, alors que les spectres de valence sont relativement plus représentatifs de la masse du composé. Cependant, même dans les cas-limites, la profondeur d'échappement maximale ne dépasse pas 100\AA , ce qui classe la spectroscopie de photoélectrons parmi les techniques de caractérisation de surface.

L'intervention d'un facteur β , qui rend compte du caractère anisotrope de la photoémission et d'un facteur expérimental H dépendant du spectromètre utilisé permet d'exprimer les rapports atomiques N_A/N_B de deux éléments en fonction des intensités de leurs raies I_A et I_B .

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B \cdot \lambda_B \cdot H_B \left[1 + \frac{\beta_B}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]}{I_B \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A \cdot H_A \left[1 + \frac{\beta_A}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]}$$

où θ représente l'angle entre le flux de photons et la direction de l'analyseur.

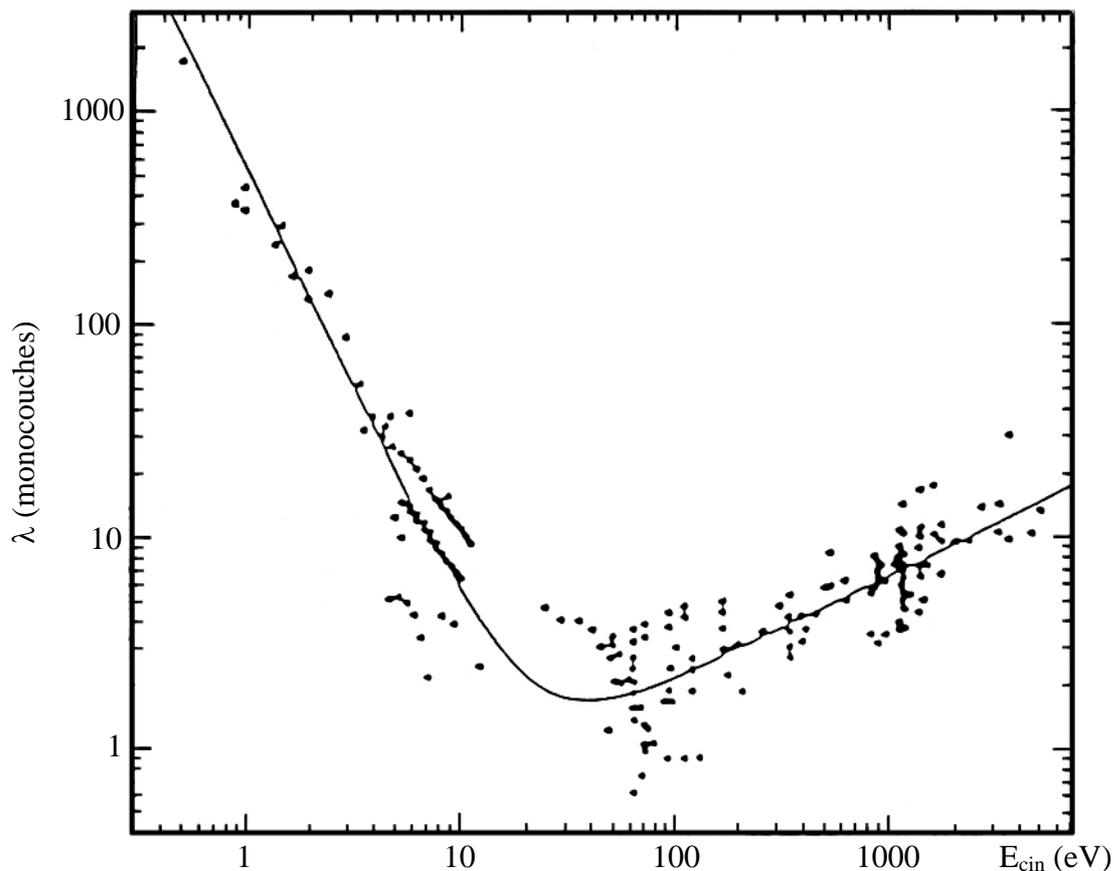


Figure 4 : Variation du libre parcours moyen λ en fonction de l'énergie cinétique.

Pratiquement, l'utilisation de cette formule nécessite la connaissance de la relation entre le libre parcours moyen et l'énergie cinétique, généralement approchée par une fonction ($\lambda = (E_{cin})^n$) ; la valeur de l'exposant n varie selon les auteurs entre 0,5 et 0,75 [8].

Malgré ces approximations, l'utilisation de cette formule s'est révélée très fructueuse. Cependant, lorsque c'est possible, on préfère baser l'analyse quantitative sur les résultats obtenus pour des composés de stœchiométrie connue.

Il convient de noter que dans notre étude, aucune échelle en intensité n'a été préservée lors de la présentation des divers spectres de cœur ou de valence.

IV. Spectres de valence

Le déplacement chimique des niveaux électroniques de coeur n'est que la conséquence de modifications de la structure électronique affectant les électrons de valence, lors de la formation de la liaison chimique. L'analyse des bandes de valence en XPS (énergies de liaison comprises entre 0 et 30 eV environ) permet d'approcher l'allure de la densité des états électroniques occupés du solide examiné.

Généralement, c'est la forme du spectre plus que sa position exacte qui contient les informations les plus intéressantes ; la procédure la plus courante consiste lors de comparaisons (théorie-expérience par exemple) à ajuster les spectres par le premier maximum de la bande de valence.

Deux points méritent d'être signalés :

- les phénomènes de relaxation de même que les effets multiélectroniques d'état final sont moins importants que dans le cas des niveaux de coeur.
- une véritable comparaison des spectres de valence expérimentaux avec les densités d'état théoriques nécessite une modulation par les sections efficaces de photoionisation qui sont variables en fonction de la nature de l'atome et de l'orbitale considérée.

La prise en compte des sections efficaces de photoionisation est le plus souvent effectuée dans le cadre du modèle de Gelius [9]. Cet auteur a montré qu'elles étaient proportionnelles au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde associées aux deux états final (ionisé) et initial (neutre).

Moyennant certaines hypothèses on peut exprimer la section efficace σ_j associée à une orbitale moléculaire en une somme de termes purement atomiques σ_j^A .

$$\sigma_j = \sum_A \sigma_j^A$$

Il est encore possible sur la base du modèle LCAO d'exprimer chaque section efficace atomique en tenant compte des symétries.

$$\sigma_j^A = \sum_s P_{A,s}^j \sigma_{A,s}$$

σ_j^A section efficace de l'atome A dans l'orbitale moléculaire j

$\sigma_{A,s}$ section efficace atomique de l'atome A de symétrie s (s= 1s, 2s,2p,...)

$P_{A,s}^j$ population exprimant la participation de l'orbitale de symétrie s concernant l'atome A dans l'orbitale moléculaire j.

Soit encore :

$$\sigma_j = \sum_{A,s} P_{A,s}^j \sigma_{A,s}$$

De façon parallèle, on peut définir, dans le cas d'un solide, la section efficace en un point k

$$\sigma_j(\vec{k}) = \sum_{A,s} P_{A,s}^j(\vec{k}) \sigma_{A,s}$$

et finalement exprimer le DOS (Density Of States) total sur la base des DOS partiels exprimés par type d'atome A et d'orbitale o ($DOS_{A,o}$) modulés par les sections efficaces de photoionisation variables selon l'atome A et l'orbitale o considérés ($\sigma_{A,o}$) :

$$DOS_{\text{total modulé}} = \sum_{A,o} \sigma_{A,o} \times DOS_{A,o}(E)$$

V. Appareillage – Conditions d'analyse

Les mesures de spectroscopie de photoélectrons ont été effectuées au moyen d'un spectromètre SSI (Surface Science Instruments), couplé à un bâti ultravide Méca 2000 (figure 5a).

L'émission de photoélectrons résulte de l'irradiation de l'échantillon par la raie $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV). La monochromatisation du rayonnement X brut sur un cristal de quartz permet d'éliminer les raies satellites ($\alpha_{3,4}$ et β) et confère au spectromètre une résolution nécessaire à une étude approfondie des structures électroniques.

Le rayonnement X est focalisé de façon satisfaisante puisque l'irradiation de l'échantillon peut être réduite à une tâche de 150 μ m de diamètre. Sur un plan pratique, il existe quatre possibilités de dimension pour la surface analysée (150, 300, 600 et 800 μ m en terme de diamètre associé à des puissances de radiation respectives d'environ 20W, 50W, 100W et 150W). La totalité

Annexe I : La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS ou ESCA)

des spectres présentés dans ce travail ont été enregistrés avec un diamètre de tache de 600 μ m (bon compromis entre résolution et intensité) avec une pression résiduelle dans la chambre d'analyse d'environ $5 \cdot 10^{-8}$ Pa.

Les photoélectrons émis sont dans un premier temps sélectionnés en fonction de leur énergie cinétique dans l'analyseur hémisphérique comportant des grilles retardatrices à son entrée. Les deux faces de cet analyseur sont à des potentiels différents (figure 5b). La différence de potentiel qui reste constante durant la mesure, courbe la trajectoire des photoélectrons qui sont recueillis sur un multidétecteur. La surface de celui-ci détermine la plage de dispersion des photoélectrons, c'est à dire la fenêtre en énergie d'acquisition pour un potentiel des grilles retardatrices constant ; cette fenêtre est fonction de l'énergie cinétique des électrons passant entre les faces de l'analyseur ; elle peut avoir quatre valeurs sur le spectromètre utilisé, associées à quatre valeurs d'énergie (bandes passantes de 24,36 eV ; 50 eV ; 101,22 eV et 152,3 eV). Mais s'il est possible de fixer le potentiel retardateur, de façon à sélectionner les photoélectrons d'énergie cinétique donnée, on peut également le faire varier entre des limites choisies ; la largeur du spectre correspond alors à ces limites, l'acquisition s'effectuant par déplacement de la fenêtre de dispersion sur la plage énergétique d'enregistrement. C'est selon ce dernier mode que nous avons effectué l'acquisition de tous les spectres présentés dans ce travail.

Le multidétecteur se compose de deux éléments principaux suivants :

- une double galette de 128 microcanaux destinée à la multiplication des électrons.
- une anode résistive qui détermine leur nombre et leur point d'impact.

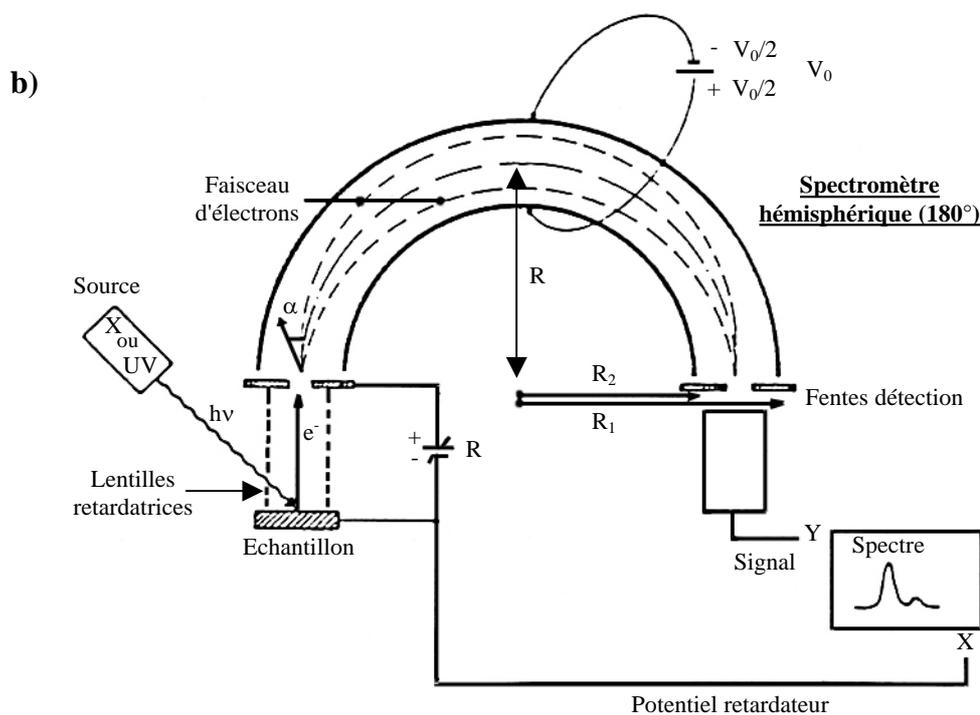
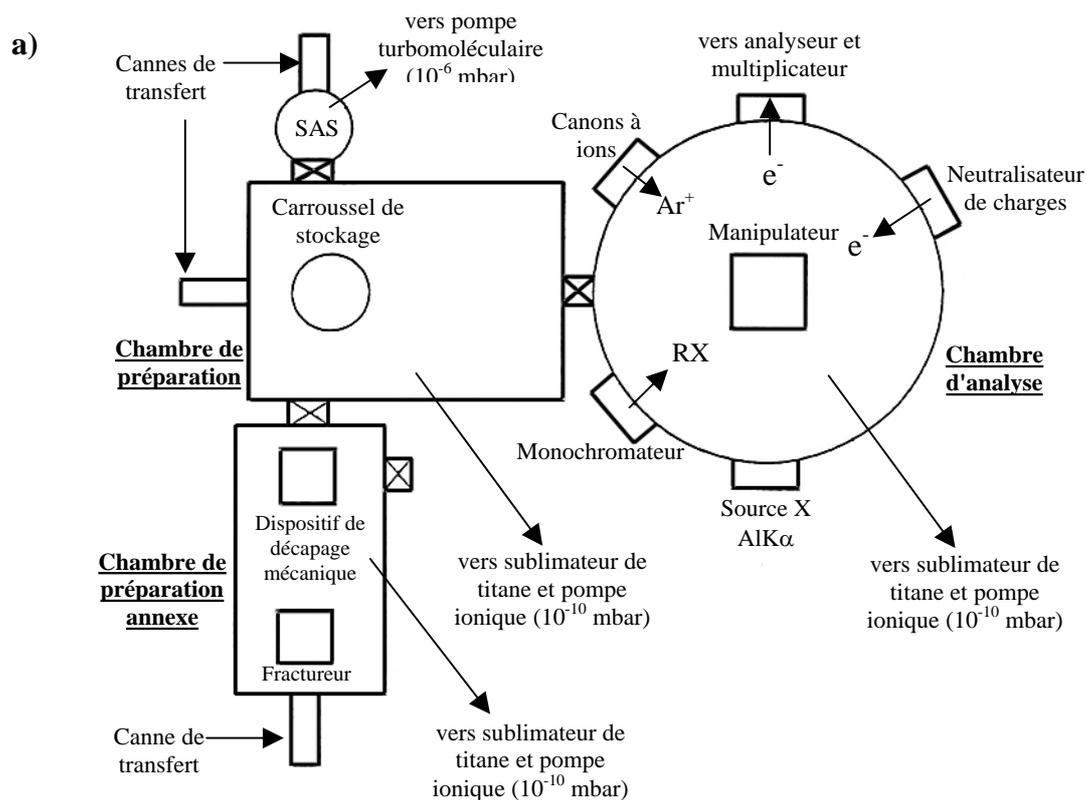


Figure 5 : a) Spectromètre SSI et bâti ultravide Méca 2000 et b) Principe de fonctionnement d'un spectromètre

A côté de ces pièces principales, parmi les accessoires annexes utilisés dans cette étude nous citerons :

- le canon à électrons lents ou "flood gun" : il est utilisé pour "arroser" la surface d'échantillons isolants afin de compenser les charges positives résiduelles consécutives au processus de photoionisation (énergie moyenne utilisée ~5 eV).
- le système de décapage mécanique et le fractureur sous ultra vide ; ils sont placés dans une chambre secondaire et permettent d'intervenir sur les échantillons juste avant l'analyse ; ces systèmes sont utilisés :
 - pour s'affranchir au mieux de la pollution de surface en particulier dans le cas de couches minces hygroscopiques.
 - pour accéder à des informations de volume (examen des échantillons sur la tranche après fracture); les matériaux vitreux se prêtent très bien à la fracture.

Il convient également de signaler l'existence d'une boîte à gants équipée d'un système de régénération puissant et directement reliée au sas d'introduction du spectromètre (taux de O₂ et H₂O de l'ordre de 2 et 7 ppm respectivement).

Le spectromètre a été calibré en utilisant les raies de photoémission de l'or (Au4f_{7/2} :83,9 eV par référence au niveau de Fermi) et du cuivre (Cu2p_{3/2} :932,5 eV) ; pour la raie Au4f_{7/2}, on a observé une largeur à mi-hauteur du pic décomposé de 0,86 eV dans les conditions d'enregistrement (énergie passante de 50 eV).

VI. Traitement numérique des données XPS

VI.1. Désommission des spectres

Le spectre de photoélectrons enregistré sur un ordinateur se présente sous une forme digitalisée et échantillonnée. Il est la résultante d'opérations de convolution schématisée de la façon suivante :

$$\left[\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{d'excitation} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Distribution} \\ \text{des électrons} \\ \text{dans le solide} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Fonction pertes} \\ \text{d'énergie} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{spectromètre} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Spectre} \\ \text{théorique} \end{array} \right]$$

Les méthodes de traitement numérique ont pour but de restituer avec le plus de précision possible la fonction de distribution des électrons dans le solide, qui contient les informations physiques intéressantes.

Différentes procédures peuvent être distinguées :

- opération de lissage
- soustraction du bruit de fond
- convolution ou résolution d'un spectre en plusieurs composantes
- comparaison, addition, soustraction de spectres expérimentaux
- calcul de dérivées

Les programmes de simulation de spectres développés par le groupe « informatique » de « Surface Science Instrument » ont été utilisés.

Afin d'extraire la contribution réelle d'un signal, il faut toujours éliminer les contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastique des électrons dans le solide ; dans ce but, un bruit de fond non linéaire (proportionnel à la surface) a été soustrait dans tous les cas, conformément à la proposition faite initialement par SHIRLEY [10].

Ces opérations ayant été réalisées, l'exploitation finale d'un spectre requiert, lorsqu'il existe plusieurs composantes qui se recouvrent, l'estimation des caractéristiques de chacune d'elles (intensité, énergie...).

La procédure générale consiste au départ :

- à préciser la nature de la fonction décrivant chaque composante ainsi que les paramètres associés (position énergétique, largeur de bande à mi-hauteur dans le cas de doublet, écart entre les composantes du doublet)
- à définir le nombre de composantes
- à effectuer une synthèse de ces pics pour obtenir un spectre recomposé qui sera comparé à la courbe expérimentale.

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussien, dérivé de la fonction du spectre, et à caractère lorentzien venant du processus photoélectronique lui-même (largeur naturelle du niveau associé au

temps de vie de l'état ionisé) ; un mélange 80% de fonction gaussienne, 20% de fonction lorentzienne a été adopté conformément aux tests réalisés au laboratoire. L'ajustement entre le spectre synthétisé et la courbe expérimentale s'effectue par une méthode des moindres carrés.

Le choix au départ de différents paramètres tels la largeur de bande à mi-hauteur, l'écart entre les composantes des doublets..., s'effectue en fonction de valeurs moyennes existant pour chaque type d'atome dans un environnement donné. Par ailleurs, le nombre de composantes peut être guidé par l'allure de la courbe expérimentale, selon le principe simple qui consiste à traduire cette donnée avec le nombre minimum de composantes.

VII. Condition d'analyse pour les échantillons examinés

Pour les différentes couches minces analysées, deux zones sont systématiquement étudiées :

- une zone décapée mécaniquement sous ultra-vide ($P = 10^{-7}$ Pa) pour étudier les mécanismes électrochimiques se produisant au cœur des couches minces.
- une zone non décapée pour des informations sur les phénomènes intervenant en surface au cours du cyclage.

Dans tous les cas, nous avons effectué plusieurs analyses afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures.

Le pic C1s du carbone de contamination fixé à 285 eV a été choisi pour la calibration des spectres. Des contrôles ont été effectués avec le pic de l'élément métallique sans qu'aucun changement significatif n'ait été observé.

Pour les désommutations, nous avons travaillé avec des largeurs de bande à mi-hauteur, des écarts entre les composantes des doublets et des rapports d'intensité déterminés au niveau des composés de référence.

D'après les essais réalisés sur les différents échantillons, on peut estimer l'ordre de grandeur des incertitudes à environ $\pm 3\%$ pour les pourcentages relatifs et $\pm 0,1$ eV pour les énergies de liaison.

Références bibliographiques

- [1] - a) T.E. Madey, C.D. Wagner et A. Joshi, *J. Electron. Spectrosc.* 10 (1977), 359.
b) Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani et S. Nakamura, *J. Electron. Spectrosc.* 14 (1978), 129.
- [2] - R.T. Lewis et M.A. Kelly, *J. Electron. Spectrosc.* 20 (1980), 105.
- [3] - T.L. Barr,
a) "*Practical Surface Analysis*", Chap. 8, Ed. D. Briggs, M.P. Seah, Wiley, New York (1983).
b) *Appl. Surf. Sci.* 15 (1983), 1.
- [4] - a) D.A. Shirley, "*Advances in Chemical Physics*" Vol.23, Wiley, New York (1973).
b) "*Electron Spectroscopy Theory, Techniques and Applications*" Ed. C.R. Brundle and A.D. Baker, Academic Press – Londres Vol. 2 (1978).
- [5] - J. Riga, J.J. Pireaux et J.J. Verbist, *Mol. Phys.* 34 (1977), 131.
- [6] - J.H. Scofield, *J. Electron. Spectrosc.* 8 (1976), 129.
- [7] - T.N. Rhodin et C.F. Brucker, *Solid State Commun.*, 23 (1977), 275.
- [8] - a) J.J. Quin, *Phys. Rev.* 126 (1962), 1453.
b) C.J. Powell, *Surf. Sci.* 44 (1974), 29.
- [9] - U. Gelius, "*Electron Spectroscopy*", Ed. D.A. SHIRLEY, North-Holland, Amsterdam (1972).
- [10] - D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972), 4709.

La méthode FP-LAPW (Full Potential Augmented Wave)

I. Introduction

L'objectif commun des méthodes Hartree Fock (HF) et des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de résoudre l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$ sans introduire de paramètre ajusté sur l'expérience.

Toutefois, alors que les méthodes Hartree Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (ψ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système (ρ). L'un des grands attraits de ces dernières est de ne faire intervenir que la grandeur ρ définie dans l'espace physique R^3 au lieu de faire appel à un espace à $3N$ variables, celui de la fonction d'onde en méthode HF. Les méthodes DFT présentent ainsi un certain nombre d'avantages : elles permettent de s'affranchir du problème à N corps, de réduire souvent les coûts de calcul...

Un autre aspect important des méthodes DFT est la prise en compte directe des effets de corrélation ; cependant, la difficulté majeure réside dans le fait qu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. De nombreux travaux ont été effectués dans cette perspective et le bilan global peut être jugé positif si l'on s'en réfère à l'essor considérable des méthodes DFT ces dernières années.

La méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) utilisée dans ce mémoire se place dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II. Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur l'énoncé par Hohenberg et Kohn [1] de deux théorèmes fondamentaux. Dans un premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale d'un système à N électrons dans son état fondamental était uniquement déterminée par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

L'énergie qui est une fonctionnelle de la densité électronique s'exprime alors :

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{Ne}(\rho) + V_{ee}(\rho)$$

avec $T(\rho)$: énergie cinétique

$V_{Ne}(\rho)$: énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

$V_{ee}(\rho)$: énergie due aux interactions électron-électron.

Soit encore d'après le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

$$E(\rho) = V_{Ne}(\rho) + F_{HK}(\rho)$$

avec $F_{HK}(\rho) = T(\rho) + J(\rho) + E_{XC}(\rho)$

$T(\rho)$: énergie cinétique

$J(\rho)$: énergie coulombienne de répulsion électronique

$E_{XC}(\rho)$: énergie d'échange et de corrélation.

Bien que Hohenberg et Kohn aient montré qu'il existait un procédé de minimisation de $E(\rho)$ analogue au principe variationnel de la méthode Hartree Fock, ils ne précisent pas comment évaluer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}(\rho)$.

II.2. Equations de Kohn et Sham

Les travaux de Kohn et Sham [2], au travers d'une mise en équation permettant le calcul de la densité et donc de l'énergie, ont conduit aux applications de la DFT.

Ces auteurs ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel $V(\vec{r})$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel V_{eff} . Ce potentiel effectif est défini par :

$$V_{\text{eff}} = V(\mathbf{r}) + \frac{\partial J(\rho)}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \rho(\mathbf{r})} = V(\mathbf{r}) + V_{\text{C}}(\rho) + V_{\text{XC}}(\rho)$$

$V(\mathbf{r})$: potentiel d'interaction noyaux-électron

$V_{\text{C}}(\rho)$: potentiel coulombien de répulsion électron-électron

V_{XC} : potentiel d'échange et de corrélation.

D'où N équations monoélectroniques pour un système à N électrons résolues de façon cohérente

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{sommation sur l'ensemble des états occupés})$$

La résolution de ces équations implique de donner une forme analytique à l'énergie d'échange et corrélation. L'une des approximations les plus utilisées est celle de la densité locale (LDA).

II.3. Approximations LDA (Local Density Approximation) et GGA (Generalized Gradient Approximation)

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à traiter un système inhomogène comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constant); par suite l'énergie d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point \mathbf{r} , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie-corrélation par particule ε_{XC}

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \varepsilon_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

En introduisant la polarisation de spin l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des densités électroniques locales ρ^{\uparrow} et ρ^{\downarrow} .

$$E_{XC}^{LSDA} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC} [\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr$$

On parle alors de l'Approximation Locale de Densité de Spin (LSDA) dont il existe plusieurs formes dans la littérature [3,4,5].

Au-delà de l'approximation du gaz d'électrons homogène, l'amélioration qui peut être envisagée consiste à inclure des corrections de gradient ce qui conduit à un terme E_{XC} fonction des densités de spin et de leurs gradients.

$$E_{XC}^{GGA} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int f [\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r), \nabla \rho \uparrow(r), \nabla \rho \downarrow(r)] dr$$

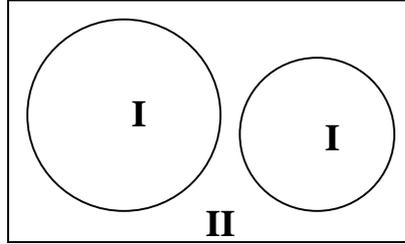
Plusieurs schémas de ce type appelés approximation du gradient généralisé (GGA) existent dans la littérature [5,6].

III. Méthode FP-LAPW

Il existe différentes versions de calculs de structures électroniques par résolution des équations de Kohn-Sham. Parmi les plus simples et les plus rapides du point de vue temps de calcul on peut citer les approches LMTO (linear-muffin-tin-orbital) et ASW (augmented-spherical-wave) pour lesquelles à côté des approximations LDA, une approximation supplémentaire ASA (atomic sphere approximation) est faite, c'est-à-dire qu'à chaque cycle du processus SCF (self consistent field) et autour de chaque centre atomique, l'hypothèse est faite d'un potentiel et d'une densité de charge moyennés sphériquement ; ceci peut conduire à une précision insuffisante pour l'analyse de faibles variations énergétiques comme par exemple lors de l'étude de transitions de phase, de processus de diffusion... En méthode FP-LAPW, par contre, aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. Cette méthode correspond à un procédé qui permet la résolution des équations de Kohn-Sham pour accéder à la densité, à l'énergie de l'état fondamental et aux valeurs propres (bandes d'énergie) d'un système pluriélectronique (le cristal) en introduisant un jeu de fonctions de base adaptées au problème. Plusieurs ouvrages présentent le formalisme LAPW et les méthodes de programmation associées [7,8,9,10].

III.1. Fonctions de base et potentiel

Dans le cas d'un cristal la cellule unité est partitionné en sphères atomiques non recouvrantes I (centrées sur les atomes) et en une région intersphère II. Dans chaque région des bases différentes sont utilisées.



Région I : à l'intérieur de chaque sphère atomique t de rayon R_t une combinaison de produits de fonctions radiales et d'harmoniques sphériques $Y_{\ell m}(r)$ est utilisée

$$\phi_{k_n} = \sum_{\ell m} [A_{\ell m} u_{\ell}(r, E_1) + B_{\ell m} \dot{u}_{\ell}(r, E_1)] Y_{\ell m}(\hat{r})$$

où $u_{\ell}(r, E_1)$ est (à l'origine) la solution régulière de l'équation de Schrödinger radiale pour l'énergie E_1 (choisie normalement au centre de la bande correspondante) et la partie sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère t ; $\dot{u}_{\ell}(r, E_1)$ est la dérivée par rapport à l'énergie de u_{ℓ} pour la même énergie E_1 . Les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ sont fonction de k_n ; ils sont déterminés par ajustement de cette fonction de base et de la fonction de base correspondante dans la région intersphère.

u_{ℓ} et \dot{u}_{ℓ} sont obtenues par intégration numérique de l'équation de Schrödinger radiale sur une grille à l'intérieur de la sphère.

Région II : dans la région de l'intersphère un développement en ondes planes est utilisé

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i k_n r}$$

avec $k_n = k + K_n$; k et K_n correspondent au vecteur d'onde de la première zone de Brillouin et aux vecteurs de l'espace réciproque, Ω étant le volume de la cellule unité.

Annexe II : La méthode FP-LAPW (Full Potential Augmented Wave)

Les fonctions combinées (régions I et II) forment une base pour développer les orbitales cristallines (états de Bloch) et résoudre les équations de Kohn et Sham avec détermination des c_n par la méthode variationnelle

$$\psi_k = \sum_n c_n \phi_{k_n}$$

Il convient de noter que la base des fonctions d'onde peut être étendue à volonté pour permettre un calcul plus précis de la densité électronique. A l'intérieur des sphères atomiques, les fonctions de base sont construites à partir des solutions radiales de l'équation de Schrödinger, mais au lieu d'utiliser des valeurs de ℓ (moment orbitalaire) comprises entre 0 et 3 (orbitales s, p, d et f), on peut introduire des valeurs de ℓ_{\max} jusqu'à 10 ou 12 ; dans la région intersphère décrite à l'aide d'ondes planes, le nombre d'ondes planes peut être augmenté jusqu'à l'obtention de la convergence.

Cette convergence de la base est contrôlée par un paramètre de "coupure" $R_{\text{mt}} K_{\max} = 6 - 9$ où R_{mt} est le rayon de la plus petite sphère atomique dans la cellule unité et K_{\max} est la dimension du plus grand vecteur K dans l'équation ci-dessus.

Tous les états de cœur profonds sont calculés par résolution d'une équation de Dirac atomique dans un schéma DFT (avec le potentiel de l'itération courante).

L'approximation "muffin-tin" dans sa version d'origine (découpage en sphères atomiques et intersphère avec un potentiel moyenné sphériquement autour de chaque centre atomique) a été largement utilisée dans les années 70 avec des résultats souvent satisfaisants pour des systèmes de haute coordination (métaux). Cependant, pour des solides à caractère plus covalent ou des structures en couches, des désaccords plus importants avec l'expérimental ont été constatés. La méthode FP-LAPW permet, a priori, un traitement plus satisfaisant.

En effet, en FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en séries d'harmoniques (à l'intérieur de chaque sphère (a)) et en séries de Fourier (dans la région intersphère (b)).

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} V_{\ell m}(\mathbf{r}) Y_{\ell m}(\mathbf{r}) & \text{(a)} \\ \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & \text{(b)} \end{cases}$$

Ainsi, aucune approximation de forme n'est faite au niveau du potentiel en FP-LAPW.

III.2. Principales étapes d'un calcul

La base étant définie, quatre étapes de calcul sont nécessaires.

1- Détermination de l'énergie $E(k)$ des bandes (valeurs propres) pour un ensemble de points k et des fonctions d'onde associées $\psi_k = \sum_n c_n \phi_{k_n}$ par résolution d'un déterminant séculaire issu de l'équation de Kohn Sham ; les coefficients $c_n(k)$ définissant les vecteurs propres.

2- Obtention de la densité électronique en tout point \vec{r} de l'espace après intégration du produit $\langle \psi_k | \psi_k \rangle$ sur tous les points k de la zone de Brillouin et sur toutes les bandes peuplées.

3- Calcul du terme coulombien du potentiel utilisé dans l'équation de Kohn Sham en résolvant l'équation de Poisson à partir de la densité électronique $\rho(\vec{r})$

$$\nabla^2 J(\vec{r}) = 4\pi \rho(\vec{r})$$

4- Réalisation de l'autocohérence par "mélange" de la densité électronique de départ (utilisée pour établir l'équation de Kohn Sham de l'étape 1) à celle issue du calcul de l'étape 2. L'initiation du calcul s'effectue en injectant dans l'équation de Poisson une densité électronique raisonnable (superposition des densités électroniques des atomes isolés). L'autocohérence est jugée atteinte lorsque les densités électroniques de départ et d'arrivée sont identiques au critère de convergence près.

Une fois l'autocohérence atteinte il est possible de calculer des propriétés du solide telles que la densité d'états totale (DOS), les densités d'états partielles ou projetées (par type d'atome et d'orbitale), les cartes de densités électroniques.

IV. Conditions de calculs

Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du code WIEN97 développé par Blaha et coll. [11]. Nous avons travaillé dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) développées par Perdew, Burke et Ernzerhof [6].

Annexe II : La méthode FP-LAPW (Full Potential Augmented Wave)

Pour les rayons des sphères atomiques, les valeurs suivantes ont été adoptées $r_V=r_O=1,4 \text{ \AA}$ et $r_{Li}=2,0 \text{ \AA}$. Le moment orbital ℓ_{\max} a été choisi égal à 10. Les fonctions d'ondes ont été développées sur une grille de 2000 vecteurs \vec{k} pour les structures V_2O_5 , VO_2 , $\delta\text{-Li}_1V_2O_5$, $\gamma\text{-Li}_1V_2O_5$, $\zeta\text{-Li}_2V_2O_5$ et 500 vecteurs \vec{k} pour la structure de la phase $\omega\text{-Li}_3V_2O_5$ dont 240, 135, 273, 325, 240 et 109 vecteurs situés sur des sites de haute symétrie de la première zone de Brillouin respectivement.

La convergence est considérée comme atteinte lorsque l'énergie totale et la charge totale sont stables à, respectivement, $10^{-5} \text{ eV / cellule}$ et $10^{-4} e^- / \text{atome}$ près, entre deux itérations successives.

Les densités d'états peuvent être calculées en utilisant la méthode du tétraèdre modifié de Blöchl et Coll [12].

Le groupes d'espace et les coordonnées des atomes dans les structures V_2O_5 , VO_2 et $Li_xV_2O_5$ sont les suivants :

- V_2O_5

Groupe d'espace : $Pmmn$

Paramètres de maille : $a = 11,512 \text{ \AA}$, $b = 3,564 \text{ \AA}$, $c = 4,368 \text{ \AA}$

Positions atomiques :

	x	y	z
V	0,1011	0,25	0,8917
O1	0,1043	0,25	0,531
O2	-0,0689	0,25	0,003
O3	0,25	0,25	0,001

- VO_2

Groupe d'espace : $P4_2/mnm$

Paramètres de maille : $a = 4,5546 \text{ \AA}$, $b = 4,5546 \text{ \AA}$, $c = 2,8514 \text{ \AA}$

Positions atomiques :

	x	y	z
V	0,0	0,0	0,0
O	0,3	0,3	0,0

Annexe II : La méthode FP-LAPW (Full Potential Augmented Wave)

- δ -Li₁V₂O₅

Groupe d'espace : Cmc_m

Paramètres de maille : $a = 3,6047 \text{ \AA}$, $b = 9,9157 \text{ \AA}$, $c = 11,2479 \text{ \AA}$

Positions atomiques :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
V1	0,0	0,2057	0,3987
O1	0,0	0,0471	0,3728
O2	0,0	0,2449	0,5745
O3	0,0	0,2808	0,25
Li1	0,5	0,3992	0,25

- γ -Li₁V₂O₅

Groupe d'espace : Pnma

Paramètres de maille : $a = 9,702 \text{ \AA}$, $b = 3,607 \text{ \AA}$, $c = 10,664 \text{ \AA}$

Positions atomiques :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
V1	0,3778	0,00	0,4980
V2	0,0658	0,00	0,5977
O1	0,235	0,00	0,635
O2	0,462	0,00	0,782
O3	0,292	0,00	0,365
O4	0,573	0,00	0,431
O5	0,430	0,00	0,012
Li	0,183	0,00	0,216

- ζ -Li₂V₂O₅

Groupe d'espace : *Pnma*

Paramètres de maille : $a = 9,897 \text{ \AA}$, $b = 3,725 \text{ \AA}$, $c = 10,478 \text{ \AA}$

Positions atomiques :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
V1	0,1263	0,75	0,0161
V2	0,9405	0,75	0,3996
O1	0,2606	0,75	0,1409
O2	0,0181	0,75	0,2538
O3	0,2201	0,75	0,8777
O4	0,0732	0,25	0,0304
O5	0,4426	0,25	0,0492
Li1	0,1382	0,25	0,2295
Li2	0,1753	0,25	0,8250

- ω -Li₃V₂O₅

Groupe d'espace : *A112/m*

Paramètres de maille : $a = 9,213 \text{ \AA}$, $b = 9,133 \text{ \AA}$, $c = 3,950 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$

Positions atomiques :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
V1	0,7009	0,1139	0,00
V2	0,00	0,00	0,00
V3	0,50	0,00	0,50
O1	0,00	0,00	0,50
O2	0,8957	0,1902	0,00
O3	0,3025	0,3925	0,00
O4	0,8062	0,9205	0,00
O5	0,6022	0,3049	0,00
O6	0,50	0,00	0,00
Li1	0,8072	0,3990	0,00
Li2	0,3869	0,1948	0,00
Li3	0,0923	0,2950	0,00

Références bibliographiques

- [1] - P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [2] - W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [3] - L. Hedin et B.I. lundqvist, *J. Phys. C : Sol. St. Phys.* 4 (1971) 2064.
- [4] - V.L. Moruzzi, J.F. Janak et A.R. Williams, "*Calculated Properties of Metals*" (Pergamon, N.Y.) (1978).
- [5] - J.P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [6] - J.P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [7] - P. Blaha, K. Schwarz et P. Herzig, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1192.
- [8] - L.F. Mattheiss et D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 823.
- [9] - K. Schwarz et P. Blaha, *Lecture Notes in Chemistry* 67 (1996) 139.
- [10] - D. Singh "Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method" Kluwer Academic (1994).
- [11] - P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, Vienna University of technology, Vienna, 1997, improved and updated Unix version of the original copyrighted Wien-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.*; 59 (1990) 399.
- [12] - P. Blöchl, O. Jepsen et O.K. Anderson, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.

La Pulvérisation cathodique

I. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. Elle permet le dépôt de tous types de matériaux, simple ou composés, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrat qui acceptent une mise sous vide (figure 1). Par bombardement d'ions issus du gaz de décharge, la pulvérisation cathodique permet d'éjecter des particules (atomes, ions ou molécules) de la surface d'un matériau appelé cible dans toutes les directions de l'espace, et vont pour une partie d'entre elles aller se déposer sur le substrat placé en vis-à-vis. Il existe deux procédés différents : la pulvérisation cathodique à diode continue (DC) et la pulvérisation radiofréquence (RF).

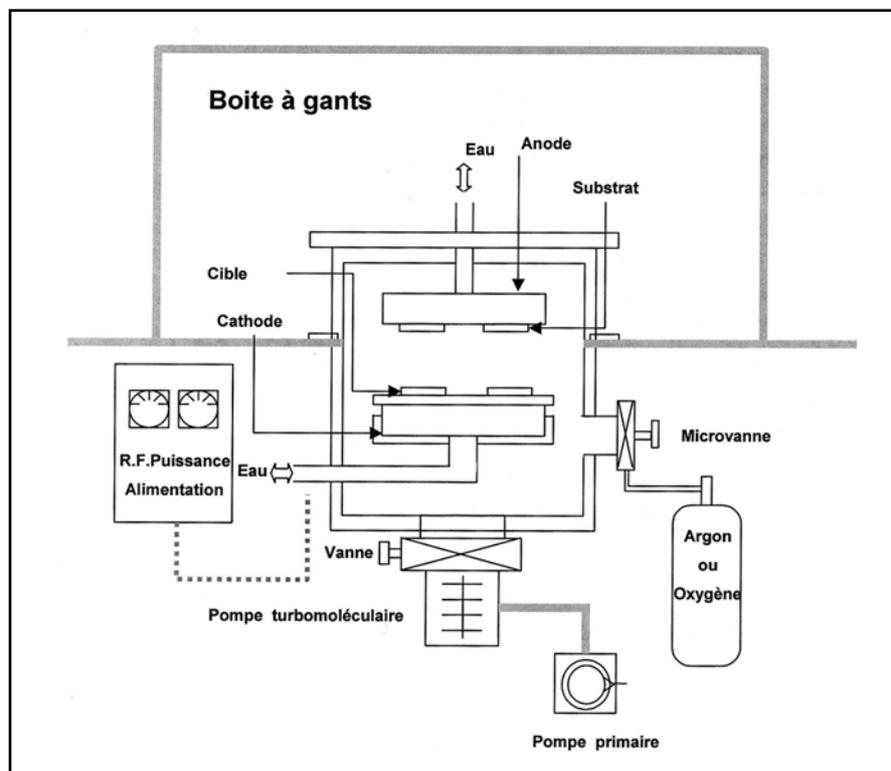


Figure 1 : Représentation schématique d'un appareil de pulvérisation cathodique

I.1. La pulvérisation à diode continue

Dans une enceinte sous vide partiel, la matière est éjectée à partir d'une cible grâce à un flux de particules énergétiques provenant d'un gaz de décharge. La cible est fixée sur une

Annexe III : La Pulvérisation cathodique

électrode (cathode), refroidie par une circulation d'eau et portée à une tension négative. Une deuxième électrode (anode) est placée à l'opposé de la cathode, à quelques centimètres. L'application d'une différence de potentiel continue entre les deux électrodes, provoque l'ionisation du gaz de décharge (en générale de l'argon en raison de son inertie chimique, sa faible énergie d'ionisation et son faible coût) dans des conditions de pression favorable, créant ainsi le plasma qui contient des électrons attirés par l'anode et des ions positifs (Ar^+) attirés par la cible. Si l'énergie des ions est suffisante, ces derniers vont éjecter avec une certaine énergie cinétique des particules qui vont subir plusieurs chocs avec les ions Ar^+ avant de se déposer sur le substrat placés en vis-à-vis.

I.2. La pulvérisation cathodique radiofréquence

Lors de la pulvérisation à diode continue, si la cible est isolante, les électrons provenant du système extérieur ne pourront pas neutraliser les ions Ar^+ accumulés sur la cible. Cette dernière va se polariser positivement, et le plasma va alors disparaître. Dans ce cas, l'utilisation d'un courant alternatif permet d'alterner la polarité de la cible ; une fréquence de 13,56 MHz est utilisée. La pulvérisation radiofréquence permet ainsi d'utiliser des cibles isolantes ou de faible conductivité.

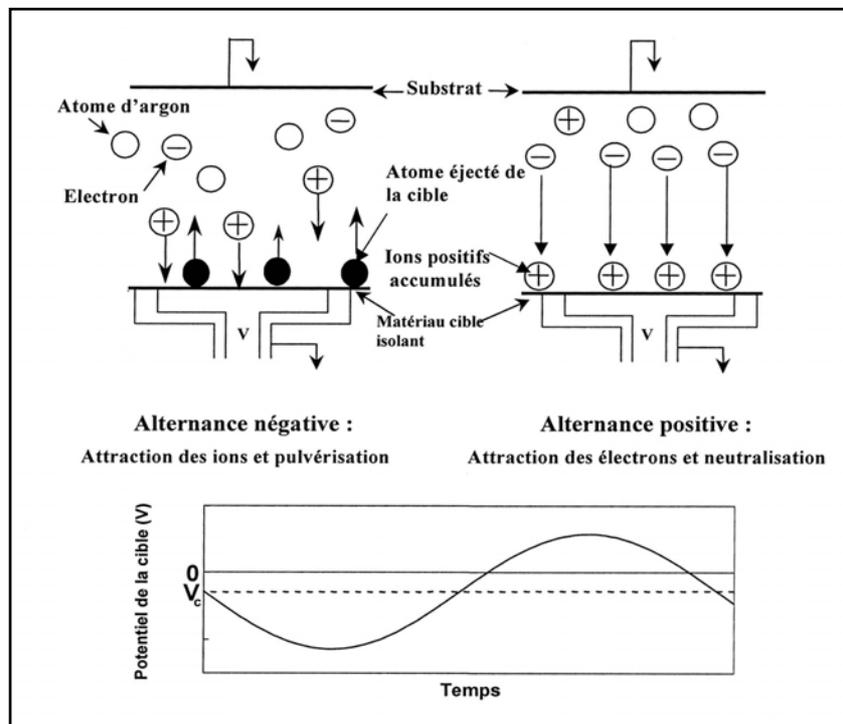


Figure 2 : Principe de la pulvérisation radio-fréquence

I.3. La pulvérisation cathodique à cible magnétron

Un champ magnétique est appliqué parallèlement à la surface de la cible et perpendiculairement au champ électrique ce qui constitue un piège à électrons. En effet, ces derniers décrivent alors des trajectoires cycloïdales au voisinage de la surface de la cible. Ce confinement des électrons près de la cible permet d'augmenter le nombre de collisions ionisantes et donc les densités de courant ionique. Dans ces conditions, un plasma intense est obtenu avec une densité de courant ionique supérieure à celle d'un plasma produit par un système diode dc conventionnel ou radiofréquence. Il est ainsi possible d'avoir des vitesses de pulvérisation très élevées à des pressions assez basses.

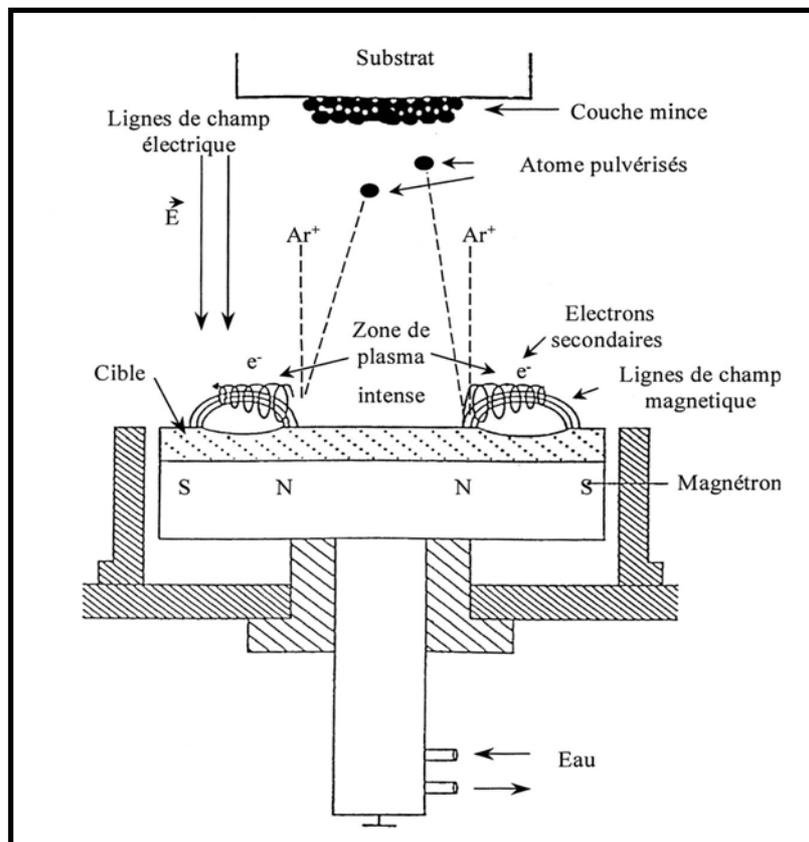


Figure 3 : Principe de la pulvérisation radio-fréquence à cathode magnétron

I.4. La pulvérisation réactive

Le procédé par pulvérisation réactive consiste à introduire délibérément dans l'enceinte un gaz chimiquement actif : de l'oxygène pour déposer des oxydes, de l'hydrogène pour déposer des hydrures... Cette technique peut être utilisée :

- Pour préparer des couches minces ayant une composition différente de celle de la cible (par exemple : obtenir de couche mince d'oxysulfure de titane en introduisant une pression partielle d'oxygène à partir d'une cible constituée de sulfure de titane)
- Pour maintenir la composition des couches minces proche de celle de la cible. En effet, dans le cas où, par exemple, l'un des éléments constituant la cible est volatil, il peut être entraîné lors du pompage et la recombinaison des atomes éjectés sur le substrat ne redonne pas le matériau de départ.

La pulvérisation peut être effectuée dans le gaz actif à l'état pur ou en introduisant un certain pourcentage de ce dernier dans l'argon.

I.5. Co-pulvérisation cathodique

La co-pulvérisation cathodique est une technique de dépôt qui consiste à pulvériser simultanément, dans une seule enceinte, à partir de deux cibles différentes. Elle présente l'avantage d'obtenir une large gamme de composition. Ainsi, il est possible de contrôler la teneur en éléments dopant dans les couches déposées simplement en variant le rapport des puissances appliquées aux deux cibles.

RESUME :

Le développement récent et spectaculaire du marché des appareils portables (téléphones mobiles, micro-ordinateurs, caméras vidéo...) a provoqué une intensification de la recherche dans le domaine des accumulateurs.

Dans ce contexte, les microbatteries au lithium ont suscité de nombreux travaux axés sur la recherche de nouveaux matériaux d'électrode et de modes de conditionnement spécifiques. C'est dans ce cadre général que s'inscrit ce travail de thèse, axé sur l'étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) de couches minces à base de V_2O_5 , élaborées par pulvérisation cathodique radio-fréquence et utilisables comme électrode positive dans des microaccumulateurs au lithium.

Selon les conditions d'élaboration, des caractéristiques électroniques différenciées (ions V^{5+} ou coexistence d'ions V^{5+} et V^{4+}) ont été observées. L'étude des couches minces cyclées a révélé la présence inhabituelle de trois degrés d'oxydation en fin de décharge (V^{5+} , V^{4+} et V^{3+}). Des observations similaires ont été faites pour le matériau massif et une approche quantique a permis de proposer une première interprétation. En fin de charge, une plus ou moins grande réversibilité du processus redox a été observée selon la nature des couches minces.

Par ailleurs, l'étude des couches interfaciales électrode/électrolyte a permis l'obtention d'un certain nombre de données originales.

Ces données ont été corrélées aux comportements électrochimiques différenciés des couches minces.

Ce travail a été étendu à l'analyse de l'influence du dopage, avec une première étude sur des couches minces de V_2O_5 dopées à l'argent.

MOTS CLES :

XPS, Couches minces, Microbatteries au lithium, Oxydes de vanadium, Interface électrode/électrolyte, calculs ab-initio (FP-LAPW).

ABSTRACT :

The recent development of portable electronic equipments, such as mobile phones, microcomputers, video cameras ... has caused a strong research in the field of batteries and accumulators. As a consequence, the lithium microbatteries have been focused upon in the search for new electrode materials and their specific modes of conditioning.

It is within this general framework that the work of thesis is presented. It is centred on the study, by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), of V_2O_5 thin films, prepared by radio frequency magnetron sputtering and used as positive electrodes in lithium microbatteries.

Depending on the elaboration conditions, different electronic characteristics (V^{5+} ions or coexistence of ions V^{5+} and V^{4+}) were observed. The study of the cycled thin films showed the presence of three oxidation states at the end of the discharge (V^{5+} , V^{4+} and V^{3+}). Similar observations were made for bulk materials. A quantum approach made it possible to propose a first interpretation. At the end of the charge, we observe a better or poorer reversibility of the redox process depending on the nature of the thin films.

In addition, the study of the electrode/electrolyte interfacial layers obtained original results.

These data were correlated with the different electrochemical behaviours of the thin films. This work was extended to the analysis of the influence of doping, with a first study on V_2O_5 thin films doped with silver.

KEY WORDS :

XPS, Thin films, Lithium microbatteries, Vanadium oxides, Interface electrode/electrolyte, ab-initio calculation (FP-LAPW).