



République Populaire Démocratique Algérienne  
Université SAAD DAHLAB, BLIDA 1  
Faculté de Technologie  
Département des Énergies Renouvelables



Mémoire  
MASTER ACADEMIQUE  
Domaine  
Sciences et technologies  
Filière  
Énergies renouvelables  
Spécialité  
Conversion Photovoltaïque

Thème

# **Elaboration et Caractérisation de couche mince à base de Silicium comme Anode dans les batteries aux Lithium**

Réalisé et Présenté par :

- BOUCHAABA ZAKARIA
- BEN MERIEM KHIREDINE

Soutenu publiquement le 29 septembre 2022, devant le jury composé de :

Mme -L. BOUCHAMA,	Professeur, à USDB	Présidente
Mme -H. MAAZOUZ,	Professeur, à USDB	Examinatrice
Mme -A. BEDIA,	Professeur, à USDB	Examinatrice
Mr-A. Cheriet,	Chargé de recherche, à CRTSE	Encadreur
Mr-.M. Abdelhadi,	Professeur, à USDB	Co-Encadreur

Année universitaire : 2021/2022

# *Remerciement*

*On remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, le  
courage  
et la volonté pour élaborer ce travail.*

*Nous tenons à remercier vivement en premier lieu, notre promoteur  
**Mr. CHERIET ABDELHAK ET Mr. MOHAMED ABDELHADI**  
pour son aide et ses conseils.*

*Et nous n'oublions certainement pas nos parents et nos amis.*

*Enfin, à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour*

*la réalisation de*

*Ce projet de fin d'étude.*

*Merci*

# Dédicace

Merci ALLAH de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, à la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ;

MAMAN que j'adore.

A mon PERE, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir qui a veillé à m'encourager, à me donner l'aide.

A mes sœurs, mes belles fleurs que j'aime si fort.

A Mes frères,

A toute la famille

A ma grande mère, mon oncle

À mes amis et mes collègues

Veillez trouver tous dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère

« B.Zakaria »

# Dédicace

Merci ALLAH de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, à la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ;

MAMAN que j'adore.

A mon père, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir qui a veillé à m'encourager, à me donner l'aide.

A mes sœurs, mes belles fleurs que j'aime si fort.

A toute la famille

À mes amis et mes collègues

Veillez trouver tous dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère

« B.khiereddine »

# Résumé

تعتبر دراسة المعلمات الكهروكيميائية لإدخال الليثيوم في طبقات السيليكون الرقيقة ذات أهمية كبيرة لتطوير المراكم الكهروكيميائية. تستخدم هذه الأنظمة لتخزين الطاقة الكهربائية بشكل عكسي في شكل كيميائي، من خلال التفاعلات الكهروكيميائية. هذا النوع من البطاريات القائمة على نظام كهروكيميائي قابل لإعادة الشحن بدلا من البطارية. تم تنفيذ هذا العمل في مختبر مركز أبحاث أشباه الموصلات للطاقة (سي آر تي إس إي) وهي مكرسة لدراسة السيليكون الرقيق الذي أعده "الرش المستمر للبلازما بمساعدة مغنطرون"، سمحت لنا الدراسة باختيار أفضل طبقة كقطب سالب من وجهة نظر سعة التخزين وعمر الخدمة، أخيرا، تم تنفيذ دورات مختلفة من الإدراج/اللاإدراج على الليثيوم المعدني للوصول إلى نتائج تسمح لنا بتحسين الدورات وبالتالي إنتاج مراكم ذات أداء جيد.

### الكلمات المفتاحية :

المعلمات الكهروكيميائية، السيليكون، الطاقة، البطاريات، الرش، الليثيوم، الدورات

### Résumé

*L'étude des paramètres électrochimique de l'insertion de lithium dans les couches minces de silicium présente un grand intérêt pour le développement des accumulateurs électrochimiques ces systèmes Servent a stocker réversiblement de l'énergie électrique sous forme chimique , à travers des réactions électrochimiques. Ce type d'accumulateur basé sur un système électrochimique est rechargeable par opposition à unepile. ce travail est réalisé au laboratoire de Centre de Recherche en Semi Conducteur pour L'énergétique(C.R.T.S.E).il est consacré à l'étude du silicium en couches minces préparé par "pulvérisation plasma en continu assistée d'un magnétron " , l'étude nous a permis de sélectionner la meilleure couche comme électrode négative de points de vue capacité de stockage et durée de vie , enfin des tests de cyclage : insertion/désinsertion du lithium métallique a été réalisé Pour arriver à des résultats qui nous permettent d'optimiser le cyclage et produire ainsi des accumulateurs de bonnes performances.*

### Mots clés :

*Paramètres électrochimique, silicium, énergie, accumulateurs, pulvérisation, lithium, cyclage .*

### Abstract

*The study of the electrochemical parameters of the insertion of lithium into thin silicon layers is of great interest for the development of electrochemical accumulators. These systems are used to store electrical energy reversibly in chemical form, through electrochemical reactions. This type of accumulator based on an electrochemical system is rechargeable as opposed to a battery. this work is carried out at the laboratory of the Semiconductor Research Center for Energy (C.R.T.S.E).it is devoted to the study of thin-film prepared by "continuous plasma spraying assisted by a magnetron", the study allowed us to select the best layer as a negative electrode from the points of view of storage capacity and service life , finally, cycling tests : insertion / désinsertion of metallic lithium was carried out To arrive at results that allow us to optimize cycling and thus produce accumulators of good performance.*

### Key words:

*Electrochemical parameter, silicon, energy, batteries, spraying, lithium, cycling.*

# **SOMMAIRE**

<i>Chapitre I : Généralités &amp; Bibliographie sur les accumulateurs lithium-ion</i>	<i>page</i>
<i>I.1 Les accumulateurs électrochimiques</i> .....	<i>1</i>
<i>I.1.1 Historique</i> .....	<i>1</i>
<i>I.1.2 Principe de fonctionnement</i> .....	<i>2</i>
<i>I.1.3 Grandeurs caractéristiques</i> .....	<i>3</i>
<i>I.2 Les batteries lithium-ion</i> .....	<i>5</i>
<i>I.2.1 Intérêts du lithium</i> .....	<i>5</i>
<i>I.2.2 Principe de fonctionnement</i> .....	<i>6</i>
<i>I.2.3 Matériaux d'électrode</i> .....	<i>7</i>
<i>I.2.3.1 Electrode positive</i> .....	<i>7</i>
<i>I.2.3.2 Séparateur</i> .....	<i>8</i>
<i>I.2.3.3 Electrode négative</i> .....	<i>8</i>
<i>I.2.4 Electrolyte</i> .....	<i>11</i>
<i>I.3 Les électrodes de silicium ...</i> .....	<i>13</i>
<i>I.3.1 Avantages et inconvénients du silicium</i> .....	<i>13</i>
<i>I.3.2 Compréhension des mécanismes de lithiation et de délithiation</i> .....	<i>14</i>
<i>I.3.2.1 La lithiation du silicium</i> .....	<i>14</i>
<i>I.3.2.1.1 Première lithiation/délithiation du silicium</i> .....	<i>14</i>
<i>I.3.2.1.2 Seconde lithiation/délithiation du silicium amorphe</i> .....	<i>17</i>
<i>I.3.3 La formation de la (SEI) sur les anodes de Si</i> .....	<i>17</i>
 <i>Conclusion</i>	



## *Chapitre II : Elaboration et caractérisation de l'anode en couches minces*

<i>II.1 Méthodes de dépôt.....</i>	<i>25</i>
<i>II.1.1 Rappels sur les méthodes de dépôt.....</i>	<i>25</i>
<i>II.1.1.1 Décomposition chimique d'un gaz .....</i>	<i>25</i>
<i>II.1.1.2 Les méthodes PVD (dépôt physiques en phase vapeur).....</i>	<i>26</i>
<i>II.1.1.2.1 Evaporation sous vide.....</i>	<i>26</i>
<i>II.1.1.2.2 La pulvérisation cathodique.....</i>	<i>26</i>
<i>II.1.1.2.3 Pulvérisations en mode magnétron.....</i>	<i>28</i>
<i>II.2 Elaboration des échantillons .....</i>	<i>29</i>
<i>II.2 .1 GROUPE DE Dépôt.....</i>	<i>29</i>
<i>II.2 .1.1 Les bouteilles de gaz.....</i>	<i>29</i>
<i>II.2 .1.2 Groupe de pompage.....</i>	<i>29</i>
<i>II.2 .1.3 Générateur de tension.....</i>	<i>30</i>
<i>II.2 .1.4 Cible de pulvérisation et porte-substrat.....</i>	<i>30</i>
<i>II.2 .2 Le dépôt.....</i>	<i>30</i>
<i>II.2 .2.1 Type et préparation des substrats .....</i>	<i>30</i>
<i>II.2 .2.1.1 Type des substrats.....</i>	<i>30</i>
<i>II.2 .2.1.2 préparation des substrats.....</i>	<i>30</i>
<i>II.2 .2.2 procédure de dépôt.....</i>	<i>31</i>
<i>II.3 Techniques de caractérisation et d'analyses.....</i>	<i>32</i>
<i>II.3.1 Spectrophotométrie ultraviolet-visible... ..</i>	<i>32</i>
<i>II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ( FTIR ).....</i>	<i>37</i>

II.3.3 Microscopie électronique à balayage MEB .....	39
II.4 Résultats et discussions.....	41
II.4.1 Caractérisation optique des échantillons .....	42
II.4.1.1 Caractérisation et analyse par spectroscopie uv-visible.....	42
II.4.1.2 Caractérisation et analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ( FTIR ).....	44

*Conclusion*

### *Chapitre III : Application à l'insertion du lithium*

III.1 Caractérisation électrochimique.....	48
III.1.1 Cyclage galvanostatic .....	48
III.1.2 Méthode de calcul du courant.....	49
III.2 Procédé expérimental .....	50
III.2.1 Electrode négative .....	51
III.2.2 Electrode positive... ..	51
III.2.3 Electrolyte .....	51
III.2.4 Étapes de l'assemblage de la cellule d'insertion .....	52
III.3 Méthode électrochimique d'insertion.....	53
III.4 Caractérisation morphologique de la surface de l'électrode négative... ..	56

*Conclusion*

*Conclusion générale*

# **LISTES DES TABLEAUX**

*Chapitre I : Généralités & Bibliographie sur les accumulateurs lithium-ion*

*Tableau (I.1) : Comparaison des métaux des batteries ..... 5*

*Tableau (I.2) : Comparaison des batteries rechargeables ..... 5*

*Tableau (I.3) : Matériaux d'anode les plus couramment utilisés pour les batteries lithium-ion..  
..... 10*

*Tableau (I.4) : Les propriétés physico-chimiques de solvants ..... 12*

*Chapitre II : Elaboration et caractérisation de l'anode en couches minces*

*Tableau (II.1) : Fréquence FT-IR ..... 39*

*Tableau (II.2) : Conditions de dépôt..... 41*

*Chapitre III : Application à l'insertion du lithium*

*Tableau (III.1) : Valeurs des tensions du circuit ouvert (Eco) des différentes cellules..... 53*

# **LISTES DES FIGURES**

*Chapitre I : Généralités & Bibliographie sur les accumulateurs lithium-ion*

Figure I.1 : Schéma de principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique..... 3

Figure I.2 : Représentation schématique d'un accumulateur Li-ion ..... 6

Figure I.3 : Cliché METHR de la première lithiation d'un film mince de silicium cristallin (a) et amorphe (b), et modélisation par dynamique moléculaire..... 14

Figure I.4 : Première lithiation et première délithiation galvanostatique du silicium cristallin..... 16

Figure I.5 : Molécule chimique de (a) LiPF<sub>6</sub> (b) éthylène carbonate (EC) et (c) diméthyle carbonate (DMC)..... 17

Figure I.6 : Réaction de réduction du FEC en VC..... 19

Figure I.7 : Carte 3D d'une nanoparticule de Si et sa SEI observée en MET-EELS basse dose..... 20

*Chapitre II : Elaboration et caractérisation de l'anode en couches minces*

Figure II.1 : Principe de la cathode à effet magnétron ..... 28

Figure II.2 : Spectrophotomètre UV-visible carry 500<<VARIAN>> ..... 33

Figure II.3 : Schéma de principe de spectrophotomètre à double faisceau ..... 33

Figure II.4 : Spectres de transmission optique d'une couche ..... 35

Figure II.5 : Spectromètre IR-TF Nexus thermonicolet ..... 37

Figure II.6 : Schéma d'un spectromètre de fourrier... ..... 38

Figure II.7 : Effet de l'interaction électrons-matière..... 40

Figure II.8 : Spectres de transmission optique pour différents échantillon ..... 42

<i>Figure II.9 : Spectre infrarouge de la couche mince de <math>(a-Si_{1-x}CH_3)_x</math> Sur silicium pour les échantillons de (6-10-20 Sccm) de <math>CH_4</math></i>	44
<i>Figure II.10 : Spectre infrarouge de la couche mince de <math>(a-Si_{1-x}CH_3)_x</math> Sur silicium pour les échantillons de (6-10-20 Sccm) de <math>CH_4</math></i>	44
<i>Figure II.11 : Spectre infrarouge de la couche mince de <math>(a-Si_{1-x}CH_3)_x</math> Sur silicium pour les échantillons de ( 30-40 Sccm ) de <math>CH_4</math></i>	45
<i>Figure II.12 : Spectre infrarouge de la couche mince de <math>(a-Si_{1-x}CH_3)_x</math> Sur silicium pour les échantillons de ( 30-40 Sccm ) de <math>CH_4</math></i>	45

### *Chapitre III : Application à l'insertion du lithium*

<i>Figure III.1 : boîte à gants utilisée pour l'assemblage.....</i>	50
<i>Figure III.2 : cellules de testes.....</i>	51
<i>Figure III.3 : Montage de la station électrochimique avec la cellule d'insertion .....</i>	52
<i>Figure III.4 : charge-décharge d'un accumulateur :Li métal/<math>(a-Si_{1-x}CH_3)_x</math></i> .....	55
<i>Figure III.5 : Image par microscope électronique à balayage de la surface d'une couche mince de <math>(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)</math> du dépôt ( 10sccm <math>CH_4</math>/30sccm Ar/100W/60Min ).....</i>	56
<i>Figure III.6 : Image MEB après insertion de la surface d'une couche mince de <math>(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)</math> du dépôt ( 10sccm <math>CH_4</math>/30sccm Ar/100W/60Min ).....</i>	57

# **Introduction générale**



## Introduction générale

La conversion et le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique par les accumulateurs électrochimiques sont très adaptés aux utilisations mobiles - l'automobile, bien sûr, mais aussi aux applications portables (téléphone, ordinateur, outillage, etc.). Le problème de ces éléments énergétiques est de les maintenir en état le plus longtemps possible bien qu'ils soient le siège de nombreux phénomènes électrochimiques non linéaires et qu'ils subissent une altération de leurs performances au cours du temps et des utilisations. C'est pourquoi est apparu plusieurs types de batteries telles que les accumulateurs lithium-ion. Chaque fois on essaye d'améliorer les performances de ces dispositifs.

Les accumulateurs lithium-ion font partie des nouveaux types diffusés depuis vingt ans et sont très prometteurs. Leur énergie et puissance massique sont très élevées par comparaison au Plomb-Acide, respectivement  $150 \text{ Wh.kg}^{-1}$  et  $300 \text{ W.kg}^{-1}$ .

Le lithium est en effet le plus léger des métaux et possède un potentiel électrochimique élevé, ce qui en fait le métal le plus attractif pour constituer l'électrode positive d'un accumulateur. Un accumulateur au lithium est constitué d'un couple de deux électrodes, anode et cathode séparées par un électrolyte dans lequel les ions se déplacent tandis que les électrons circulent dans le circuit électrique extérieur. Avec l'objectif d'améliorer les batteries de type lithium-ion, de nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de nouveaux matériaux pour la fabrication des électrodes et à augmenter leur capacité. Le silicium est un matériau attractif comme élément d'électrode négative en remplacement du carbone graphitique grâce à sa forte capacité qui peut théoriquement atteindre quasiment  $4200 \text{ mAh/g}$  ( $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ), soit dix fois plus que le graphite ( $372 \text{ mAh/g}$ ,  $\text{LiC}_6$ ). Cependant, un problème majeur qui a empêché le développement de telles électrodes est le fort coefficient d'expansion volumétrique du silicium qui conduit à une dégradation rapide du matériau (craquage, pulvérisation de l'électrode, ..... ) et de ses performances. Des électrodes négatives à base de silicium ont démontré une capacité initiale excédant les  $1000 \text{ mAh/g}$  avec une stabilité à long terme fortement fonction des conditions de préparation et des conditions de cyclage.

L'objectif de ce travail, consiste à caractériser l'insertion et la désinsertion des ions de lithium dans les couches minces de silicium amorphe ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{CH}_3)_x$ )

Le présent travail présenté dans ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre résume les principales notions des accumulateurs électrochimiques en générale et passe en revue les accumulateurs lithium-ion et les matériaux composant les électrodes positive (cathode) et négative (anode), ensuite, une présentation du silicium comme matériau d'anode.

Dans Le chapitre II, nous décrivons brièvement le principe des méthodes de dépôt les plus utilisées et nous mettrons l'accent sur la technique de pulvérisation cathodique en continu, assistée d'un magnétron, que nous avons utilisé dans cette étude, ainsi nous présentons les différentes composantes du groupe de dépôt et les étapes suivies pour élaborer les échantillons et qui constitué le protocole adopté. Nous décrivons, ensuite les différentes méthodes de caractérisation optiques et structurales utilisées pour suivre l'évolution du matériau. Après nous présentons des différents résultats expérimentaux obtenus.

Le chapitre III, est consacrée à l'insertion du lithium dans les couches minces de silicium amorphe ( $(a\text{-Si}_{1-x}\text{CH}_3)_x$ ) Enfin nous terminions par une conclusion générale.

**CHAPITRE I**  
**Généralités & Bibliographie**  
**sur les accumulateurs**  
**lithium-ion**  
(partie théorique)

Il existe de nombreux moyens de stocker l'énergie électrique, ces moyens sont divisés en différentes Catégories selon leurs performances (énergie/puissance, capacité de stockage, etc.) et de leurs caractéristiques : stockage centralisé ou décentralisé, direct ou indirect. Le stockage est dit « centralisé » lorsque le moyen de stockage est couplé au réseau de distribution de l'énergie électrique. Il est « décentralisé » lorsque le dispositif de stockage est embarqué dans un dispositif mobile et autonome en termes d'énergie. On distingue également le stockage direct et indirect. Pour le stockage « direct », l'énergie est stockée sous sa forme électrique. Dans le cas d'un stockage « indirect », l'énergie est stockée sous une autre forme : électrochimique, mécanique ou gazeuse (air, hydrogène), nécessitant une conversion réversible pour passer d'une forme à une autre [1].

Le premier chapitre résume les principales notions des accumulateurs électrochimiques en générale et passe en revue les accumulateurs lithium-ion et les matériaux composant les électrodes positive (cathode) et négative (anode), ensuite, une présentation du silicium comme matériau anode.

## **I.1 Les accumulateurs électrochimiques :**

### **I.1.1 Historique**

Un générateur électrochimique est une source d'énergie électrique obtenue par la transformation directe de l'énergie chimique. Il existe trois grandes catégories de générateurs électrochimiques, à savoir : les batteries, les accumulateurs et les piles à combustible. La première batterie était la cellule de Volta (1800) qui avait des disques alternés de zinc et de cuivre séparés par du carton et utilisant une solution de saumure ( $H_2O + NaCl$ ) comme électrolyte. C'est la même cellule que les jeunes scientifiques construisent aujourd'hui en utilisant un citron comme électrolyte. Cependant, la batterie de Volta n'est pas rechargeable [2,3] ensuite. En 1836, John Frederick Daniel (1790-1845) invente la cellule qui porte son nom. Après, En 1866, l'ingénieur français Georges-Lionel Leclanché a révélé sa batterie à base d'une électrode négative à tige de zinc (anode) et d'un mélange oxyde de manganèse-carbone comme électrode positive (cathode) immergée dans une solution aqueuse de chlorure d'ammonium, Il est intéressant de noter que le concept de cellule Leclanché est encore exploité dans les piles primaires, grand public communément appelées piles carbone-zinc et piles alcalines, respectivement [4]. Ce sont toutes des cellules primaires, et généralement non rechargeables. Peu de temps après la

découverte de Leclanché, une autre étape clé l'évolution de la batterie a été marquée par le scientifique français Gaston Planté (1834-1889) qui a inventé en 1860 la première version pratique d'une batterie rechargeable basée sur la chimie du plomb-acide — la batterie secondaire la plus réussie de tous les âges [5]. À travers les batteries nickel-cadmium inventé par Waldmar Jungner (1899), ils sont plus robustes et puissantes. Mais le coût élevé et la toxicité très élevée limitent l'utilisation de ces types de batteries, Viennent ensuite en 1990, les batteries Nickel-Métal-Hydrure (Ni-MH) Commercialisée, permettent de s'affranchir de la toxicité du cadmium et ont des densités énergétiques 30% supérieures à celles des batteries Ni- Cd. De plus, ces batteries fonctionnent à basse température et ont un faible coût de fabrication. Cependant, l'utilisation de ces batteries a été réduite depuis l'avènement des accumulateurs à base de lithium .En 1991, les premières batteries rechargeables à base de lithium sont commercialisées par le constructeur japonais Sony , Cette technologie devient rapidement prédominante en raison de ses performances en termes d'énergie spécifique, de capacité de charge et de force électromotrice [2] Ces batteries ont continué à équiper beaucoup d'appareils électroniques portables de nos jours. Depuis lors, l'évolution des batteries Li-ion n'a pas cessé. Afin d'améliorer ses performances, une large activité de recherche et développement a lieu accompagnant les changements technologiques à travers ces années. Ainsi, plusieurs domaines ont été visés pour trouver de nouveaux concepts, approches, matériaux et techniques [6].

### **I.1.2 Principe de fonctionnement :**

Une cellule d'accumulateur électrochimique est composée de deux électrodes (conducteurs électroniques) et d'un électrolyte (conducteur ionique et isolant électronique). Les réactions chimiques sont spontanées dans un accumulateur et mettent en jeu deux couples d'oxydoréduction de potentiels différents.

Durant la décharge de l'accumulateur, l'électrode positive (cathode) est le siège d'une réaction de réduction du couple de plus haut potentiel et l'électrode négative (anode) est le siège d'une réaction d'oxydation du couple de plus faible potentiel.

Durant la charge, le phénomène s'inverse : l'électrode positive (anode) s'oxyde et l'électrode négative (cathode) se réduit.

Par convention, on note généralement la réaction chimique d'oxydoréduction dans sens de ladécharge ( → ) la flèche inverse étant le sens de la charge ( ← ) [1].

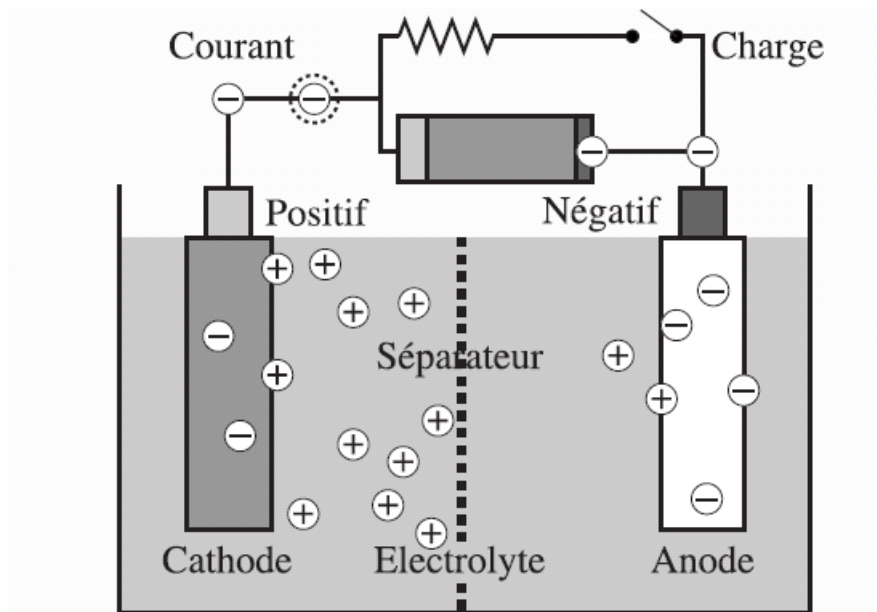


Figure I.1: Schéma de principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique [1].

### I.1.3 Grandeurs caractéristique :

Les grandeurs caractéristiques permettant de comparer les performances de différences cellules sont définies comme suit :

#### a) Capacité :

La quantité d'électricité générée lors de décharge représente la capacité fournie par l'accumulateur. Celle-ci dépend de la quantité de matière présente dans l'électrode, elle est souvent exprimée en Coulombs ou en ampère-heure par gramme de matière active. La capacité spécifique fournie par la matière active est donnée par :

$$C(\text{mAh/g}) = \frac{n * F}{M} = \frac{I * F}{M}$$

Avec, « n » le nombre d'électrons échangés par mole du matériau, « F » la constante de Faraday (96500 C ou 26.8 Ah), « M » la masse molaire du matériau actif en (g/mol), « m » la masse du matériau actif en (g) et I le courant électrique fourni en (mA) lors de la décharge qui dure un temps « t » en (h).

**b) Énergie :**

L'énergie d'une cellule électrochimique est la multiplication de la capacité de la cellule fois le potentiel standard de celle-ci :

$$E \text{ (Wh)} = C \text{ (Ah)} \times \Delta E^\circ \text{ (V)}$$

Cette valeur représente l'énergie maximale que peut fournir la cellule. Par conséquent, il est intéressant d'obtenir des tensions nominales élevées à circuit ouvert en état chargé. Nous définissons deux types d'énergie, spécifique et volumique de façon à ce que l'énergie spécifique soit l'énergie maximale fournie par unité de masse (Wh/g) du matériau actif, et l'énergie volumique soit celle fournie par unité de volume (Wh/l).

**a) Puissance :**

La puissance d'une cellule électrochimique est définie comme étant la quantité d'énergie que le matériau actif est capable de fournir ou de recevoir par unité de temps. Cette grandeur est exprimée en Watt, et peut être également normalisée à la masse du matériau actif (W/Kg) ou à son volume (W/l). La puissance est d'autant plus élevée que le temps de décharge est court et que sa résistance interne est faible. Cette caractéristique dépend de la vitesse à laquelle les réactions électrochimiques se produisent. Souvent le terme « régime » est utilisé pour déterminer la vitesse à laquelle se charge ou se décharge une cellule. Par exemple, un régime de C/10 en décharge correspond à la capacité maximale C fournie par le matériau actif en 10 h. Ainsi, la puissance d'une cellule est d'autant plus grande qu'elle est capable de se décharger à des régimes plus élevés. Si le matériau est puissant, il sera capable de délivrer la même capacité de décharge à un régime plus élevé. Par exemple, à un régime de 10 C, la décharge se fait en 6 minutes.

**b) Cyclabilité (durée de vie) :**

Une cellule électrochimique est également caractérisée par sa durée de vie. Une longue durée de vie est liée à la fourniture d'une capacité optimale et constante tout au long du cyclage électrochimique, c'est-à-dire une succession de charges et de décharges de la cellule [6].

**I.2 Les batteries lithium-ion :**

**I.2.1 Intérêts du lithium :**

Le lithium est un métal mou, blanc argenté. C'est le plus léger de tous les éléments chimiques solides à la température ambiante (il est deux fois moins dense que l'eau). C'est aussi le solide ayant la plus grande Charge spécifique. En solution, on le trouve sous forme d'ion Li+. En effet, le potentiel du couple Li/Li+ est l'un des plus bas de tous les éléments. Son grand potentiel électrochimique et sa densité énergétique élevée lui confèrent des propriétés uniques.

Permettant de stocker et de transporter des charges électriques importantes dans des systèmes embarqués. (Cf. Tableau I.1) [7].

Tableau (I.1) : Comparaison des métaux des batteries [8]

<b>Métal</b>	<b>Masse atomique [g.mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>Charge spécifique [Ah kg<sup>-1</sup>]</b>	<b>Potentiel d'électrode/ENH [V]</b>	<b>Abondance terrestre [%]</b>
<b>Li</b>	6.94	3862	-3.05	<b>0.006</b>
<b>Na</b>	22.99	1166	-2.71	<b>2.64</b>
<b>Mg</b>	24.31	2205	-2.38	<b>1.94</b>
<b>Zn</b>	65.38	820	-0.76	<b>0.012</b>
<b>Cd</b>	112.41	477	-0.40	<b>0.00003</b>
<b>Pb</b>	<b>207.20</b>	<b>259</b>	<b>-0.13</b>	<b>0.0018</b>

Tableau (I.2) : Comparaison des batteries rechargeables [8]

<b>Type</b>	<b>Energie massique [Wh/kg]</b>	<b>temperature de fonctionnement [C°]</b>	<b>Tension de fonctionnement (V)</b>	<b>Durée de vie (cycles) 100% DOD</b>
<b>plomb</b>	30-40	-20 - +50	2.0-1.8	>50
<b>Ni-Cd</b>	40-60	-40 - +45	1.2-1	>1000
<b>NiMH</b>	75-100	-20 - +40	1.2-1	>1000
<b>Li-ion</b>	120-150	-30 - +80	4-3	>1000

**DOD:** depth of discharge (profondeur de décharge)



### I.2.2 Principe de fonctionnement :

Les accumulateurs au lithium peuvent être divisés en deux catégories : les accumulateurs lithium-ion (Li-ion) et les accumulateurs lithium-métal (Li-métal). Les différences entre les deux portent essentiellement sur l'électrode négative. Cette dernière est constituée de lithium métallique dans le cas des accumulateurs Li-métal et de matériaux d'insertion des ions lithium (comme le graphite) dans le cas des accumulateurs Li-ion [9].

Dans le cas d'un accumulateur Li-ion, comme son nom l'indique le lithium utilisé sous forme ionique qui s'insère successivement dans les matériaux de cathode (+) et d'anode (-) lors du cyclage.

Depuis la commercialisation du premier accumulateur Li-ion, la technologie la plus répandue est basée sur le couple d'électrodes (+) oxyde de cobalt lithié ( $\text{LiCoO}_2$ ) / (-) graphite. (Figure I.2) [10].

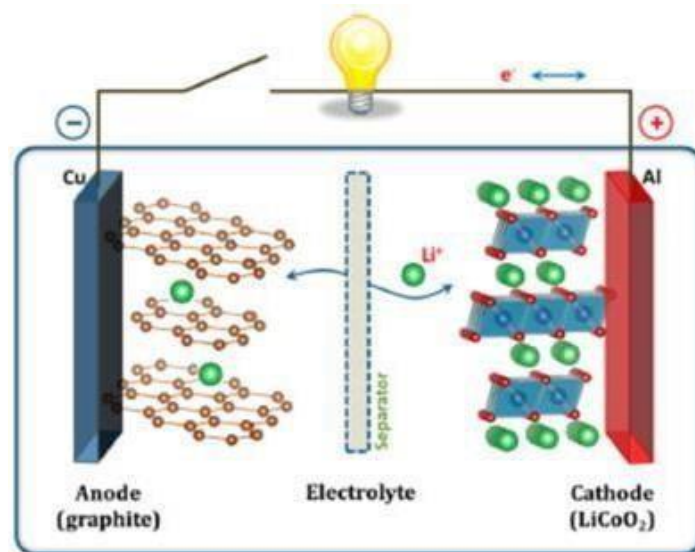
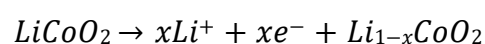


Figure I.2: Représentation schématique d'un accumulateur Li-ion

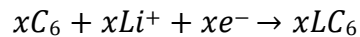
Lors de la charge, le lithium est extrait de l'électrode positive, et s'insère dans l'électrode négative en se déplaçant au travers de l'électrolyte ; les électrons transitent quant à eux par le circuit extérieur.

Les réactions suivantes se déroulent aux électrodes :

**A l'électrode positive:**



**A l'électrode négative:**



Au contraire, pendant la décharge, les ions Li<sup>+</sup> se désinsèrent de l'électrode négative de graphite et s'intercalent entre les feuillets de l'oxyde de cobalt. Ainsi, lors des cycles de charge / décharge, les ions Li<sup>+</sup> font la navette entre les deux électrodes. Ce mécanisme est appelé «rocking-chair» [10]

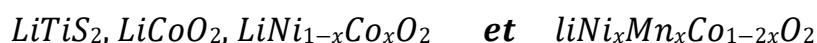
### I.2.3 Matériaux d'électrode :

#### I.2.3.1 Electrode positive :

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

- Une bonne capacité massique
- Un potentiel standard élevé
- Une conductivité ionique (due à l'ion Li<sup>+</sup> inséré) et électronique élevée
- Une réversibilité de la réaction d'insertion, ce qui nécessite la stabilité du réseau Hôte (augmentation de la durée de vie du cycle charge/décharge) [11].

il existe deux catégories de matériaux de cathode. L'un comprend des composés en couches avec un réseau fermé d'anions ; les cations de métaux de transition occupent des couches alternées entre les feuilles d'anions et les ions lithium sont intercalés dans les couches vides restantes.



Appartiennent tous à ce groupe. Les spinelles avec des cations de métaux de transition ordonnés dans toutes les couches peuvent être considérées comme appartenant également à ce groupe. Cette classe de matériaux présente l'avantage inhérent d'une densité d'énergie plus élevée (énergie par unité de volume) en raison de leurs réseaux plus compacts. L'autre groupe de matériaux de cathode a des structures plus ouvertes, telles que les oxydes de vanadium, les composés tunnel des oxydes de manganèse et les phosphates de métaux de transition (par exemple : l'olivine  $\text{LiFePO}_4$ ). Ces matériaux offrent généralement les avantages d'une meilleure sécurité et d'un coût inférieur par rapport au premier groupe. Actuellement, il existe trois matériaux d'intercalation qui sont utilisés commercialement comme matériaux de cathode pour les batteries au lithium rechargeables :  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .  $\text{LiCoO}_2$  est le plus populaire parmi les matériaux de cathode possibles en raison de la commodité et de la simplicité de préparation. Ce matériau peut être facilement synthétisé en utilisant à la fois des approches à l'état solide et chimiques [12].

#### **I.2.3.2. séparateur :**

Il est constitué d'une membrane polymère microporeuse ou en fibre de verre de très faible épaisseur. Il permet d'éviter un contact entre l'électrode positive et l'électrode négative tout en permettant le transport ionique par sa porosité. Il permet également de sécuriser la batterie en cas d'augmentation brutale de la température par fermeture des pores de la membrane.

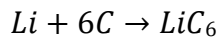
#### **I.2.3.3 Electrode négative :**

L'électrode négative (anode) doit avoir un potentiel le plus proche possible du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pour assurer une différence de potentiel maximale aux bornes de l'accumulateur, ce qui se traduit par une plus grande densité d'énergie [13].

#### **Les matériaux d'anode se classent en trois groupes principaux :**

- 1) Matériaux d'intercalation /d'insertion, tels que matériaux à base de carbone, carbone poreux, nanotubes de carbone, graphène  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  etc..
- 2) Matériaux d'alliage / tels que  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{SnO}_2$ , etc..
- 3) Matériaux de conversion comme les oxydes de métaux de transition : ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_n\text{O}_2$  Etc..) Sulfures métalliques, phosphures métalliques et nitrures métalliques ( $\text{M}_x\text{X}_y$  ; ici  $\text{X}_{1/4}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{N}$ ) [14].

Comme on le sait, l'anode "standard" pour une batterie lithium-ion est un composé carboné, soit du graphite, soit du coke. Les principales motivations pour choisir ces matériaux sont le faible coût et la faible tension de fonctionnement. L'anode carbonée est couplée à une cathode haute tension, par exemple  $LiCoO_2$ , afin d'obtenir un fonctionnement sur batterie dans la plage 4V, Le mécanisme d'intercalation du lithium dans les anodes, c'est-à-dire les charbons graphémiques ou graphites, est bien connu: il se développe à travers des étapes réversibles bien identifiées, correspondent à une intercalation progressive au sein de couches discrètes de graphène, pour atteindre la formation de  $LiC_6$  avec une capacité théorique maximale de  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ :



Ce procédé s'étend à la gamme de quelques mV par rapport au lithium, c'est-à-dire bien en dessous de la limite de décomposition des électrolytes les plus courants.

Une série de matériaux d'anode alternatifs à un composé carboné ont été étudiés. Des exemples intéressants sont les alliages métalliques, exemple  $Li_yM$  ( $M = Sn, Si, Pb, In, \dots$ ) qui offrent en principe une capacité spécifique beaucoup plus élevée que celle du carbone intercalé, soit  $710$  contre  $370 \text{ mAh.g}^{-1}$  dans le cas de  $Li_{4.4}Sn$  contre  $LiC_6$ . Cependant, le changement de volume drastique qui accompagne le processus de formation-décomposition de l'alliage (s'étendant parfois jusqu'à 300%) provoque une fissuration progressive et, éventuellement, une pulvérisation des particules métalliques, induisant ainsi des pertes de contact entre elles [15].

Les composés de métaux de transition tels que les oxydes, phosphures, sulfures et nitrures ( $M_xN_y$ ;  $M = Fe, Co, Cu, Mn, Ni$  and  $N = O, P, S$  and  $N$ ) Utilisés comme anodes

Dans les batteries lithium-ion. Le mécanisme de réaction électrochimique impliquant ces composés avec le lithium, implique la réduction(oxydation) du métal de transition ainsi que la composition (décomposition) des composés du lithium ( $Li_xN_y$ : ici  $N_{1/4}O, P, S$  et  $N$ ). Les anodes à base de ces composés présentent des capacités réversibles élevées ( $500-1000 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) du fait de la participation d'un nombre élevé d'électrons dans les réactions de conversion.

Les réactions de conversions électrochimiques peuvent être décrites comme suit [14]:

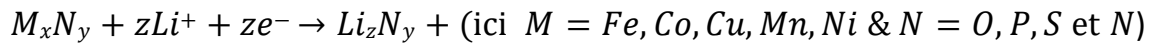


Tableau (I.3) : Matériaux d'anode les plus couramment utilisés pour les batteries lithium-ion [14].

Matériau d'anode actif	Capacité théorique (mAh.g <sup>-1</sup> )	Avantages	Problèmes communs
<b>Matériaux d'insertion/ dé-insertion</b> <b>A. Carboné</b> a. Carbones durs b. CNTS c. Graphène	200-600 1116 780/1116	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bon potentiel de travail</li> <li>Faible coût</li> <li>Bonne sécurité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Faible efficacité coulombique</li> <li>Hystérésis haute tension</li> <li>Capacité irréversible élevée</li> </ul>
<b>B. Oxydes de titane</b> a. LiTi <sub>4</sub> O <sub>5</sub> b. TiO <sub>2</sub>	175 330	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sécurité extrême</li> <li>Bonne durée de vie du cycle</li> <li>Faible coût</li> <li>Capacité de puissance élevée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Très faible capacité</li> <li>Faible densité d'énergie</li> </ul>
<b>Matériaux d'alliage</b> a. Silicium b. Germanium c. Étain d. Antimoine e. Oxyde d'étain f. SiO	4212 1624 993 660 790 1600	<ul style="list-style-type: none"> <li>Capacités spécifiques supérieures</li> <li>Densité d'énergie élevée</li> <li>Bonne sécurité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Grande capacité irréversible</li> <li>Décoloration de capacité énorme</li> </ul>
<b>Matériaux de conversion</b> a. Oxydes métalliques (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , Cu <sub>2</sub> O / CuO, NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> etc.) b. Phosphures métalliques /sulfures / nitrures (MX <sub>y</sub> ; M = Fe, Mn, Ni, Cu,Co etc. et X=P, S, N)	500-1200  500-1800	<ul style="list-style-type: none"> <li>Capacité élevée</li> <li>Haute énergie</li> <li>Faible coût</li> <li>Compatibilité environnementale</li> <li>Capacité spécifique élevée</li> <li>Faible potentiel de fonctionnement et faible</li> <li>Polarisation que les contre-oxyde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Faible efficacité coulomb que</li> <li>Formation instable de SEI</li> <li>Hystérésis à fort potentiel</li> <li>Cycle de vie médiocre</li> </ul>

### I.2.4 Electrolyte :

Les ions  $\text{Li}^+$  font la navette entre le positif et la négative électrode à travers les milieux pour le transfert d'ions pendant le fonctionnement des batteries. Les milieux sont appelés électrolytes et les électrolytes classiques pour les batteries lithium-ion sont constitués de sels de lithium,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  et  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , dissous dans des solvants organiques non aqueux (par exemple, EC (carbonate d'éthylène), DMC (mélange de carbonate de diméthyle), carbonate de propylène (PC) et 1,3 dioxolane) et dans leurs mélanges [16].

Les sels de lithium choisis doivent être stables et très solubles dans le solvant utilisé et ce sur une large plage de température. Ils doivent également avoir un poids moléculaire assez faible et ne pas être la cause de réactions indésirables avec des composants de la batterie. Enfin, ils doivent être non-toxiques et si possible bon marché. En général, les sels utilisés possèdent un anion de grand rayon, car, leur énergie réticulaire étant alors faible, la solvation de l'ion lithium est grande. Les sels de lithium utilisés dans les accumulateurs au lithium ont des anions monovalents afin de maintenir un haut degré de dissociation du sel et une meilleure mobilité de l'ion. Les solvants doivent être aprotiques et stables aux bas potentiels (ou ne pas réagir avec le Lithium métal) et avoir une forte polarité afin de dissoudre facilement les sels. La permittivité et la viscosité du solvant sont les propriétés les plus importantes car elles déterminent la conductivité ionique de la solution électrolytique. Les mélanges de différents souvent employés dans les accumulateurs rechargeables au lithium.

Le Tableau I.4 illustre les propriétés physico-chimiques de solvants à 25°C.

$T_F$ : température de fusion

$T_E$  : température d'ébullition

$\epsilon_r$  : Permittivité relative

$\eta$  : viscosité dynamique

$\mu$  moment dipolaire, D.N et A.N respectivement le nombre accepteur et le nombre donneur de Guttmann [17].

Tableau (I.4) : les propriétés physico-chimiques de solvants

Solvant	$T_F (C^\circ)$	$T_E (C^\circ)$	$C_r$	$\eta (C_p)$	$\mu (D)$	D.N	A.N
Acétonitrile (AN)	-45,7	81,8	38,0	0,345	3,49	14,1	18,9
1,2-Diméthoxéthane (DME)	-58,0	84,7	7,2	0,455	1,07	24,0	/
Diéthyléther (DEE)	-116,2	34,6	4,3	0,224	1,18	19,2	3,9
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	18,4	189,0	46,5	1,991	3,96	29,8	19,3
Carbonate d'éthylène (EC)	39-40	248,0	89,6 [b]	1,860 [b]	4,80	16,4	/
Méthylformate (MF)	-99,0	1,77	8.5[c]	31,5	0.330	/	/
Carbonate de propylène (EP)	-49,2	41,7	64,4	2,530	5,21	5,1	18,3

L'électrolyte le plus couramment utilisé dans les batteries lithium-ion commerciales est basé sur électrolytes liquides organiques constitués de  $LiPF_6$  dissous dans un mélange d'EC avec un autre carbonate (DMC, carbonate de diéthyle (DEC) ou carbonate d'éthylméthyle (EMC)). Les électrolytes à base de carbonate sont choisis principalement en raison de leur capacité à dissoudre les sels de lithium, étant assez stables dans une grande fenêtre de potentiel de 4,7 à 1,0 V et formant des couches protectrices de Solid Electrolyte Interface (SEI) sur des matériaux d'anode graphitiques. Ioniques (en particulier ceux à base de cations imidazolium), les électrolytes solides inorganiques et les électrolytes polymères solides ont fait l'objet d'un examen minutieux au cours de la dernière décennie, mais de vastes applications commerciales basées sur ces systèmes n'existent pas encore. Il existe des batteries commerciales sur le marché sous le nom de "batteries polymères Li-ion", mais en réalité, ces systèmes contiennent principalement des polymères gélifiés (par exemple, oxyde de polyéthylène (PEO) et poly acrylonitrile (PAN) avec des liquides organiques. Cela peut être considéré comme un compromis entre les électrolytes à base de carbonate et les solides électrolytes polymères [19].

### I.3 Les électrodes de silicium :

#### I.3.1 Avantages et inconvénients du silicium :

Le silicium est un matériau semi-conducteur de la colonne IV du tableau périodique. Sa phase cristalline présente une structure de type diamant avec un paramètre de maille de 357,1 Å, mais il peut également être produit sous forme amorphe.

La réaction du lithium avec le silicium élémentaire a été connue depuis longtemps [18], il est proposé que le silicium soit un matériau hôte réversible prometteur pour l'alliage de lithium pour les anodes de batteries Li-ion, Les alliages Li-Si peuvent se produire dans différentes phases, ce qui pourrait avoir un effet significatif sur les propriétés de cyclage des anodes en Si. Chaque atome de silicium peut accueillir 4,4 atomes de lithium dans la structure de  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ . Une capacité spécifique théorique de  $\sim 4200 \text{ mAh.g}^{-1}$  est calculée, ce qui est la valeur de capacité la plus élevée parmi tous les éléments abondants de la nature, Cela fait du Si l'un des matériaux les plus favorables à l'amélioration de l'anode de la batterie Li-ion. De plus, le silicium peut être produit commercialement à faible coût en raison de sa profusion en nature. La capacité spécifique de  $\sim 3580 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour la structure  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  (cubique) a été rapportée avec un cyclage stable, bien qu'éviter ce degré de lithiation soit avantageux pour la stabilité du cyclage. La structure de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  est supposée être la même avec  $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$  et  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  et a pu contenir 2,5 ions Li par atome de Si. Le changement de la structure du silicium lors de l'insertion/extraction du Li génère un problème important pour les batteries Li-ion comme dans certaines des anodes métalliques et oxydes métalliques. Le changement de volume correspondant à une vaste expansion de  $\sim 236\%$ , semble être le principal problème qui provoque la fracturation et la pulvérisation de l'anode Si. Cette instabilité mécanique entraîne une mauvaise cyclabilité et une courte durée de vie de la batterie. De plus, la conductivité électronique du Si, qui est déjà faible ( $\sim 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ ), est encore réduite en raison de la pulvérisation de particules et de la formation de Solid Electrolyte Interface (SEI) lors de l'incorporation/élimination du Li. Par conséquent, l'expansion/ contraction volumique élevée du Si au cours des réactions de lithiation/délithiation devient finalement la principale raison de la dégradation de ses propriétés électrochimiques. Des recherches théoriques et expérimentales sur l'expansion volumique du Si sont en cours [19].



### I.3.2 Compréhension des mécanismes de lithiation et de délithiation :

#### I.3.2.1. La lithiation du silicium :

##### I.3.2.1.1. Première lithiation/délithiation du silicium :

La première lithiation du silicium a été décrite par Danet et al., puis par d'autres équipes de recherche, comme faisant intervenir un mécanisme biphasé où le réseau de silicium cristallin est progressivement amorphisé au cours de la lithiation. L'arrivée récente de nouvelles analyses in situ par microscopie électronique a offert une résolution inédite sur ces mécanismes de lithiation/délithiation. Le groupe de Wang et al. a notamment confirmé visuellement un phénomène de lithiation biphasique du silicium cristallin. Le cliché METHR (Microscopie électronique en transmission haute résolution) de la (Figure 1.3) a montré la présence d'une fine interface entre le silicium cristallin et un alliage amorphe  $a\text{-Li}_x\text{Si}$ , facilement identifiable à l'aide de la différence de contraste électronique.

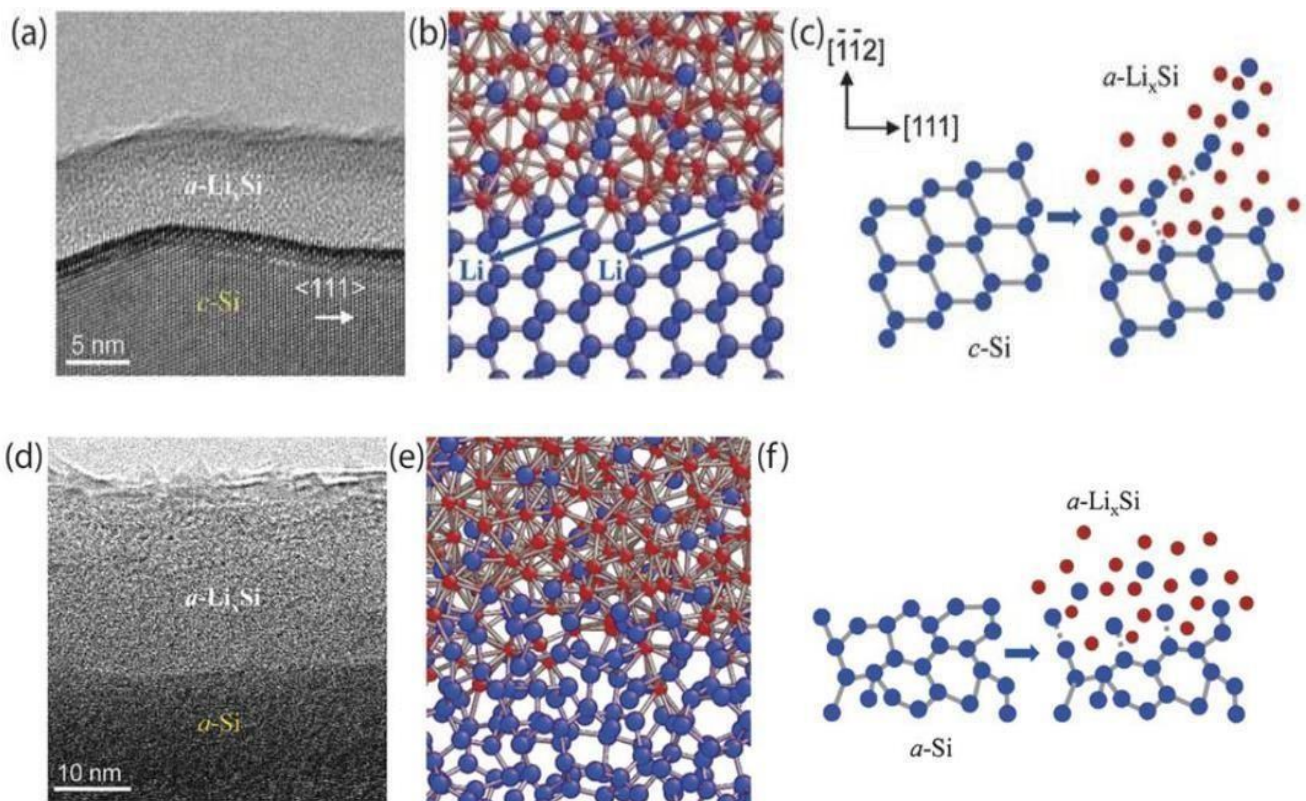


Figure 1.3: Cliché METHR de la première lithiation d'un film mince de silicium cristallin (a) et amorphe (b), et modélisation par dynamique moléculaire.

Cette interface est liée à la nécessité d'obtenir une concentration en lithium suffisamment forte en contact avec le réseau cristallin afin d'affaiblir et de rompre les liaisons **Si-Si**. Il est intéressant de noter que Wang *et al.* ont également effectué cette analyse sur un film mince de silicium amorphe, et tirent les mêmes conclusions quant à la présence d'un mécanisme biphasique (Figure 1.3b). Le groupe de Cui *et al.* confirme également la présence de ce mécanisme lors de la lithiation in-situ d'une particule de silicium amorphe.

Ces analyses présentent cependant une particularité à prendre en compte. Devant l'impossibilité d'observer un système complet, i.e. anode/électrolyte/cathode, à l'intérieur d'un microscope pour des raisons évidentes d'évaporation de l'électrolyte et d'instabilité des matériaux de cathode à très basse pression, il faut avoir recours à une stratégie de lithiation différente.

Celle-ci est basée sur la mise en contact direct d'un morceau de lithium passivé en surface par la formation d'une couche de  $\text{Li}_2\text{O}$ , seule source de lithium suffisamment stable à très basse pression, avec le film mince de silicium. Malgré la création de ce court-circuit, la faible surface de contact développée par l'interface  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Si}$  et la conduction ionique très limitée de  $\text{Li}_2\text{O}$  empêche la lithiation galvanostatique et impose alors de soumettre ce système à une différence de potentiel très importante pour permettre la lithiation. La dynamique et la nature des mécanismes de lithiation pourraient donc être différentes d'un comportement classique en batterie, ce qui doit être gardé à l'esprit lors de la discussion de tels résultats.

Il a donc été montré que la première lithiation du silicium cristallin conduit à son amorphisation progressive par la formation d'alliages  $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}$  de plus en plus riches en lithium, lorsque le potentiel diminue depuis le potentiel en circuit ouvert (OCV) jusqu'à 0 V. La (Figure 1.4) montre les tracés de la capacité en fonction du potentiel, au cours de la première lithiation et de la première délithiation, pour une demi-pile à base de silicium et de lithium métallique.

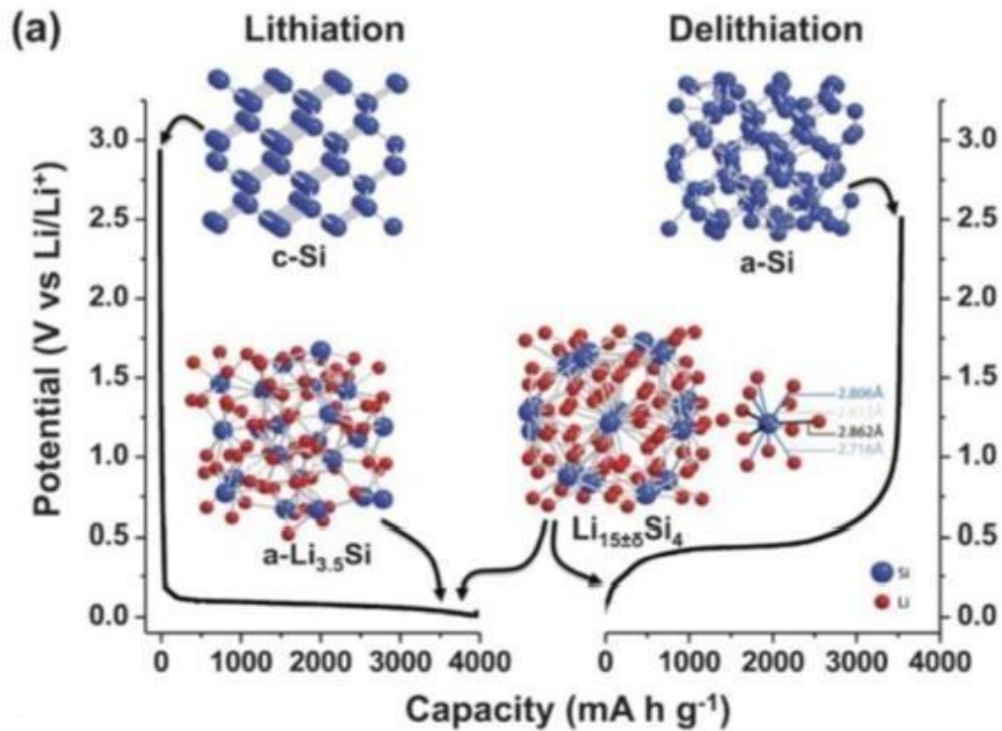


Figure 1.4: Première lithiation et première délithiation galvanostatique du silicium Cristallin

La première lithiation se présente sous la forme d'un plateau entre 0,25 V et 50 mV au cours duquel Privat et al. décrivent la formation de l'alliage a-Li<sub>3,5</sub>Si puis de la phase c-Li<sub>3,75</sub>Si en dessous de 50 mV. Du lithium métallique peut se déposer directement sur le silicium lorsque le potentiel est proche de 0 V vs Li/Li<sup>+</sup> d'où la limitation volontaire de la lithiation à 5 mV. La délithiation est composée soit d'un unique plateau à 0,45 V ou de deux pseudo-plateaux entre 0,3 et 0,45 V selon la phase atteinte pendant la lithiation, respectivement c-Li<sub>3,75</sub>Si et a-Li<sub>3,75</sub>Si. Dans le premier cas, le silicium s'appauvrit progressivement en lithium jusqu'à l'obtention d'a-Si. Dans le second cas, au moins deux alliages intermédiaires (Li<sub>2,33</sub>Si et Li<sub>1,71</sub>Si sont souvent cités) sont obtenus avant d'atteindre la phase amorphe délithiée a-Si [20].

### I.3.2.1.2 Seconde lithiation/délithiation du silicium amorphe :

La lithiation du silicium amorphe est ensuite décrite par Pribat et al. Par la formation successive, toujours à l'aide d'un mécanisme biphasique, d' $a\text{-Li}_{2,33}\text{Si}$  puis  $a\text{-Li}_{3,25}\text{Si}$  au-dessus de 50 mV, puis de  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  en dessous de 50 mV. La seconde délithiation, ainsi que les suivantes, est similaire à la première délithiation, i.e. en passant par les alliages  $\text{Li}_{2,33}\text{Si}$  et  $\text{Li}_{1,71}\text{Si}$  [20].

### I.3.3 La formation de la SEI sur les anodes de Si :

La couche de SEI dans les batteries lithium-ion est un constituant essentiel et il convient de présenter les différents paramètres dont sa formation dépend.

La composition de l'électrolyte, comme les différents additifs présents, ainsi que la taille et forme des particules de silicium ont une influence toute particulière sur sa structure. De manière idéale, cette couche doit recouvrir l'intégralité des particules de silicium tout en permettant une diffusion efficace des ions  $\text{Li}^+$ . Pour ce faire, elle doit être suffisamment fine et contenir des espèces telles que  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Li}_2\text{O}$  afin d'assurer la conduction ionique.

S'ajoute aussi à cela le fait qu'elle doit être suffisamment stable et mécaniquement résistante pour supporter les contraintes provenant de l'expansion volumique importante des particules de Si.

L'électrolyte le plus fréquemment utilisé est une solution d'éthylène carbonate (EC, cf. Fig. I.5.b) et diméthyle carbonate (DMC, cf. Fig. I.5.c) en ratio massique (1 : 1) avec un sel de lithium  $\text{LiPF}_6$  à  $1 \text{ mol. l}^{-1}$  (cf. Fig. I.5.a) [21].

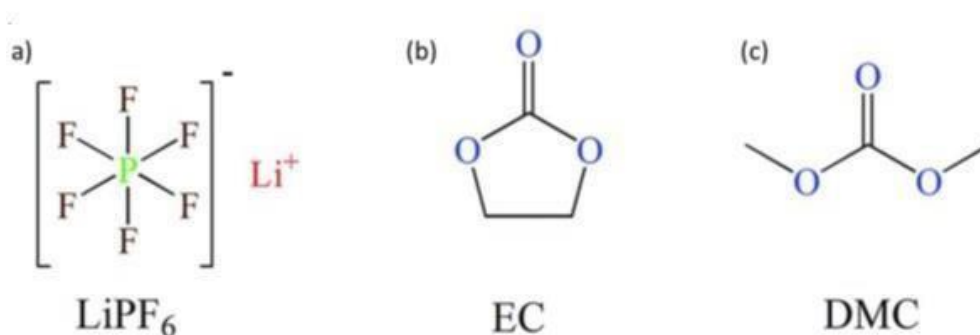
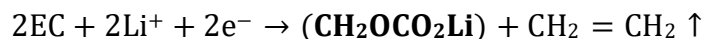


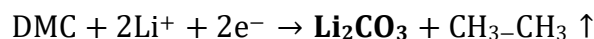
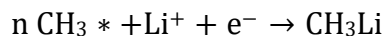
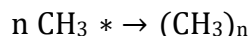
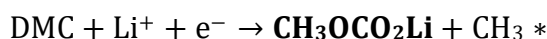
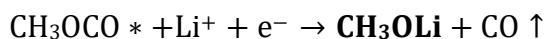
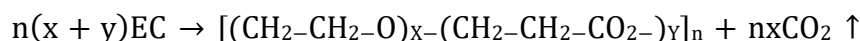
Figure I.5: Molécule chimique de (a)  $\text{LiPF}_6$  (b) éthylène carbonate (EC) et (c) diméthyle carbonate (DMC)

D'après la littérature les différents mécanismes réactionnels de dégradation de l'électrolyte pour chaque composé ont été listés ci-après, avec les espèces les plus présentes apparaissant en gras [21].

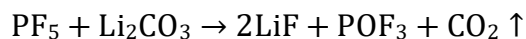
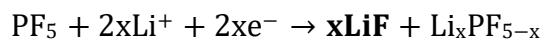
➤ **Concernant la réduction du EC et DMC.**



PEO



➤ **Pour la décomposition du sel LiPF<sub>6</sub>.**



La dégradation des solvants organiques de l'électrolyte a lieu à haut potentiel (1-0,3 V vs Li/Li<sup>+</sup>) et conduit à la formation d'une couche relativement épaisse et poreuse couvrant les particules de Si, pouvant aller de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres. Cet aspect poreux serait lié, entre autres, à l'échappement des différents gaz formés lors de la réduction des composés organiques de l'électrolyte. La porosité de la SEI modifiera localement son homogénéité, mais n'affectera en rien le taux de recouvrement des particules de Si, ce sera plus le rôle des additifs ajoutés dans l'électrolyte. Zheng et al. ont reporté une valeur de ~40 nm d'épaisseur et un taux de recouvrement de 52% pour une SEI formée sans additifs, et ~60 nm avec un taux de 95%, après ajout de 2%<sup>m</sup> de VC dans l'électrolyte. Cela implique que l'ajout d'additif a pour rôle d'homogénéiser la SEI et d'augmenter son taux de recouvrement de façon isotropique. Comme autre additif, le fluor éthylène carbonate (FEC) est aussi souvent utilisé et Cresce et al. ont mesuré par microscopie à force atomique une épaisseur de ~25 nm en présence de 10%<sup>m</sup> FEC dans l'électrolyte [21].

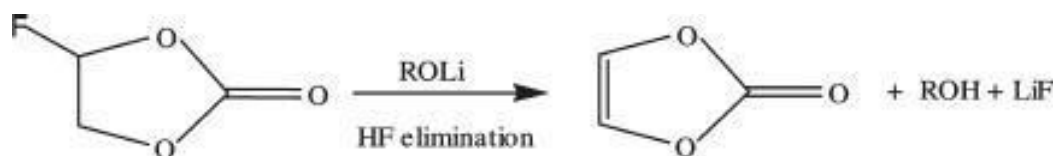


Figure 1.6 : Réaction de réduction du FEC en VC [21]

Malgré que ce composé ne possède pas de groupe vinyl, comme habituellement observé pour les additifs, il est réduit en vinylène sur la surface des particules comme précisé par le schéma réactionnel de la (Figure 1.6). D'après une étude complémentaire menée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) à faible dose au microscope électronique en transmission (MET), il est possible d'obtenir d'après la décorrélation des spectres d'énergie, une carte des espèces en 3D à haute résolution, comme indiqué sur la (Figure 1.7). Une épaisseur de SEI comparable est obtenue dans les deux cas, cependant la couverture en surface n'est homogène que pour les espèces Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OLi, CH<sub>3</sub>OCO<sub>2</sub>Li, VC. Le LiF se retrouve localisé en agglomérats sur la surface des particules de Si [21].

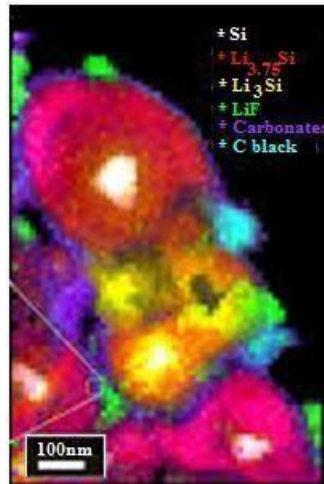


Figure 1.7 : Carte 3D d'une nanoparticule de Si et sa SEI observée en MET-EELS basse dose [21]

### Conclusion :

Après avoir résumé les principales notions des accumulateurs électrochimiques et passé en revue les différents composants de ces accumulateurs, nous avons abordé l'intérêt de silicium comme anode.

La commercialisation d'une accumulateur Li-ion avec un anode à base de silicium reste un défi malgré les énormes progrès réalisés, donc il est clair que les performances électrochimiques obtenues à l'échelle du laboratoire pour de faibles masses de Si embarquées puissent être radicalement modifiées par l'augmentation de la masse de Si dans les électrodes

## **CHAPITRE II**

# **Elaboration et caractérisation de l'anode en couches minces ( Partie expérimentale )**



Dans ce chapitre ,nous présentons d'abord les techniques de dépôt des couches minces et nous mettrons l'accent sur la technique de pulvérisation cathodique en continu assistée d'un magnétron, que nous avons utilisé dans notre laboratoire, nous allons décrire les différentes composantes du groupe de dépôt qui nous ont permis d'élaborer les échantillons étudiés dans ce travail, les étapes de préparation des substrats et leur nature, la procédure de dépôt, ensuite nous présentons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons élaborés et nous décrivons brièvement leur principe, Finalement nous présentons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus .

## **II.1 Méthodes de dépôt :**

### **II .1.1 Rappels sur les méthodes de dépôt :**

Au fil des ans et l'avancement de la technologie des industries, de nombreuses méthodes ont été développées qui permettent le dépôt du silicium amorphe carboné en couches minces, chaque méthode a ses avantages, ses inconvénients et son coût, ce qui affecte directement la qualité du matériau à déposer. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer les suivantes :

- La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
- L'évaporation thermique sous vide.
- La pulvérisation cathodique.

Dans ce travail nous avons utilisé la technique de pulvérisation cathodique magnétron à courant continu DC pour déposer les échantillons étudiés.

#### **II.1.1.1 Décomposition chimique d'un gaz :**

Le dépôt chimique en phase vapeur c'est une technique qui consiste à entraîner des vapeurs chimiques contenant deux précurseurs réactifs dans une enceinte où se trouvent plusieurs substrats à l'aide d'un flux gazeux inerte (Ar, ou N<sub>2</sub>) par deux voies. La réaction des précurseurs peut être activée par chauffage et doit se produire au voisinage du substrat pour former le matériau solide en couche. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet la fabrication de différents matériaux en couches minces et sur divers substrats [22]. La température requise pour les réactions chimiques dépend du type de réactifs utilisés et du type de réactions requises, allant souvent de 800°C à 1000°C [23].

**II.1.1.2 Les méthodes PVD (dépôts physiques en phase vapeur) :**

Les dépôts physiques en phase vapeur, appelés dépôts PVD (Physical Vapeur Déposition), regroupent un ensemble de techniques où le matériau à déposer est transformé de la phase solide à la phase vapeur par évaporation, sublimation ou pulvérisation, transporté sous pression réduite sous forme gazeuse, et enfin condensé ou implanté sur le substrat à traiter. Les techniques de base du PVD sont l'évaporation, la pulvérisation (sputtering) et l'ion platine [24].

**II.1.1.2.1 Evaporation sous vide :**

L'évaporation sous vide consiste à vaporiser un ou plusieurs matériaux et à condenser les vapeurs ainsi produites sur les pièces à revêtir. Avec cette technique, les atomes vaporisés ont une énergie faible, voisine de 0,5 eV ; il faut donc limiter au maximum les collisions possibles sur le trajet évaporateur/ substrat. Pour ce faire on augmente le lpm (libre parcours moyen) en faisant régner dans l'enceinte une faible pression voisine de  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  mbar.

Rappelons qu'un électron-volt correspond à l'énergie cinétique acquise par un électron lorsqu'il est accéléré dans un champ électro-magnétique de 1V :

$$1 \text{ eV} = 1,6.10^{-19} \text{ Joules}$$

Ces installations comme les autres installations à vide reprennent toujours à peu près les mêmes éléments : une chambre à vide, un groupe de pompage, des appareils de mesure du vide, un porte-substrats, des alimentations électriques, un contrôle du processus éventuellement par ordinateur.

Cependant la spécificité est ici constituée par la source d'évaporation du matériau à déposer. Celle-ci peut prendre différentes formes [24].

**II.1.1.2.2 La pulvérisation cathodique :**

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause

de l'augmentation de la température. Les polymères, qui possèdent de très longues chaînes moléculaires, ne peuvent pas être pulvérisés non plus. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stœchiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation [25].

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de  $10^{-6}$  torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène  $O_2$  ou de l'azote  $N_2$ . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé.

Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence [25] .

### II.1.1.2.3 Pulvérisations en mode magnétron :

Lorsque l'aimant est placé derrière la cible de la manière illustrée à la (Figure II.1), une zone est obtenue devant la cible où le champ magnétique est en fait parallèle à la cible, c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique.

Dans cet espace, les électrons ont des trajectoires cycloïdes autour des lignes de champ magnétique. En conséquence, les électrons sont retenus près de la cible, ce qui augmente leur probabilité d'interagir avec les atomes en phase gazeuse et favorise l'ionisation. La concentration en ions augmente lorsque la vitesse de pulvérisation donc de dépôt augmente [26].

Les ions ionisés sont ensuite accélérés par le plasma vers la surface cible et la frappent avec une énorme énergie. Il en résulte un taux de pulvérisation élevé d'atomes et la génération d'électrons secondaires qui entretiennent la décharge.

De plus, la décharge peut être maintenue à une pression inférieure, de sorte qu'un dépôt de pureté supérieure peut être obtenu. Le seul inconvénient de cette pulvérisation dite à effet magnétron est l'apparition d'une corrosion inégale du matériau cible [27].

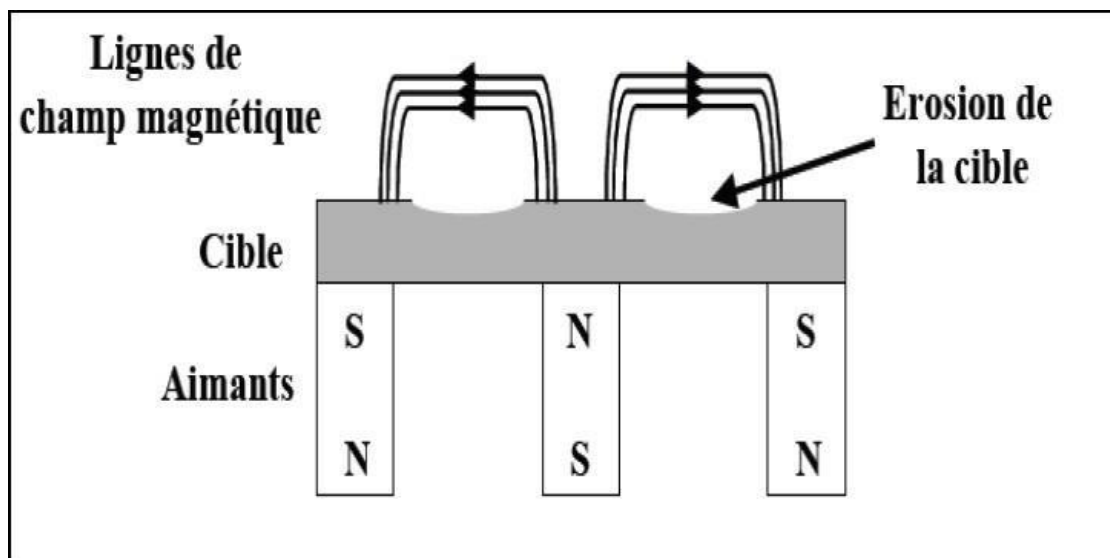


Figure II.1 : Principe de la cathode à effet magnétron.

**II.2 Elaboration des échantillons :****II.2 .1 Groupe DE Dépôt :**

Dans notre laboratoire, le groupe de dépôt comprend essentiellement :

- Une chambre à vide et ses accessoires.
- Un Générateur de pulvérisation) plasma).
- Des bouteilles de gaz (Ar, CH<sub>4</sub>)
- Un groupe de pompage à vide secondaire
- Des débitmètres massiques.

On utilise la technique de pulvérisation cathodique assistée d'un champ magnétique en continue DC pour élaborer des couches minces de  $(a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x)$  avec différentes conditions de dépôt.

**II.2 .1.1 les bouteilles de gaz :**

Les bouteilles de gaz utilisé contenant

- L'argon N6.0 de grade électronique ultra pure.
- Méthane N6.0 de grade électronique ultra pure.

**II.2 .1.2 Groupe de pompage :**

Pour créer le vide on a un groupe de pompage est composé de deux pompes à vide.

- Une pompe primaire qui permet d'atteindre une pression de  $10^{-3}$  mbar.
- Une pompe secondaire turbo moléculaire 850L/h avec laquelle nous atteignons une pression de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar.

Les pressions sont mesurées par jauges de pirani et penning.

**II.2 .1.3 Générateur de tension :**

Notre laboratoire dispose d'un générateur de pulvérisation qui est un générateur de courant continu asservi en puissance  $p$ , il peut fonctionner jusqu'à une puissance maximale de 720 w et la tension maximale ne dépasse pas 1200volts. En outre la tension et le courant peuvent être contrôlés et suivis manuellement, pour définir la puissance on fait un petit calcul de produit de la tension cible et le courant dans le plasma.

**II.2 .1.4 Cible de pulvérisation et porte-substrat :**

La cible à pulvériser est de silicium type P, Ce dernier est un disque de diamètre 3 inch, elle est placée sur la surface d'une plaque de cuivre. L'ensemble la cible de silicium et la plaque de cuivre représente la cathode, pour produire un champ magnétique localisé, il y'a un magnétron situé sous la plaque de cuivre, la cible est refroidie par un flux constant d'eau.

Le porte-substrat est un disque de cuivre, il est placé à une distance de 10cm de la cible, sur un support en acier inoxydable par une bague isolante, le porte substrat représente l'anode.

**II.2 .2 Le dépôt :****II.2 .2.1 Type et préparation des substrats :****II.2 .2.1.1 type des substrats :**

Pour la caractérisation de notre échantillon avec différentes techniques, plusieurs types de substrats sont nécessaires et qu'ils sont :

- Verre de laboratoire pour les mesures de transmission optique.
- Silicium poli-optique pour identifier la famille chimique.
- Cuivre pour l'utiliser comme anode dans la batterie li-ion.

**II.2 .2.1.2 préparation des substrats :**

Le nettoyage du substrat est très important pour obtenir un dépôt ce qu'on cherche, car l'adhérence et le contenu de la couche déposer dépendent fortement de la propriété du support, donc les substrats sont nettoyés de la façon suivante :

**1) Nettoyage de cuivre :****a) Solution de nettoyage :**

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% avec 1 volume.
- Eau désionisé (EDI) avec 2 Volume.

**b) Rinçage à l'EDI.****c) Séchage avec un flux d'azote.****2) Nettoyage de silicium :****a) Acétone à 30C° pendant 5 à 10 min.****b) Ethanol à 30 C° pendant 5 à 10 min.****c) Rinçage à l'EDI.****d) Séchage avec un flux d'azote.****3) Nettoyage du verre :**

Pour le verre, nous avons suivi les mêmes étapes que le silicium.

Quand on nettoie les substrats on doit les mettre sur le porte-substrat juste après.

**II.2 .2.2 Procédure de dépôt :**

La procédure commence après l'introduction des substrats dans l'enceinte, une fois elle est fermée préalablement dépoussiérée par aspiration on lance un pompage primaire, lorsque on atteint une pression comprise entre  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  mbar un pompage secondaire démarré, on attend la pression quelle atteint la valeur de  $10^{-6}$  mbar pour injecter le mélange gazeux (argon et méthane) dans la chambre , juste après cette opération la pression diminue jusqu'à  $10^{-2}$  mbar et cela la pression de travail.

Dans cette étape, on ajuste les paramètres de dépôt i.e la puissance de générateur, les débits des gaz...etc. Ensuite la décharge électrique allume le plasma et nous attendons environ cinq minutes avant l'enlèvement du cache-cible pour commencer le dépôt sur les substrats, le temp de dépôt est fixé au début selon l'estimation de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur voulue.

Lorsqu'on aura fini la manipulation l'arrêt se déroule comme suite :

- On met le cache –cible a une position d'arrêt.
- Coupure des gaz. (Ar et CH<sub>4</sub>).
- Éteindre le générateur DC.
- Arrêt du pompage secondaire ensuite le pompage primaire.
- Enlèvement des échantillons et les faire passer à la caractérisation par différentes techniques d'analyse.

### **II.3 Techniques de caractérisation et d'analyses :**

Dans cette partie, nous allons lister les différentes techniques de caractérisation et d'analyse utilisée pour nos échantillons. Ces techniques sont :

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Spectrophotométrie ultraviolet-visible.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectrophotométrie UV-visible sont disponible au sein de notre laboratoire, cela nous a permis de caractériser sur place nos échantillons après le dépôt, quant à la caractérisation morphologique par Microscopie électronique à balayage (MEB) on la fait au niveau de la centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (C.R.T.S.E) d'EL Harrach.

#### **II.3.1 Spectrophotométrie ultraviolet-visible :**

L'appareil utilisé pour l'enregistrement des spectres de transmission optique est le carry 500 <<VARIAN>> à double faisceau (*Figure II.2*), dont la gamme spectrale s'étend de 300 à 2500 nm. La mesure a été effectuée sur des échantillons de  $(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)$  déposé sur du verre de laboratoire.





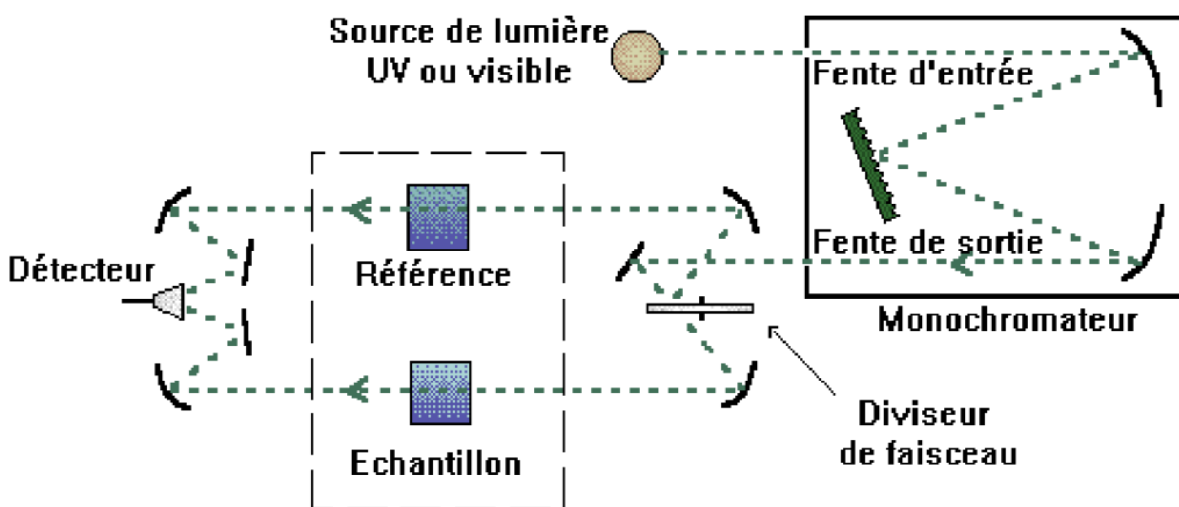
*Figure II.2 : Spectrophotomètre UV-visible carry 500<<VARIAN>>*

Un spectrophotomètre est constitué de 4 parties essentielles (*Figure II.3*) :

- Source lumineuse.
- Monochromateur.

Son rôle est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

- Compartiment échantillons.
- Détecteur.



*Figure II.3 Schéma de principe de spectrophotomètre à double faisceau*

Dans nos études des spectres de transmission obtenue, on peut estimer la valeur du coefficient d'absorption  $\langle\langle\alpha\rangle\rangle$ , l'indice de réfraction  $\langle\langle n\rangle\rangle$ , l'épaisseur de la couche  $\langle\langle d\rangle\rangle$  et le gap optique.

La transmission  $\langle\langle T\rangle\rangle$  est définie comme le rapport entre l'intensité du faisceau transmis par la couche mince absorbante et l'intensité du faisceau incident.

L'expression générale de la transmission optique d'une couche mince déposée sur un support épais est donnée par la relation suivante [28] :

$$T(\lambda) = \frac{A}{B \exp(\alpha d) + C + D}$$

Avec :

$$A = 16N(n^2 + k^2)$$

$$B = (k^2 + (n+1)^2) ((n+N^2)(n+1) + k^2);$$

$$C = ((n^2 + k^2 - 1)(N^2 - n^2 - k^2) + 2k^2(N^2 + 1) \cos(2\Phi) + (2(n^2 + k^2 - N^2) + (N^2 + 1)(n^2 + k^2 - 1)) \sin(2\Phi));$$

$$D = ((n-1)^2 + k^2)(n - N^2)(n - N) + k^2;$$

Où :

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau incident

$d$  : l'épaisseur de la couche

$k$  : le coefficient d'extinction relié au coefficient d'absorption,  $\alpha$  par :  $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$  ;

$n$  : l'indice de réfraction de la couche;

$N$  : l'indice de réfraction du support (substrat)

$\varphi$  : le déphasage dû à la différence de marche optique.  $\varphi = \frac{2\pi n d}{\lambda}$ .

La Figure II.4 représente un spectre typique de transmission optique d'une couche, il est clair que cette figure se décompose en trois régions :

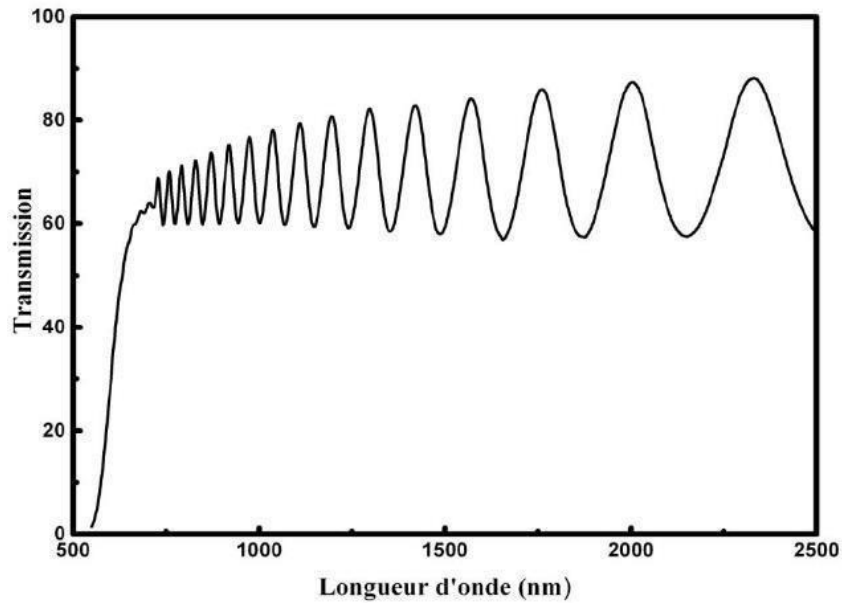


Figure II.4: spectre de transmission optique d'une couche

**Région de transparence :**

Dans cette région les maxima et les minima gardent les mêmes valeurs de transmission où l'absorption est négligeable, on peut estimer la relation de dispersion de l'indice de réfraction statique "ns" et l'épaisseur de la couche "d " selon les positions et l'intensité moyenne des franges d'interférence. L'expression de l'épaisseur de la couche mince est la suivante :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}$$

Avec  $n_1$  et  $n_2$  les indices de réfraction de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .

**Région de faible absorption :**

Dans cette région les extrema diminuent et les franges d'interférence sont présentes toujours, l'exploitation de cette partie du spectre nous permet de déterminer la relation de dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

**Région de forte absorption :**

Dans cette région les franges d'interférences disparaissent et la transmission diminue fortement, l'exploitation de cette partie du spectre nous permet de déterminer le coefficient d'absorption " $\alpha$ " pour les grandes énergies, aussi nous pouvons évaluer le Gap optique " $E_g$ " à partir de la relation de Tauc [29] :

$$(h\nu\alpha)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \dots\dots\dots$$

Où B est une constante de proportionnalité indépendante de l'énergie

Par l'extrapolation de la partie linéaire de la variation de  $(h\nu\alpha)^{1/2}$  en fonction de  $h\nu$  jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies ce gap peut donc être obtenu.

Les procédures détaillées sur l'exploitation des spectres de transmission sont mentionnées dans les références [28, 30, 31].

**II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie infrarouge ou spectrométrie vibrationnelle consiste à envoyer un rayonnement lumineux, de longueur d'onde  $\lambda$  sur l'échantillon à caractériser. Il est d'usage de désigner par leur nombre d'onde  $\nu$ , exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , les différentes composantes monochromatiques du rayonnement [ $\nu (\text{cm}^{-1}) = 10^4 / \lambda$ ].

La spectroscopie infrarouge mesure les vibrations propres des groupements moléculaires ou du réseau des atomes constituant le matériau, caractérisées par une résonance d'absorption [32].

**Dispositif expérimental :**

Les mesures d'absorption infrarouge ont été effectuées sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type <<Nexus thermonicolet IR-TF>> disponible dans notre laboratoire ( *Figure II.5* ), sur un substrat de silicium poli-optique.



*Figure II.5 : spectromètre IR-TF Nexus thermonicolet*

Le spectromètre à transformée de Fourier ( FTIR ) est constitué d'un spectromètre mesurant l'absorption des vibrations et d'un interféromètre de Michelson , cet interféromètre se compose d'une lame semi-transparente qui sépare le faisceau en deux parties qui vont se réfléchir sur deux miroirs. L'un est fixe, le second est en mouvement lorsque ces deux faisceaux se recomposent en sortie de la lame séparatrice, un interférogramme , induit par la différence de chemin optique entre les deux trajets, est obtenu. Cet interférogramme est modulé par le mouvement du miroir (*Figure II.6*) [32].

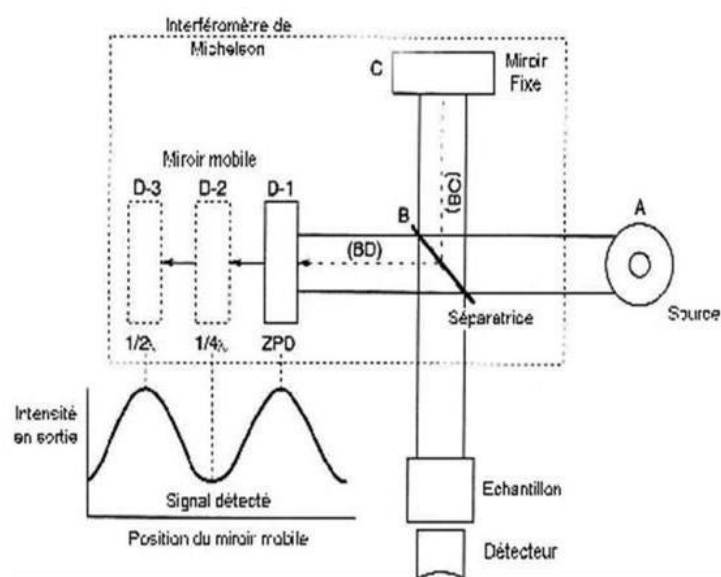


Figure II.6: Schéma d'un spectromètre de fourrier

Pour plus de détails sur l'instrumentation d'un spectromètre FTIR , voir la référence[33].

**Les informations tirées des spectres FTIR sont de deux sortes :**

**Informations qualitatives :** les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différentes groupes chimiques présents. **Le (Tableau II.1)** présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

**Tableau (II.1) : Fréquence FT-IR :**

Fréquence ( $cm^{-1}$ )	Liaison / Mode	Fréquence ( $cm^{-1}$ )	Liaison / Mode
457	<i>Si - C</i>	1102	<i>Si - C - Ox<sub>2</sub> Si - O</i>
464	<i>SiO<sub>x</sub></i>	1170	<i>Si - H<sub>2</sub></i>
612	<i>S - H<sub>x</sub> Si - C</i>	1630	<i>CO simple</i>
626	<i>Si - H</i>	1700	<i>CO double</i>
662	<i>Si - H<sub>2</sub></i>	2082	<i>Si - H</i>
799	<i>SI - OH<sub>2</sub> SiO - H</i>	2138	<i>CO - H<sub>3</sub></i>
832	<i>C - Ox<sub>2</sub> SiC amorphe</i>	2190	<i>O<sub>2</sub>Si - H<sub>2</sub> OySi - Hx</i>
880	<i>Si - H<sub>2</sub></i>	2202	<i>O<sub>3</sub>Si - H<sub>2</sub> OSi - H<sub>2</sub></i>
908	<i>Si - H<sub>3</sub></i>	2248	<i>O<sub>3</sub>Si - H</i>
937	<i>Si - O - Si</i>	3000	<i>SiO - H</i>
1080	<i>Si - O - Si</i>	2350	<i>CO<sub>2</sub></i>

**Information quantitative :** l'intensité de l'absorption a la longueur d'onde caractéristiques est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

En mesurant l'air du signal caractéristique, si on connaît l'épaisseur de la couche, on peut comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons. Nous pouvons avoir une mesure absolue des couches par une autre technique afin d'avoir une relation expérimentale entre l'intensité du signal et la proportion.

**II.3.3 Microscopie électronique à balayage MEB :**

La microscopie optique qui utilise les photons est une technique d'observation de la topographie de la surface, contrairement à la microscopie électronique à balayage qui utilise un faisceau d'électrons pour avoir ici d'observer l'échantillon. Dans ce cas les électrons permettent d'atteindre une meilleure résolution de l'ordre de 3 à 10 nm, grâce à la plus faible longueur d'onde associé [34].

La microscopie électronique est basée sur l'utilisation des interactions électrons-matière qui sont illustrées sur la (Figure II.7)

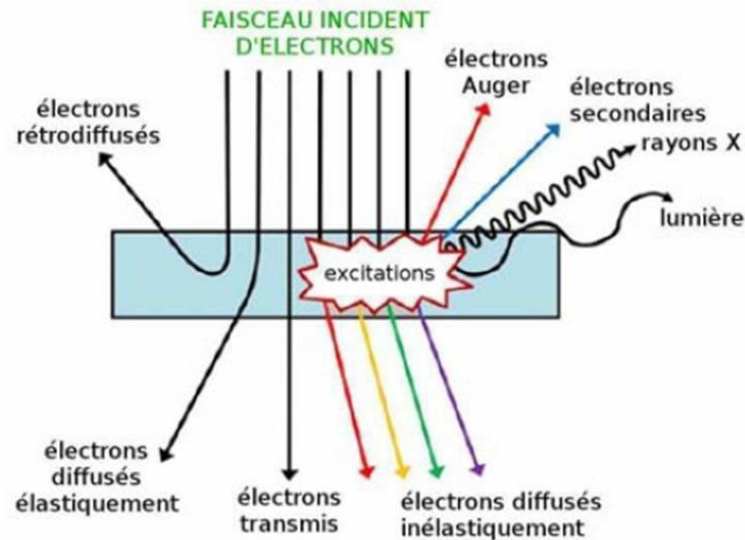


Figure II.7 Effet de l'interaction électrons-matière [35]

Le principe du MEB repose sur la détection des électrons secondaires émis après le balayage de la surface par un faisceau d'électrons très fin, cette opération permet de reconstituer point par point une image et d'obtenir ainsi une cartographie de la zone balayée.

**Un microscope électronique à balayage est constitué essentiellement par :**

- 1) **canon à électron** : le canon sert à produire les électrons primaire. La source de ces électrons est généralement un filament tungstène, le filament est chauffée grâce à un générateur . Ensuite les électrons sont accélérés par une différence de potentiel entre la cathode et l'anode , et l'émission d'un faisceau d'électrons . La cathode wehnelt permet de régler l'intensité du faisceau et d'augmenter considérablement l'émission thermoélectronique produite. L'intérieur de l'appareil se trouve sous vide secondaire afin d'éviter que le faisceau ne soit dévié par les molécules de l'air.
- 2) **Colonne électronique** : la colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétique, ces lentilles sont dessinées à focaliser le faisceau électronique en une tâche ponctuelle. Il y'a aussi dans la colonne électronique une paire de bobine défectrices qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.



**3) Détecteur des électrons secondaire :** les électrons secondaires sont détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur associé à un photomultiplicateur qui convertit ensuite les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.

**II.4 Résultats et discussions :**

L'objectif de la présente partie est la présentation et la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur l'effet de l'épaisseur, le débit du gaz méthane ( $CH_4$ ), et la puissance plasma sur les propriétés du  $(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)$  déposé en couches minces par la technique de pulvérisation DC magnétron.

Nous avons préparé cinq échantillons à différents débits du gaz méthane ( $CH_4$ ), tout en maintenant les autres paramètres de dépôt constants à savoir : le débit d'argon ( $D_{ar}$ ), la puissance plasma, temp de dépôt.

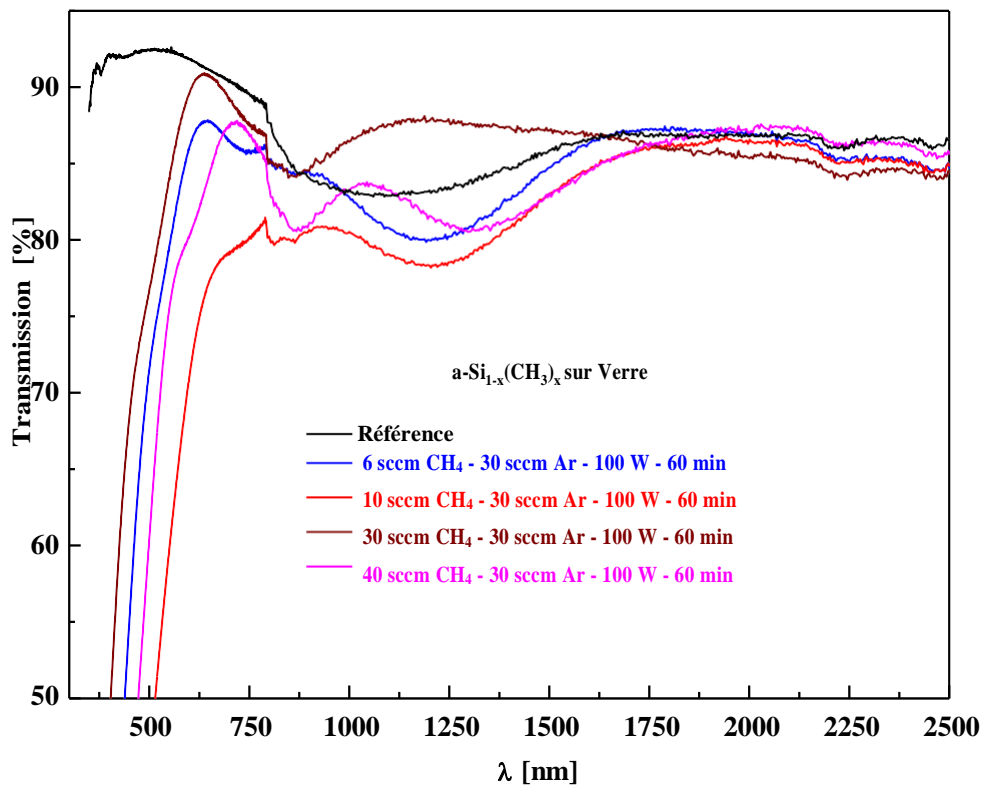
**Tableau (II.2) : conditions du dépôt :**

Echantillons	E1	E2	E3	E4	E5
Débit d'argon $D_{ar}$ (SCCM)	30	30	30	30	30
Débit de $CH_4$ (SCCM)	6	10	20	30	40
Distance (cm)	10	10	10	10	10
P avant le dépôt (mbar)	$6 * 10^{-6}$	$6 * 10^{-6}$	$6 * 10^{-6}$	$6 * 10^{-6}$	$6 * 10^{-6}$
P pendant le dépôt (mbar)	$1.05 * 10^{-2}$	$1.05 * 10^{-2}$	$1.05 * 10^{-2}$	$1.05 * 10^{-2}$	$1.05 * 10^{-2}$
Temps de dépôt (min)	60	60	60	60	60
Puissance plasma (w)	100	100	100	100	100

**II.4.1 Caractérisation optique des échantillons :**

**II.4.1.1 Caractérisation et analyse par spectroscopie uv-visible :**

La ( figure II.8 ) présente les différentes spectres de transmission optique obtenu. Le traitement de ces spectre de transmission optique et en particulier la zone de transparence , nous a permis d'atteindre pour tous nos échantillon l'indice de réfraction statique et l'épaisseur.



*figure II.8 : spectres de transmission optique pour différentes échantillon*

**Calcul de transmission :**

le calcul de la transmission au 1<sup>er</sup> minimum se fait à l'aide de l'expression suivante, pour des valeurs quelconques de l'indice statique ( $n_s$ ) :

$$T(\lambda'_0) = \frac{4 * N * n_s^2}{n_s^4 + n_s^2 * (N^2 + 1) + N^2}$$

$n_s$  : indice statique

$N$  : indice du support (N=1.55 pour le verre ; N=1.46 pour le quartz)

**Calcul de l'indice ( $n_s$ ) :** Pour des valeurs quelconques de la transmission au 1<sup>er</sup> minimum, le calcul de l'indice statique se fait à l'aide de l'expression suivante :

$$n_s^2 = \frac{-((N^2 + 1) * T(\lambda'_0) - \sqrt{\Delta})}{2 * T(\lambda'_0)}$$

Avec :  $\Delta = ((N + 1)^2 * T(\lambda'_0) - 4 * N) * ((N - 1)^2 - 4 * N)$

$T(\lambda'_0)$  : Transmission au 1<sup>er</sup> minimum

**Remarques :**

- Les valeurs trouvées pour l'indice statique doivent être identiques.
- La valeur **N** de l'indice du support (verre ou quartz) affecte peu la valeur de l'indice statique.

**Calcul de l'épaisseur de la couche mince (**d**) :**

$$n_s \cdot d = 2m_0 \frac{\lambda}{4} \quad \text{Pour le maxima (Voir la courbe les maximums de transmission)}$$

$$n_s \cdot d = (2m_0 + 1) \frac{\lambda}{4} \quad \text{Pour les minima (Voir la courbe les minimums de transmission)}$$

Il faut tracer :  $1/\lambda$  en fonction ( $l_i - l_0$ ) soit 0, 2, 4, 6, 8, 10, etc pour déterminer  $2m_0$  qui est l'extrapolation (en fonction du nombre de maximum). Il faut tracer :  $1/\lambda$  en fonction ( $l_i - l_0$ ) soit 1, 3, 5, 7, 9, 11, etc. pour déterminer ( $2m_0 + 1$ ) qui est l'extrapolation (en fonction du nombre de minimum). Après avoir terminé les calculs de l'épaisseur de chaque couches nous avons trouvé les résultats suivante :

- 6 sccm CH4 - 30 sccm Ar - 100 W - 60 min : Epaisseur = 277 nm
- 10 sccm CH4 - 30 sccm Ar - 100 W - 60 min : Epaisseur = 349 nm
- 30 sccm CH4 - 30 sccm Ar - 100 W - 60 min : Epaisseur = 1002 nm
- 40 sccm CH4 - 30 sccm Ar - 100 W - 60 min : Epaisseur = 1277nm

**Calcul du Gap de de la couche mince ( $E_{gap}$ ) :**

Connaissant  $2m_0$  et  $n_s$  on détermine **d** l'épaisseur puis remonté de **d** (épaisseur de la couche) au gap optique ( $E_g$ ) par le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ).

II.4.1.2 Caractérisation et analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

le but de cette partie est l'étude des différentes liaisons chimiques possibles et les groupements fonctionnelles de la couche mince de  $(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)$  par spectroscopie infrarouge (FT-IR) en utilisant un spectromètre Nexus thermonicolet, les figures suivantes montre les spectres infrarouge du  $(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)$  :

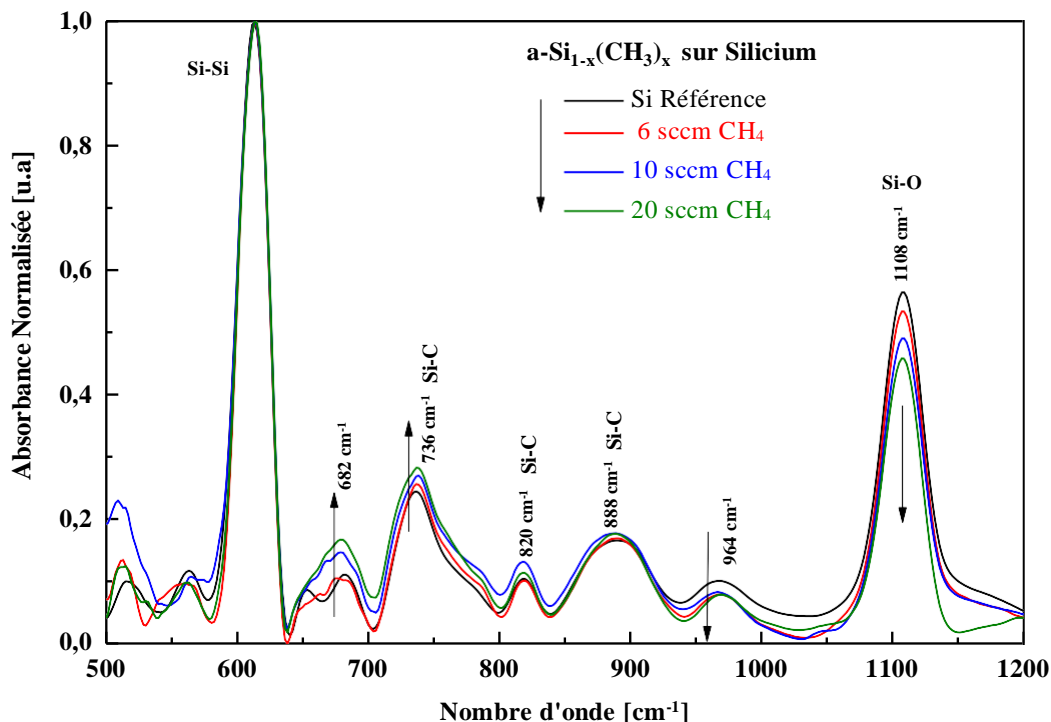


Figure II.9 : spectre infrarouge de la couche mince de  $(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)$  sur silicium pour les échantillons de (6-10-20 Sccm) de  $CH_4$

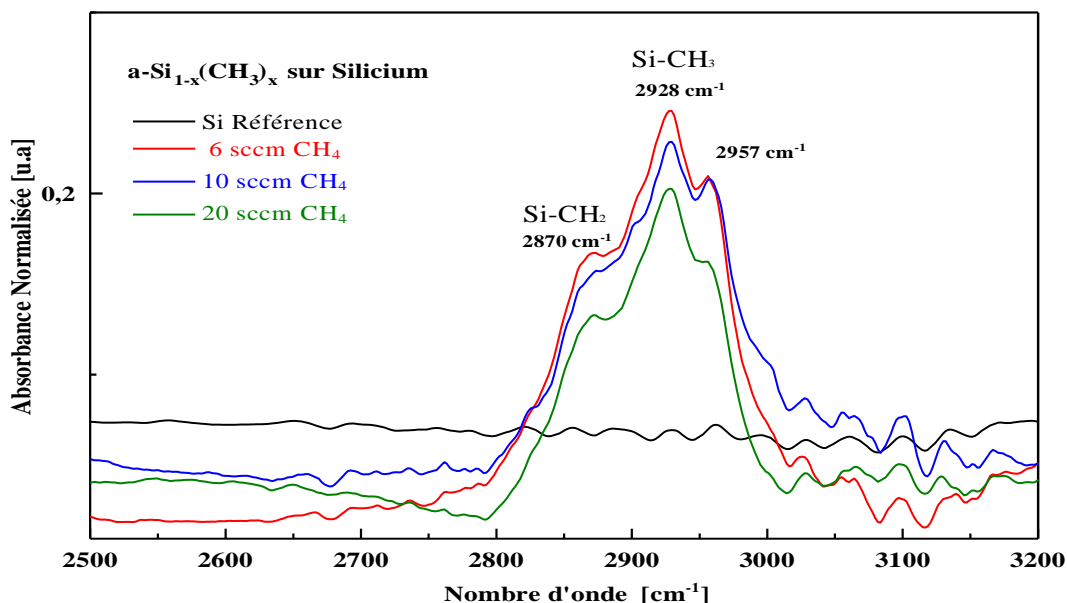


Figure II.10 : spectre infrarouge de la couche mince de  $(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)$  sur silicium pour les échantillons de (6-10-20 Sccm) de  $CH_4$

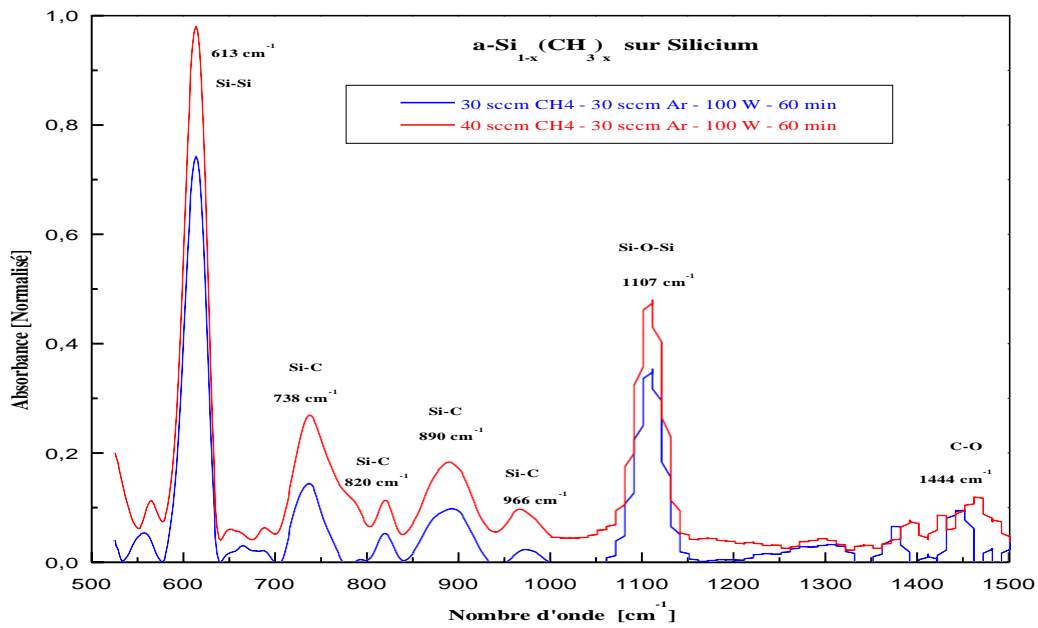


Figure II.11 : spectre infrarouge de la couche mince de (a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>) sur silicium, pour les échantillons de (30-40 Sccm) de CH<sub>4</sub>

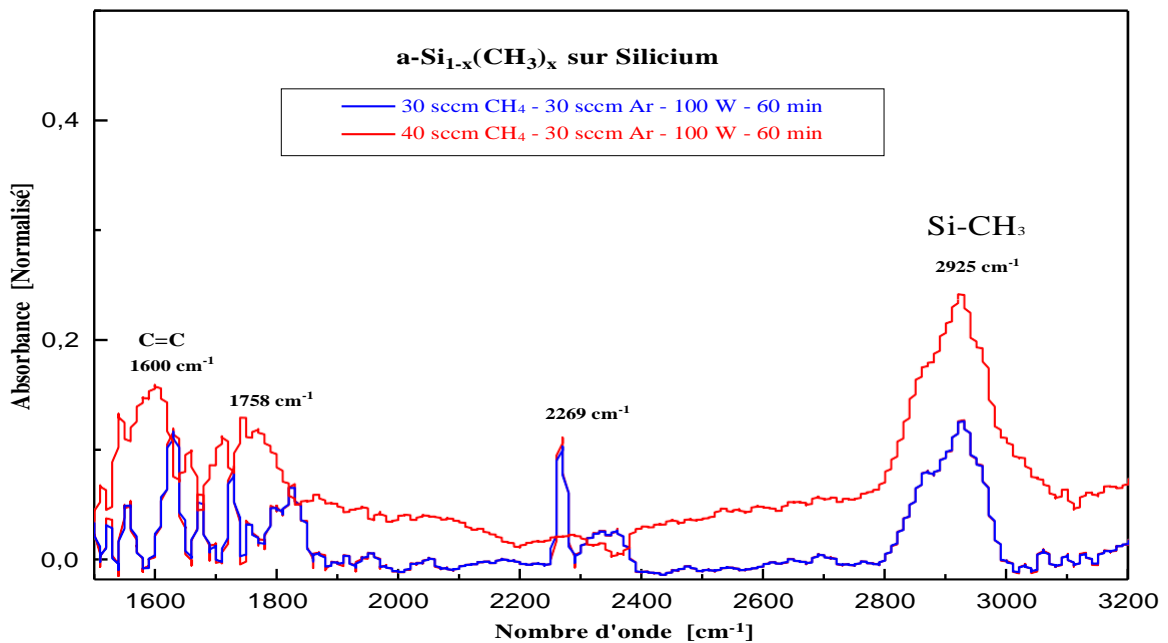


Figure II.12 : spectre infrarouge de la couche mince de(a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>) sur silicium, pour les échantillons de (30-40 Sccm)de CH<sub>4</sub>

- Le pic situé à  $613\text{cm}^{-1}$  : correspond à la liaison Si-Si
- Le pic situé à  $736\text{cm}^{-1}$  : correspond à la liaison Si-C
- Le pic situé à  $1108\text{cm}^{-1}$  : correspond à la liaison Si-O
- Le pic situé à  $1444\text{cm}^{-1}$  : correspond à la liaison C-O
- Le pic situé à  $1600\text{cm}^{-1}$  : correspond à la liaison C-C
- Le pic situé à  $2870\text{cm}^{-1}$  : correspond à la liaison Si-CH<sub>2</sub>
- Le pic situé à  $2925\text{cm}^{-1}$  : correspond à la liaison Si-CH<sub>3</sub>

L'absorption infrarouge met en évidence la vibration de certains types de liaisons présente dans le matériau et ce , à travers l'énergie ou le nombre d'onde (où la fréquence ) de cette absorption et son mode de vibration elle nous permet donc à travers l'intensité des absorption liées aux vibrations des liaisons Si-CH<sub>3</sub> d'estimer la concentration de CH<sub>3</sub> dans les couches.

**Conclusion :**

Dans cette partie, Notre objectif était d'obtenir des couches minces de type  $(a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x)$ , nous avons donc fait cinq échantillons à différentes débits du gaz méthane(CH<sub>4</sub>), tout en maintenant les autres paramètres de dépôt constants afin d'obtenir le maximum des liaisons de Si-CH<sub>3</sub>, l'analyse des spectres de transmission optique montre que l'épaisseur de chaque échantillon augmente avec l'augmentation du débit du gaz de CH<sub>4</sub> dans le dépôt. Les résultats d'analyse FTIR montrent que la liaison Si-CH<sub>3</sub> présente dans chaque échantillon mais avec des pourcentages différentes.

# **CHAPITRE III**

## **Application à l'insertion du lithium**

**( suite Partie experimentale )**

Dans ce chapitre on a fait l'application sur l'insertion des ions du lithium dans les couches minces de  $(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)$  par le cyclage galvano-statique pour d'accéder à des valeurs caractéristiques de l'électrode négative (anode). nous avons caractériser la morphologie de l'anode matériau hôte avant et après l'insertion.

### **III.1 Caractérisation électrochimique :**

#### **III.1.1 Cyclage galvanostatique :**

Cette technique consiste à imposer un courant ( $I$ ) d'intensité constante et à suivre l'évolution de la tension de l'électrode ou de la ddp aux bornes du générateur complet en fonction du temps. L'intensité du courant est choisie de manière à ce que la capacité massique théorique  $Q_{th,m}$  de l'électrode de lithium, notée également  $C$  et égal à  $4200 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour le composé  $Li_{44}Si$  soit atteinte en  $N$  heures en supposant le rendement faradique de 100 %. Le régime de charge/décharge et alors dit égal à  $(C/N)$  par exemple un régime  $C/5$  correspond ainsi, à l'insertion ou la désinsertion du lithium à une intensité de courant de  $840 \text{ mAh.g}^{-1}$  prise en valeur absolue.

La quantité d'électricité mise en jeu au cours du cycle est rapportée à l'unité de masse active de l'électrode, ou capacité massique, est en général la grandeur caractéristique de l'électrode ou du générateur étudié. La méthode de chrono potentiométrie à courant constant est classique pour l'étude des systèmes électrochimiques. Le cyclage Galvano statique consiste en une charge de l'électrode ou du générateur considéré à intensité constante, suivie d'une décharge, à courant constant et de signe opposé, ou bien à la séquence inverse décharge-charge, ce cycle pouvant être répété un certain nombre de fois.

Les courbes de charge-décharge,  $E(t)$  en fonction du temps permettent d'accéder à des valeurs caractéristiques de l'électrode telles que :

- Capacité massique atteinte  $Q_{m,di}/ \text{mAh.g}^{-1}$  lors de la  $i^{\text{ème}}$  décharge (insertion) .
- Capacité massique  $Q_{m,ci}/ \text{mAh.g}^{-1}$  atteinte lors de la  $i^{\text{ème}}$  charge (désinsertion).
- Capacité irréversible  $Q_{m,irrev}/ \text{mAh.g}^{-1}$  qui représente la capacité massique 'perdu' lors des  $n$  premiers cycles (ou cycles de formation).
- Capacité réversible  $Q_{m,rev}/ \text{mAh.g}^{-1}$  qui correspond à la capacité massique en charge au moment où durées de décharge et charge s'égalisent.

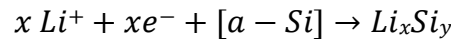


**III.1.2 Méthode de calcul du courant :**

La capacité de stockage est proportionnelle au courant appliquée :

$$Qt_h = \frac{I \cdot t_{ci}}{m}$$

La capacité de stockage d'ions lithium dépend principalement de la structure du matériau hôte (composé, alliage,...), l'insertion du lithium se fait suivant la réaction :



Dans la littérature, la structure qui présente un stockage maximum d'ions est de la forme  $Li_{22}Si_5$  [36], ou chaque atome de Si se lie avec 4.4 atomes de Li ( $N_{Li}=N_{Si} \times 4.4$ ) , d'où la nécessité de déterminer le nombre d'atome de Si ( $N_{Si}$ ) dans la couche à insérer.

- Pour une couche mince du silicium amorphe (a-Si )de densité volumique de Si est  $2.3 \text{ g/cm}^3$  , d'épaisseur  $1.2\mu\text{m}$  et une surface  $1.44 \text{ cm}^2$ , la masse active est égale à  $m=397.44 \mu\text{g}$ , soit le volume de la couche soit de  $1.728 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ .
- Pour une couche mince du silicium amorphe carboné (a-Si :C) d'épaisseur  $80\text{nm}$  et une surface de  $1.44 \text{ cm}^2$ , la masse active est égale à  $m=26.49\mu\text{g}$ .

La détermination du courant appliqué est comme suit :

$$N_{Si} = (m_{Si} \times N_A) / M_{Si}$$

NA :Nombre d'avogadro : $6.023 \times 10^{23}$

M<sub>Si</sub> :Masse molaire de silicium ( $28\text{g/mole}$ )

$$N_{Si} = 8.539 \times 10^{18} \text{ atomes}$$

Comme  $N_{Li} = N_{Si} \times 4.4$  est le nombre d'atome de lithium  $N_{Li} = 3.757 \times 10^{19} \text{ atomes}$

Pour chaque ion de  $Li^+$  qui passe dans le circuit interne il y a libération d'électron dans le circuit externe. Le nombre d'électron pour un courant d'un Ampère appliquée pendant une heure et égale 3600 coulombs donc :

$$N_{Li}(C) = N_{Li} \times 1.6 \times 10^{-19} = 6.011 \text{ coulomb} , \text{ on a } (I) = 1.669 \times 10^{-3} \text{ Ampère pendant une heure} .$$

En choisissant le nombre d'insertion C/10 donc le mode d'insertion C/10 alors pour  $t=10\text{h}$  il faut appliquée un courant  $(I)=1.669 \times 10^{-4}$  Ampère.

### III.2 Procédé expérimental :

Les cellules étudiées sont assemblées à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (*Figure III.1*), cette dernière nous garantir d'éviter l'oxydation du lithium métallique à l'air libre.



*Figure III.1 : boîte à gants utilisée pour l'assemblage*

Nous avons utilisé deux différents type de cellules qui contiennent deux électrodes, une de ces cellules composé en PVDF (poly fluorure de vinolienne qui est un polymère du fluorure de vinylidène ) fluor polymère thermoplastique très résistant et inerte et l'autre se compose de l'inox (*Figure III.2*), l'insertion électrochimique est réalisée en milieu électrolytique liquide.

Ces cellules se composent de deux parties :

- Un contact en laiton : pour la cathode (lithium métallique).
- Un contact en laiton : pour l'anode (matériau hôte).

La fermeture de ces cellules se fait par des boulons de fixation, et l'étanchéité est assurée par un joint torique.



Figure III.2 : cellules de testes

### III.2.1 Electrode négative :

Nous avons utilisé les couches minces de  $(a-si_{1-x}(CH_3)_x)$  comme électrode négative (Anode), ces couches ont été élaborées par la technique de pulvérisation cathodique en magnétron.

### III.2.2 Electrode positive :

La cathode qu'ont travaillé avec c'est le lithium-metallique de forme lingot on l'avait sculpté sous forme de carrée de surface et d'épaisseur quelquonque, c'est le matériau d'insertion où les ions de lithium diffusent de la surface vers l'intérieur du matériau hôte .

### II.2.3 Electrolyte :

Électrolyte utilisé est de :  $LiPF_6+EC+PC$  et  $LiPF_6+EC+DMC$  est choisi en fonctions de ses performances conductivité maximale, viscosité minimale et concentration 1 M. Dans cet électrolyte, une membrane en polypropylène et une autre en microfibre de verre sont imbibée pour un temp suffisant afin d'être bien mouillé pour faciliter le déplacement des ions  $Li^+$  vers le matériau hôte.

### III.2.1 Étapes de l'assemblage de la cellule d'insertion :

Dans la boîte à gants nous avons introduit seulement la cellule et l'échantillon, les autres produits chimiques et matériels ils sont déjà dans la boîte à gants.

Pour assembler notre cellule nous procédons comme suit :

- La pastille en cuivre avec le dépôt de  $(\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x)$  est placée sur le contact arrière de la cellule.
- Après, la membrane en polypropylène et la membrane de microfibre de verre sont placées sur le dépôt.
- Ensuite, les pastilles de lithium sont déposées sur les membranes.
- Enfin, nous fermons notre cellule par la partie qui contient la cathode.
- Nous vérifions l'absence de court-circuit de la cellule par le multimètre et nous mesurons juste après la valeur de la tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ).

Après avoir terminé l'assemblage de la cellule nous mettons en place cette dernière dans la station électrochimique d'une marque biologique de type VMP qui joue le rôle d'un potentiostat-galvanostat plus l'impédance spectroscopie, pour démarrer le cyclage insertion-désinsertion.



Figure III.3 : Montage de la station électrochimique avec la cellule d'insertion

**III.3 Méthode électrochimique d'insertion :**

Nous avons imposé un courant ( I ) d'intensité constante pour insérer les ions de Li ,après nous avons suivi l'évolution de la tension ou bien la ddp aux borne de la cellule en fonction du temp. L'intensité du courant est choisie de manière à ce que la capacité massique théorique  $Q_{th}/m$  de l'électrode de lithium afin que le rendement faradique soit 100%. Le régime de charge-décharge est alors dit égal à (C/N).

Par exemple un régime C/20 correspond ainsi, pour l'insertion ou la désinsertion du lithium dans le matériau hôte, un courant de réduction est imposé à l'électrode de ce dernier ( $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x$ ) puis le sens du courant est inversé lorsque la ddp aux borne de la cellule atteint la valeur limite inférieur en réduction ou bien en décharge , cette valeur que nous l'avons choisi généralement de l'ordre de 0.005V et pas de l'ordre 0V pour éviter la réaction d'oxydation du cuivre dans la cellule , ensuite la valeur limite supérieur est de 2.5V en charge .

Ces cyclages galvano statiques sont effectués sur des cellules à deux électrodes :

- Li/électrolyte  $\text{LiPF}_6 + \text{EC} + \text{PC}$  de concentration 1M/ ( $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x$  ).
- Li/électrolyte  $\text{LiPF}_6 + \text{EC} + \text{DMC}$  de concentration 1M/ ( $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x$ ).

Ces cellules sont réalisées à l'aide de la station électrochimique de type VMP qui contient 8 canaux, assistées par un microordinateur avec un logiciel EC-Lab pour étudier les datas.

**Tableau (III.1) : valeurs des tensions du circuit ouvert (  $E_{co}$  ) des différentes cellules.**

N° cellule	$E_{co}$ (V)
$\text{LiPF}_6 + \text{EC} + \text{PC}$ 1M <b>(<math>\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x</math>)</b> 40 sccm $\text{CH}_4$ – 30 sccm Ar - 100 W – 60 min Epaisseur = 1277 nm Surface = 1.4 $\text{cm}^2$	2.57
$\text{LiPF}_6 + \text{EC} + \text{PC}$ 1M <b>(<math>\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x</math>)</b> 06 sccm $\text{CH}_4$ – 30 sccm Ar - 100 W – 60 min Epaisseur = 277 nm Surface = 1.4 $\text{cm}^2$	2.54

La (figures III.4) illustre l'allure de la variation de la ddp des électrodes en fonction du temps du déroulement d'insertion des cellules Li/électrolyte  $\text{LiPF}_6 + \text{EC} + \text{PC}$  de concentration  $1\text{M} / (\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x)$ . Cette méthode permet l'accès à des données techniques spécifiques aux accumulateurs tels que sa capacité massique en insertion et en désinsertion pour chaque cycle, ainsi que ses capacités réversible et irréversible. La capacité réversible correspond à la capacité massique en insertion et désinsertion au moment où la durée d'insertion et de désinsertion s'égalisent.

D'une manière simplifiée, les accumulateurs de nouvelle génération "à insertion", car au moins le matériau servant de cathode est un composé chimique dans la structure cristalline permet d'insérer et de désinsérer (de façon plus ou moins réversible) les ions lithium (Li).

L'anode peut être aussi un composé d'insertion (couramment le graphite mais il en existe d'autres), où tout simplement du lithium métallique (Li), L'électrolyte peut être soit liquide, soit polymère (voire sous une forme mixte : un gel).

En fait, le lithium est très réactif (même si ce métal est mou), car il se combine facilement avec l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , pour former de la lithine  $\text{LiOH}$ , Composé particulièrement stable, mais sans intérêt pour l'électro chimiste, de ce fait, l'atmosphère de l'assemblage doit être inerte.

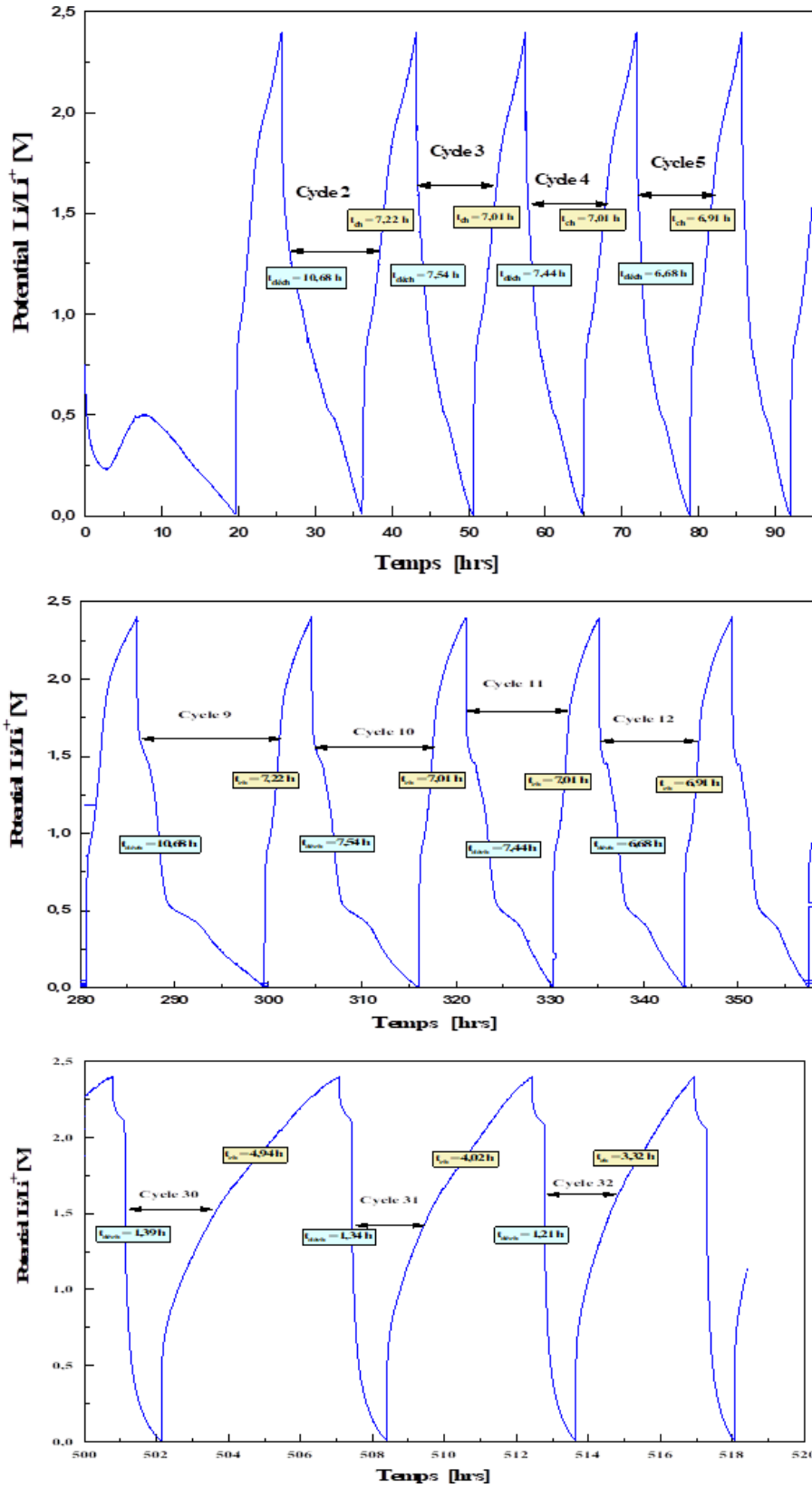


Figure III.4 : charge-décharge d'un accumulateur : Li métal/ $(\alpha-Si_{1-x}(CH_3)_x)$

A partir de la (Figure III.4) nous remarquons que le temp de décharge des douze premiers cycles est très élevé, et il se varie entre ) 10.68h-6.68h (ensuite, il diminue jusqu'à 1.21h à partir du 30<sup>ème</sup>, cela revient probablement à la surface endommagée du matériau hôte après l'insertion.

Pour le temp de charge, il garde une variation sur un intervalle de ( 7.22h-6.91h) pour les douze premiers cycles, et à partir du du 30<sup>ème</sup> cycle il diminue légèrement et il varie entre (4.94h-3.32h).

#### III.4 Caractérisation morphologique de la surface de l'électrode négative :

La morphologie de la surface du dépôt avant et après insertion d'ions a été réalisé par microscope électronique à balayage (MEB). (Figure III.5) montre la morphologie de la surface du dépôt 10 sccm CH<sub>4</sub>/30sccm Ar/100W/60Min. Avant insertion révélant une couche rugueuse et non uniforme a cause la surface rugueuse du substrat de départ (cuivre).

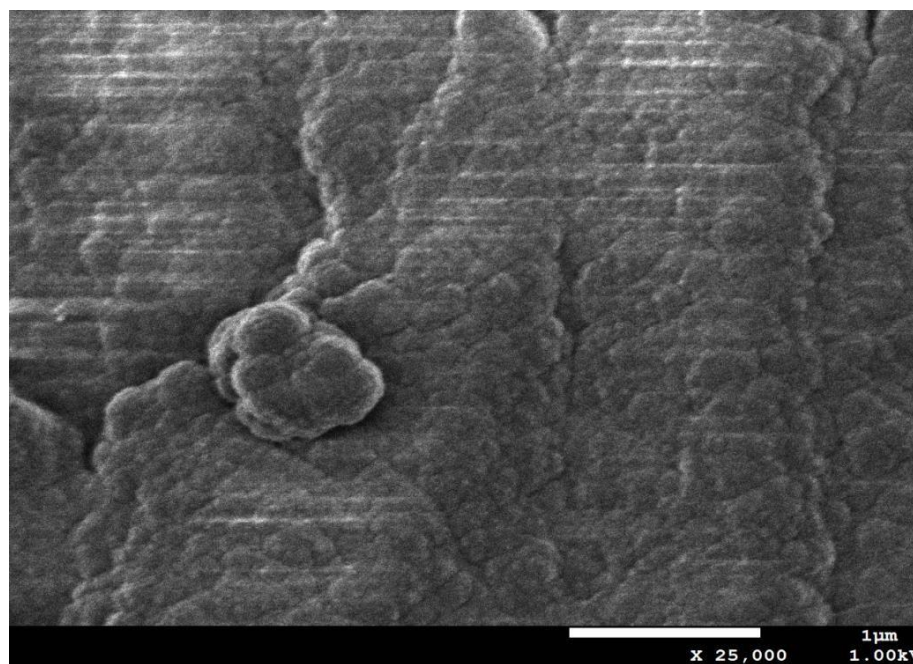


Figure III.5 : Image par microscope électronique à balayage de la surface d'une couche mince de  $(\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x)$  du dépôt ( 10sccm CH<sub>4</sub>/30sccm Ar/100W/60Min )



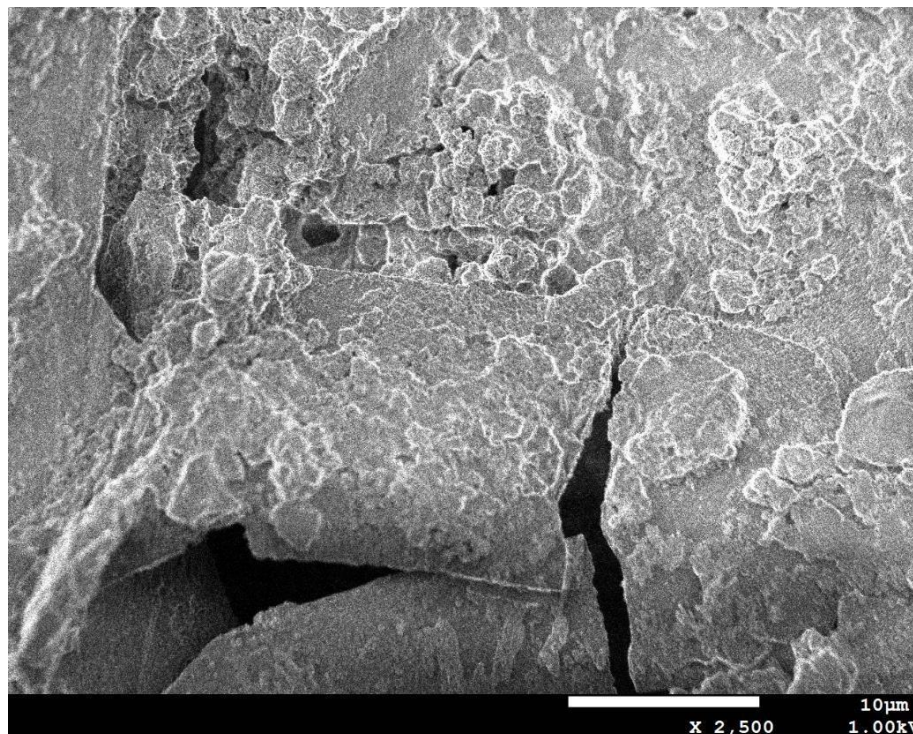


Figure III.6 : Image MEB après insertion de la surface d'une couche mince de  $(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)$  du dépôt ( 10sccm CH4/30sccm Ar/100W/60Min )

L'observation de la surface du matériau hôte du silicium amorphe  $(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)$  inséré présente une surface plus endommagée par rapport à la surface non insérée avec des craquements due à l'expansion volumique de la couche silicium pendant le cycle d'insertion/désinsertion du lithium (Figure III.6) .

### Conclusion :

Nous avons pu réaliser l'insertion des ions du lithium dans les couches minces de  $(a-Si_{1-x}(CH_3)_x)$  ;dépôt du ( 10sccm CH4/30sccm Ar/100W/60Min), ces couches de 349 nm d'épaisseur ont été déposées sur le cuivre en utilisant L'électrolyte  $LiPF_6 + EC + PC$  et de molarité 1M et une membrane du microfibre de verre.Finalement Ces couches ont prouvé leur efficacité en cyclage galvano statique.

### Conclusion générale :

L'objectif de ce travail était la caractérisation de l'insertion des ions dans les couches minces de silicium amorphe ( $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x$ ) par le cyclage galvanostatique en variant les paramètres électrochimiques avant et après le cyclage le matériau hôte utilisé comme anode a été caractérisé afin de mieux étudier le phénomène d'insertion/désinsertion, les résultats de caractérisation optiques et structurales montrant qu'on a pu insérer et désinsérer les ions  $\text{Li}^+$  dans la couche ( $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x$ ) ; dépôt du ( 10sccm  $\text{CH}_4$ /30sccm  $\text{Ar}$ /100W/60Min).

Les résultats d'analyse FTIR montrent que nous avons pu réaliser des insertions sur des couches minces ( $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x$ ) déposées sur le cuivre, ceci par l'apparition de l'intensité des pics des liaisons Si- $\text{CH}_3$  .

La morphologie de la surface du matériau hôte ( $\alpha\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x$ ) ; dépôt du ( 10sccm  $\text{CH}_4$ /30sccm  $\text{Ar}$ /100W/60Min) inséré et révélé par MEB est endommagée avec des craquements, à cause de l'expansion volumique de la couche de silicium pendant le cycle d'insertion/désinsertion du lithium .

## Références bibliographiques

1. Devillers, N., *Caractérisation et modélisation de composants de stockage électrochimique et électrostatique*. 2012, Université de Franche-Comté.
2. Khalfi, J., N. Boumaaz, and A. Soulmani, *Review on Lithium-Ion battery modeling for different applications*. International Journal of Engineering and Applied Physics, 2021. **1**(1): p. 38-47.
3. Whittingham, M.S., *History, evolution, and future status of energy storage*. Proceedings of the IEEE, 2012. **100**(Special Centennial Issue): p. 1518-1534.
4. Scrosati, B., *History of lithium batteries*. Journal of solid state electrochemistry, 2011. **15**(7): p. 1623-1630.
5. Kurzweil, P., *Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(14): p. 4424-4434.
6. Edfouf, Z., *Étude de nouveaux matériaux composites de type Si/Sn Ni/Al/C pour électrode négative de batteries lithium ion*. 2011, Université Paris-Est.
7. Gouze, A. *Le lithium: un métal stratégique*. in *Annales des Mines-Responsabilité et environnement*. 2010. ESKA.
8. Besenhard, J.O. and M. Winter, *Advances in battery technology: rechargeable magnesium batteries and novel negative-electrode materials for lithium ion batteries*. ChemPhysChem, 2002. **3**(2): p. 155-159.
9. Kamaledine, H., *Fonctionnalisation de Nanotubes pour la fabrication de batteries Lithium/Soufre et Lithium/Organique*. 2021, Université Paris-Saclay.
10. Radvanyi, E., *Compréhension des mécanismes de (dé) lithiation et de dégradation d'électrodes de silicium pour accumulateur Li-ion et étude de facteurs influents*. 2014, Université de Grenoble.
11. Phan, V.-P., *Étude et développement de couches minces de type de Si<sub>1-x</sub>Gex pour une utilisation comme électrode négative dans des microbatteries Li-ion*. 2010, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
12. Wang, Y. and G. Cao, *Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries*. Advanced materials, 2008. **20**(12): p. 2251-2269.
13. Guegan, D., *Stabilisation de matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion de structure désordonnée type NaCl: synthèse et caractérisation*. 2021, Université Grenoble Alpes.
14. Goriparti, S., et al., *Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries*. Journal of power sources, 2014. **257**: p. 421-443.

15. Scrosati, B., *Recent advances in lithium ion battery materials*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2461-2466.
16. Piątek, J., et al., *Sustainable Li-Ion Batteries: Chemistry and Recycling*. Advanced Energy Materials, 2021. **11**(43): p. 2003456.
17. Saisset, R., *thèse de doctorat*. 2004, institut national polytechniques toulouse, france.
18. Netz, A., R.A. Huggins, and W. Weppner, *The formation and properties of amorphous silicon as negative electrode reactant in lithium systems*. Journal of Power Sources, 2003. **119**: p. 95-100.
19. Demirkan, M., L. Trahey, and T. Karabacak, *Cycling performance of density modulated multilayer silicon thin film anodes in Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2015. **273**: p. 52-61.
20. Sourice, J., *Synthèse de nanocomposites cœur-coquille silicium carbone par pyrolyse laser double étage: application à l'anode de batterie lithium-ion*. 2015, Paris 11.
21. Vanpeene, V., *Étude par tomographie RX d'anodes à base de silicium pour batteries Li-ion*. 2019, Université de Lyon; Institut national de la recherche scientifique (Québec ....
22. CHOPRA, K., *'Thin films phenomena'*, Ed. 1975, McGraw-Hill Company London.
23. Bouchouareb, K., *Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS<sub>2</sub>*. mémoire de magister, univ. Mohamed Boudiaf Oran, 2015.
24. Manasterski, C., *La pulvérisation cathodique industrielle*. 2005: PPUR presses polytechniques.
25. Jiang, Y.M., *Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur*. 1992, Université Paris Sud-Paris XI.
26. Combadière, L., *Contribution à l'étude fondamentale de la pulvérisation cathodique magnétron réactive: application à la réalisation de couches minces de nitrure de titane*. 1992, Limoges.
27. Ido, S.I.S., M.K.M. Kashiwagi, and M.T.M. Takahashi, *Computational studies of plasma generation and control in a magnetron sputtering system*. Japanese journal of applied physics, 1999. **38**(7S): p. 4450.
28. M.Aoucher, *thèse de Magister*. 1984, USTHB, Alger.
29. Sze, S.M.J.W. and Sons, *Physics of semiconductor devices*. 1969, New York [etc.]: Wiley-Interscience, division of John Wiley & Sons.
30. j.perrin, *thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle* 1978, paris 6.
31. G.Farhi, *Thèse de Magister in Faculté de physique*. 1998, U.S.T.H.B.
32. Baudrant, A., *Caractérisation et nettoyage du silicium : caractérisation physico-chimique et nettoyage par voie humide*. 2003, Paris: Hermès Science Publications.

33. Willard, H.H., et al., *Instrumental methods of analysis*. 1988.
34. PAQUETON, H. and J. RUSTE, *Microscopie électronique à balayage Principe et équipement*. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, 2006(P865v2).
35. Keast, V., *Application of EELS in materials science*. Materials characterization, 2012. **73**: p. 1-7.
36. Laforge, B., *étude et développement de couches minces de germanium pour une utilisation comme électrode négative dans des microaccumulateurs Li-ion*. Décembre 2006, institut national polytechnique de lorraine ecole des mines de Nancy.