



**HAL**  
open science

# Élaboration et caractérisation de couches minces amorphes d'oxysulfures de molybdène utilisables comme électrode positive dans des générateurs électrochimiques

Elisabeth Schmidt

► **To cite this version:**

Elisabeth Schmidt. Élaboration et caractérisation de couches minces amorphes d'oxysulfures de molybdène utilisables comme électrode positive dans des générateurs électrochimiques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. NNT : 1993BOR10629 . tel-00134070

**HAL Id: tel-00134070**

**<https://theses.hal.science/tel-00134070>**

Submitted on 28 Feb 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

n° d'ordre : 982

# THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par Elisabeth SCHMIDT

Maître ès Sciences et Techniques

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

TITRE : *Elaboration et caractérisation de couches minces amorphes  
d'oxysulfures de molybdène utilisables comme électrode  
positive dans des générateurs électrochimiques*

*Soutenue le 9 novembre 1993*

Après avis de : Mme D. GONBEAU  
Mr G. OUVRARD

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. J. ETOURNEAU  
H. GASPAROUX  
Mme D. GONBEAU  
MM. A. LEVASSEUR  
G. MEUNIER  
G. OUVRARD  
J. SARRADIN  
J.P. TERRAT

Professeur  
Professeur  
Directeur de Recherche CNRS  
Professeur ENSCPB  
Maître de Conférences  
Ingénieur de Recherche CNRS  
Ingénieur de Recherche CNRS  
Ingénieur

Président

*Et enfin, je remercie toutes les personnes que j'ai côtoyées au cours de cette thèse et en particulier : V. ANDRIMAMPIANINA, H. BEN QLILLOU, M. BUTEL, F. CAPITAINE, H. COGNAC, L. DEMOURGUES, C. DUCHESNE, C. ESTOURNES, L. GAUTIER, K.S. HAN, J.P. PERES, A. ROUGIER, S. SAADOUNE, D.Y. SEUNG, J.M. TALLON, P. VINATIER.*

*Ce travail a été réalisé dans le groupe "Ionique du Solide", interface entre le Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, dirigé par Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de BORDEAUX, dirigée par Monsieur le Professeur H. GASPAROUX. Qu'ils veuillent agréer ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger cette thèse.*

*Je remercie également Madame D. GONBEAU, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de PAU et des Pays de l'Adour grâce à qui le chapitre XPS occupe une place si importante dans ce travail. Qu'elle soit également remerciée pour la disponibilité et la patience dont elle a fait preuve pour la réalisation et l'interprétation des spectres. De plus, elle me fait l'honneur de juger cette thèse et de participer à mon jury. Je lui exprime toute ma reconnaissance.*

*Je remercie également Monsieur G. OUVRARD, Ingénieur de Recherche au CNRS, à l'Institut des Matériaux de NANTES, d'avoir accepté de juger ce travail. Je lui suis reconnaissante d'avoir éclairci un certain nombre de points obscurs au cours de notre long entretien à NANTES.*

*Tous mes remerciements vont également à Monsieur J. SARRADIN, Ingénieur de Recherche CNRS, au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (Université de MONTPELLIER), qui a accepté de faire partie de mon jury de thèse.*

*Je remercie aussi Monsieur J.P. TERRAT, Ingénieur à HEF, à SAINT-ETIENNE, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*G. MEUNIER, Maître de Conférences, co-responsable de ce travail, a su me faire découvrir tous les mystères des techniques du vide et des couches minces et me faire partager sa grande expérience dans ce domaine. Qu'il en soit vivement remercié.*

*Monsieur A. LEVASSEUR, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de BORDEAUX, a su diriger mes recherches et me faire profiter tout au long de ce travail de sa grande expérience et de son dynamisme. Je lui exprime ici ma profonde reconnaissance.*

*Je remercie Madame G. PFISTER-GUILLOUZO pour le grand intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour tous les précieux conseils qu'elle nous a donnés concernant l'interprétation des résultats XPS.*

*J'en profite pour remercier L. BENOIST qui a étroitement collaboré à la réussite du chapitre XPS : il a su consacrer le temps nécessaire pour l'obtention de ces résultats très intéressants qui prendront une part importante dans sa propre thèse.*

*Pour la qualité des moyens mis à notre disposition pour les études électrochimiques, nous tenons à remercier C. DELMAS, co-responsable du groupe "Ionique du Solide". Mes remerciements vont également à M. MENETRIER pour ses précieux conseils concernant l'interprétation du comportement électrochimique de nos matériaux.*

*Je remercie F. WEILL pour son importante contribution à l'étude par microscopie électronique à transmission et diffraction électronique.*

*Je n'oublierai pas J.P. DOUMERC pour sa précieuse aide et les fructueuses discussions concernant le comportement électrique de nos matériaux.*

*Il m'est impossible de ne pas remercier M. LAHAYE pour les relations très amicales intra et extra-professionnelles que nous avons eues au cours de ces dernières années et que nous auront encore...*

*Je remercie également C. SOURISSEAU et E. FARGIN respectivement pour leur précieuse aide en matière de spectroscopie infrarouge et d'EXAFS.*

*Je ne saurais oublier R. OLAZCUAGA et E. MARQUESTAUT pour leur dynamisme et leur gentillesse : ils ont toujours su me soutenir même pendant les moments "difficiles"...*

*Tous mes remerciements vont à S. BRETHERS, C. DENAGE, H. DUJARRIC,, S. GILLMANN, B. GUILLAUME, J.P. MANAUD pour leur soutien et leur gentillesse au cours de ces trois années.*

*Une très grande part de mes remerciements vont à Sam LAMARTI, mon époux, pour son soutien moral (il a supporté mon stress tout au long de ces années) et matériel. Je lui suis également reconnaissante de la patience qu'il a eue !*

## SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u> .....	1
<u>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES GENERATEURS</u>	
<u>ELECTROCHIMIQUES</u> .....	4
I-1-DEFINITION .....	4
I-2-CARACTERISTIQUES D'UN GENERATEUR	
ELECTROCHIMIQUE.....	6
I-3-CRITERES DE CHOIX DES DIFFERENTS MATERIAUX	
CONSTITUANT UN GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE .....	7
I-3-1-L'électrode positive .....	7
I-3-2-L'électrode négative .....	9
I-3-3-L'électrolyte.....	9
<u>CHAPITRE II : DIFFERENTS DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX UTILISES...</u>	13
II-1-DESCRIPTION GENERALE DE L'APPAREILLAGE.....	13
II-2-LA PULVERISATION CATHODIQUE .....	15
II-2-1-Principe .....	15
II-2-2-Dispositif utilisé dans le cadre de ce travail.....	20
II-2-3-Elaboration des cibles.....	20
II-2-4-Conditions de dépôt.....	21
II-3-REALISATION DES GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES.....	21
II-4-TESTS DES GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES .....	24
<u>CHAPITRE III : CARACTERISATION DES FILMS MINCES</u>	
<u>D'OXY-SULFURES DE MOLYBDENE</u> .....	26
III-1-INTRODUCTION .....	26
III-2-ETUDE DE LA COMPOSITION DES FILMS MINCES DE	
MoO <sub>y</sub> S <sub>z</sub> PAR RBS.....	26
III-2-1-Principe de base .....	28
III-2-2-Résultats d'analyse RBS des films minces de MoO <sub>y</sub> S <sub>z</sub> .....	31
III-3-ANALYSE QUANTITATIVE DES FILMS MINCES	
D'OXY-SULFURES DE MOLYBDENE PAR	
MICROSONDE ELECTRONIQUE .....	33
III-3-1-Principe de base .....	33
III-3-2-Résultats obtenus pour les films minces de MoO <sub>y</sub> S <sub>z</sub> .....	37

III-4-ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE DES FILMS MINCES DE $\text{MoO}_y\text{S}_z$ PAR SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER.....	37
III-4-1-Principe de base.....	37
III-4-2-Analyse semi-quantitative.....	40
III-5-CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONNEMENT X (XPS) DES FILMS MINCES DE $\text{MoO}_y\text{S}_z$ .....	41
III-5-1-Remarques préliminaires .....	41
III-5-2-Conditions expérimentales.....	43
III-5-3-Etude des composés de référence .....	44
III-5-3-1-Sulfures de molybdène .....	44
III-5-3-2-Oxydes de molybdène.....	48
III-5-4-Analyse des films minces d'oxysulfures de molybdène.....	48
III-5-4-1-Influence du décapage mécanique.....	48
III-5-4-2-Characterisation par XPS d'un film mince de composition $\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{2,0}$ .....	52
III-5-4-3-Characterisation par XPS d'un film mince de composition $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{1,9}$ .....	55
III-5-4-4-Characterisation par XPS d'un film mince de composition $\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,6}$ .....	58
III-5-4-5-Characterisation par XPS d'un film mince de composition $\text{MoO}_{3,1}\text{S}_{0,1}$ .....	58
III-5-5-Discussion sur les résultats obtenus sur les différents films minces d'oxysulfures de molybdène $\text{MoO}_y\text{S}_z$ .....	58
III-5-5-1-Signal du molybdène.....	62
III-5-5-2-Signal du soufre .....	64
III-5-6-Influence de la teneur en oxygène.....	68
III-5-7-Intercalation et désintercalation électrochimiques du lithium dans les films minces d'oxysulfures de molybdène .....	71
III-5-7-1-Film mince de composition $\text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,0}$ .....	73
III-5-7-2-Film mince de composition $\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,9}$ .....	76
III-5-8-Conclusions.....	83
III-6-CARACTERISATION DES FILMS MINCES DE $\text{MoO}_y\text{S}_z$ PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	84
III-6-1-Spectres de référence.....	85
III-6-2-Etude des films minces d'oxysulfures de molybdène .....	88
III-6-2-1-Résultats expérimentaux.....	88
III-6-2-2-Discussion.....	88

III-7-PROPRIETES ELECTRIQUES ET OPTIQUES DES FILMS	
MINCES DE $\text{MoO}_y\text{S}_z$ .....	90
III-7-1-Propriétés électriques.....	92
III-7-2-Propriétés optiques.....	100
III-8-CARACTERISATION TEXTURALE DES FILMS MINCES	
D'OXYSULFURES DE MOLYBDENE .....	104
III-8-1-Diffraction des rayons X.....	104
III-8-2-Diffraction électronique.....	111
III-8-2-1-Couches minces n'ayant pas subi de recuit.....	111
III-8-2-2-Films recuits .....	116
III-9-CARACTERISATION DES FILMS MINCES	
D'OXYSULFURES DE MOLYBDENE PAR ABSORPTION	
D'UN RAYONNEMENT X.....	124
III-9-1-Principe de l'absorption d'un rayonnement X.....	124
III-9-2-Détermination de la masse volumique de différents films	
minces de $\text{MoO}_y\text{S}_z$ .....	124
III-9-3-Etude de la structure locale dans les films minces de	
$\text{MoO}_y\text{S}_z$ par EXAFS .....	126
III-9-3-1-Remarques préliminaires.....	126
III-9-3-2-Analyse d'un film mince de composition $\text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,1}$ .....	128
<u>CHAPITRE IV : ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE</u>	
<u>DES FILMS MINCES D'OXYSULFURES DE MOLYBDENE</u> .....	133
IV-1-SYSTEME Li/ELECTROLYTE LIQUIDE/ $\text{MoS}_2$ POLYCRISTALLIN .....	133
IV-2-SYSTEME Li/ELECTROLYTE LIQUIDE/ $\text{MoS}_3$ AMORPHE.....	135
IV-3-SYSTEME Li/ELECTROLYTE LIQUIDE/ $\text{MoO}_3$ POLYCRISTALLIN ....	137
IV-4-SYSTEME Li/ELECTROLYTE LIQUIDE/ $\text{MoO}_y\text{S}_z$ FILM MINCE .....	140
IV-4-1-Courbes de cyclage électrochimique de différents	
générateurs Li/E.L/ $\text{MoO}_y\text{S}_z$ .....	140
IV-4-2-Etude par voltamétrie cyclique .....	147
IV-5-PROPRIETES CINETIQUES DES OXYSULFURES DE	
MOLYBDENE .....	152
IV-5-1-Méthode de détermination du coefficient de diffusion	
du lithium dans les films minces d'oxysulfures de molybdène .....	152
IV-5-2-Diffusion du lithium dans les films minces d'oxysulfures	
de molybdène.....	155
IV-6-CONCLUSION.....	160



<u>CONCLUSION GENERALE</u> .....	161
<u>ANNEXE</u> .....	163
<u>BIBLIOGRAPHIE</u> .....	171
<u>LISTE DES FIGURES</u> .....	176
<u>LISTE DES TABLEAUX</u> .....	183

## INTRODUCTION

Les dichalcogénures d'élément de transition ( $\text{MX}_2$  où  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ta}, \dots$  et  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) suscitent, depuis un certain nombre d'années, un grand intérêt comme matériau d'électrode positive pour des générateurs électrochimiques. En effet, leur structure cristalline, bidimensionnelle, est caractérisée par des feuillets  $\text{XMx}$  liés entre eux par des liaisons de Van der Waals : ces composés se prêtent donc bien à l'intercalation des alcalins tels que le lithium, le sodium et même le potassium.

$\text{TiS}_2$  est l'archétype de cette famille de matériaux. Il fut utilisé comme matériau de départ par R. DORMOY pour préparer, par pulvérisation cathodique, des couches minces d'oxysulfures de titane amorphes qui se sont révélées être d'excellents matériaux d'électrode positive pour des microgénérateurs tout solide fonctionnant à la température ambiante (1). La chaîne électrochimique utilisée est la suivante :  $\text{Li}/\text{électrolyte solide}/\text{TiO}_x\text{S}_y$ . Les études menées sur ces nouveaux matériaux ont montré que les phénomènes d'oxydoréduction qui accompagnent l'intercalation et la désintercalation du lithium sont de faible ampleur et ne concernent qu'une partie des ions titane ( $\text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+}$ ) et soufre ( $\text{S}^{2-}, \text{S}_2^{2-}$ ).

La poursuite de ce type d'étude passait nécessairement par la préparation de nouveaux oxysulfures d'élément de transition choisis de telle sorte qu'ils puissent permettre une variation des degrés d'oxydation plus vaste.

L'utilisation du sulfure de molybdène comme matériau de départ devait permettre de répondre à ce critère. Facile à synthétiser,  $\text{MoS}_2$  est également relativement stable à l'air ; il s'hydrolyse beaucoup moins vite que  $\text{TiS}_2$ . Comme ce dernier, il fut étudié comme matériau d'électrode positive dans des systèmes électrochimiques. Les résultats obtenus, très satisfaisants dans ce domaine, ont permis à la société canadienne Moli Energy Limited de mettre au point, dans les années 80, des accumulateurs rechargeables  $\text{Li}/\text{électrolyte liquide}/\text{MoS}_2$  présentant un grand intérêt du point de vue électrochimique (2,3). Toute une série d'accumulateurs furent produits (et certains commercialisés) par cette société, allant de la pile de type R6

(AA-size MOLICEL) à des modèles de taille beaucoup plus importante (BC-size) : pour le premier modèle dont la capacité est de 0,6 Ah, un courant de 120 mA peut être obtenu en continu sous une tension variant de 2,4 V à 1,1 V. Un maximum de 200 cycles semble être possible (2).

A l'autre extrême de la gamme se trouve une batterie, composée de 6 éléments de type "BC", caractérisée par une capacité de 65 Ah et une énergie de  $70 \text{ Wh.kg}^{-1}$  : un maximum de 100 cycles semble être possible.

Le succès commercial de ces accumulateurs n'a pas été à la hauteur des espérances du fabricant, leurs performances étant par trop inférieures à celles des systèmes concurrents, déjà sur le marché depuis un grand nombre d'années ( $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ , Ni/Cd).

Toutefois, comme nous le verrons,  $\text{MoS}_2$  ne présente d'intérêt dans les générateurs électrochimiques qu'après avoir subi une modification structurale, irréversible, au cours de laquelle le molybdène change de coordinence.

La littérature rapporte également un grand nombre de travaux portant sur l'étude des propriétés tribologiques de  $\text{MoS}_2$  qui est un excellent lubrifiant aussi bien sous forme massive que sous forme de couches minces (4-10) : dans ce cas, il est nécessaire que les films soient cristallisés et que les feuillets (plan de glissement) soient parallèles au plan du substrat. A notre connaissance, aucun travail n'avait encore été réalisé sur des films minces de  $\text{MoS}_2$  ou d'oxysulfures utilisés comme matériaux d'électrode positive dans des générateurs électrochimiques.

Le premier chapitre du travail présenté dans ce mémoire consistera en une brève présentation des générateurs électrochimiques c'est-à-dire, non seulement leur principe de fonctionnement, mais aussi la justification du choix des différents constituants.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des techniques expérimentales utilisées aussi bien pour la réalisation des films minces d'oxysulfures de molybdène que pour leur manipulation.

Dans le troisième chapitre, nous développerons les résultats obtenus lors de la caractérisation physique et chimique des films minces d'oxysulfures de molybdène par diverses techniques dont l'XPS, la RBS, la spectroscopie des électrons AUGER, la microsonde électronique. Ceci nous apportera des informations essentielles pour la compréhension de leur comportement électrochimique qui sera détaillé dans le quatrième chapitre.

### REFERENCES

- (1) R. DORMOY,  
Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle BORDEAUX (1990)
- (2) K. BRANDT, F.C. LEMAN,  
J. Power Sources, 25 (1989) 265
- (3) K. BRANDT,  
J. Power Sources, 18 (1986) 117
- (4) T. SPALVINS,  
Thin Solid Films, 73 (1980) 291
- (5) T. SPALVINS,  
Thin Solid Films, 96 (1982) 17
- (6) V. BUCK,  
Wear, 114 (1987) 263
- (7) P.A. BERTRAND,  
J. Mater. Res., 4 (1989) 180
- (8) M.R. HILTON, P.D. FLEISCHAUER,  
J. Mater. Res., 5 (1990) 406
- (9) M.R. HILTON, R. BAUER, P.D. FLEISCHAUER,  
Thin Solid Films, 188 (1990) 219
- (10) J. MOSER, F. LEVY,  
J. Mater. Res., 8 (1993) 206

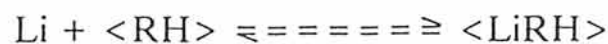
## CHAPITRE I

### GENERALITES SUR LES GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES

#### I-1-DEFINITION

Un générateur électrochimique est un système constitué d'une électrode positive, d'un électrolyte (liquide ou solide) et d'une électrode négative. Un tel système est capable de transformer l'énergie chimique résultant des réactions d'oxydoréduction en énergie électrique : il s'agit alors d'un générateur électrochimique primaire (pile). Si la réaction inverse est possible, on a un générateur secondaire (accumulateur).

Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique secondaire est représenté par la figure I-1. La réaction globale s'écrit alors :



où  $\langle \text{RH} \rangle$  représente le matériau hôte (matériau d'intercalation). Lors de la décharge, l'électrode positive est le siège d'une réduction (cathode) alors qu'il se produit une oxydation à l'électrode négative (anode) : les ions  $\text{Li}^+$  traversent l'électrolyte pour s'intercaler dans le matériau hôte tandis que les électrons transitent par le circuit extérieur. Lors de la charge, la réaction inverse se produit et on observe alors une réduction au sein de l'électrode négative alors que, cette fois-ci, l'électrode positive est le siège d'une oxydation. Le système revient à l'état initial si la réaction est parfaitement réversible.

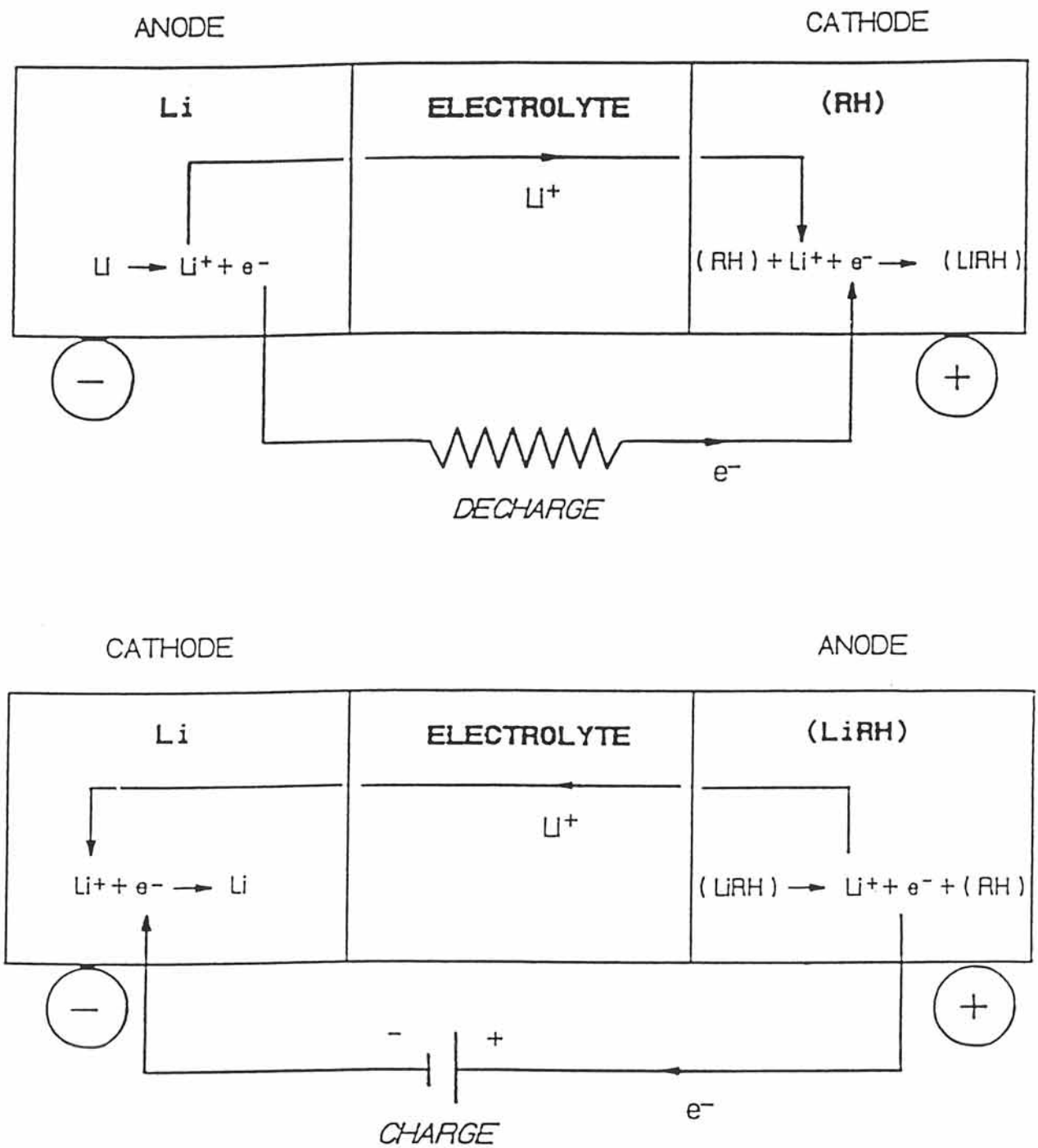


figure I-1 : principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique

## I-2-CARACTERISTIQUES D'UN GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE

Un générateur électrochimique est en particulier caractérisé par :

- sa capacité massique Q
- son énergie massique W.
- sa puissance massique P

\* capacité massique :

Elle est donnée par la relation :

$$Q = (1/m) \int_0^t I \cdot dt$$

où I est le courant traversant le générateur (en Ampère),  
m est la masse active du matériau d'électrode positive (en kg) et t est la durée de passage du courant (en heures). La capacité massique s'exprime en Ah.kg<sup>-1</sup>.

De la relation précédente, il est possible de calculer la quantité de lithium  $\Delta x$  intercalé dans le matériau hôte et cela à partir de la formule de Faraday :

$$Q = I \cdot t = \Delta x \cdot F \cdot m / 3600 \cdot M$$

où F est la constante de Faraday (96500 C) et M est la masse molaire du matériau d'électrode positive, d'où:

$$\Delta x/h = (3600 \cdot I / 96500) \cdot (M/m)$$

qui représente le taux d'intercalation par heure.

\* énergie massique :

Elle est définie par la relation:

$$W = (1/m) \int_0^t V.I.dt$$

où V est la tension du générateur (en volts). A partir de la formule de Faraday, on obtient :

$$W = (F / 3600M) \int_{\Delta x} V.dx$$

L'énergie massique s'exprime en Wh.kg<sup>-1</sup>.

\* puissance massique :

Elle est définie par la relation :

$$P = (1/m).UI$$

et s'exprime en W.kg<sup>-1</sup>.

*Capacité, énergie et puissance peuvent également être rapportées à l'unité de volume : un générateur est alors caractérisé par une capacité, une énergie et une puissance volumiques.*

### I-3-CRITERES DE CHOIX DES DIFFERENTS MATERIAUX CONSTITUANT UN GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE

#### I-3-1-L'électrode positive

Un matériau d'électrode positive est un matériau d'intercalation



caractérisé par une structure mono-, bi-, tridimensionnelle ou isotrope dans le cas d'un matériau amorphe. Les structures à feuillets se prêtent bien aux réactions d'intercalation ( $\text{TiS}_2$ , l'archétype de cette catégorie de matériaux, a été très largement étudié) : à l'intérieur d'une couche, les atomes sont fortement liés par des liaisons covalentes alors qu'entre les couches, les liaisons sont beaucoup plus faibles facilitant ainsi l'intercalation de l'élément alcalin.

Le matériau d'intercalation doit respecter un certain nombre de critères tels que :

- une conductivité mixte : la conductivité ionique doit être suffisamment élevée pour permettre la diffusion rapide du lithium intercalé. La conductivité électronique doit être également importante de façon à éviter l'emploi de collecteurs de courant. De plus, les électrons se recombineront plus facilement avec le lithium oxydé lors de la décharge ( $\text{Li}^+$ ).

- en général, une inertie de la structure lors des réactions d'intercalation-désintercalation permettant ainsi une bonne réversibilité de celles-ci.

- un potentiel d'électrode le plus élevé possible par rapport au métal alcalin utilisé comme électrode négative.

- un rapport nombre de sites cationiques disponibles sur masse moléculaire aussi grand que possible, rendant ainsi accessible un large domaine d'intercalation. Le générateur présentera une capacité et une énergie massique élevées.

- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte.

Notre choix s'est orienté vers le disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) qui appartient à la famille des dichalcogénures de métaux de transition : il est caractérisé par une structure lamellaire de symétrie hexagonale constituée par des couches  $\text{SMoS-SMoS}$ . L'anisotropie cristalline est caractérisée par un plan de clivage aisé parallèlement aux couches ce qui explique l'intérêt de ce composé utilisé en tant que lubrifiant (1,2).

Le polytype le plus courant est le  $2\text{H-MoS}_2$  : cette dénomination indique qu'il y a deux couches S-Mo-S par maille élémentaire le long de l'axe c et dont la symétrie est hexagonale. A l'intérieur d'une couche, les atomes de

molybdène sont en site trigonal prismatique (figure I-2).

Un autre polytype rencontré pour  $\text{MoS}_2$  est le 3R dont la symétrie est rhomboédrique : la maille élémentaire est constituée par neuf atomes au lieu de six dans le 2H- $\text{MoS}_2$  (figure I-3).

### I-3-2-L'électrode négative

Le matériau d'électrode négative choisi est le lithium en raison de son pouvoir fortement réducteur ( $E^0 = -3,03 \text{ V}$ ). Si, dans un générateur, il est couplé avec un matériau d'électrode positive bien choisi, une tension élevée pourra être obtenue. Si le générateur est traversé par un courant suffisant, il aura une énergie et une puissance élevées. L'ion  $\text{Li}^+$  est petit ce qui facilite la cinétique du processus d'intercalation. Un autre avantage du lithium est sa faible masse molaire conduisant ainsi à une capacité massique théorique très élevée ( $3830 \text{ Ah.kg}^{-1}$ ) : elle est très largement supérieure à celle de tous les autres matériaux d'électrode négative couramment utilisés.

Il y a cependant un inconvénient majeur : le lithium est un élément fortement réducteur qui a donc une réactivité chimique très importante. Il nécessitera alors le choix d'un électrolyte bien adapté.

### I-3-3-L'électrolyte

Le rôle de l'électrolyte est d'assurer le transport des ions lithium : il doit donc posséder une conductivité ionique maximale et une conductivité électronique très faible. Il doit également présenter une grande inertie chimique vis-à-vis du lithium.

On peut distinguer trois types d'électrolyte :

- l'électrolyte solide polymère
- l'électrolyte solide minéral
- l'électrolyte liquide

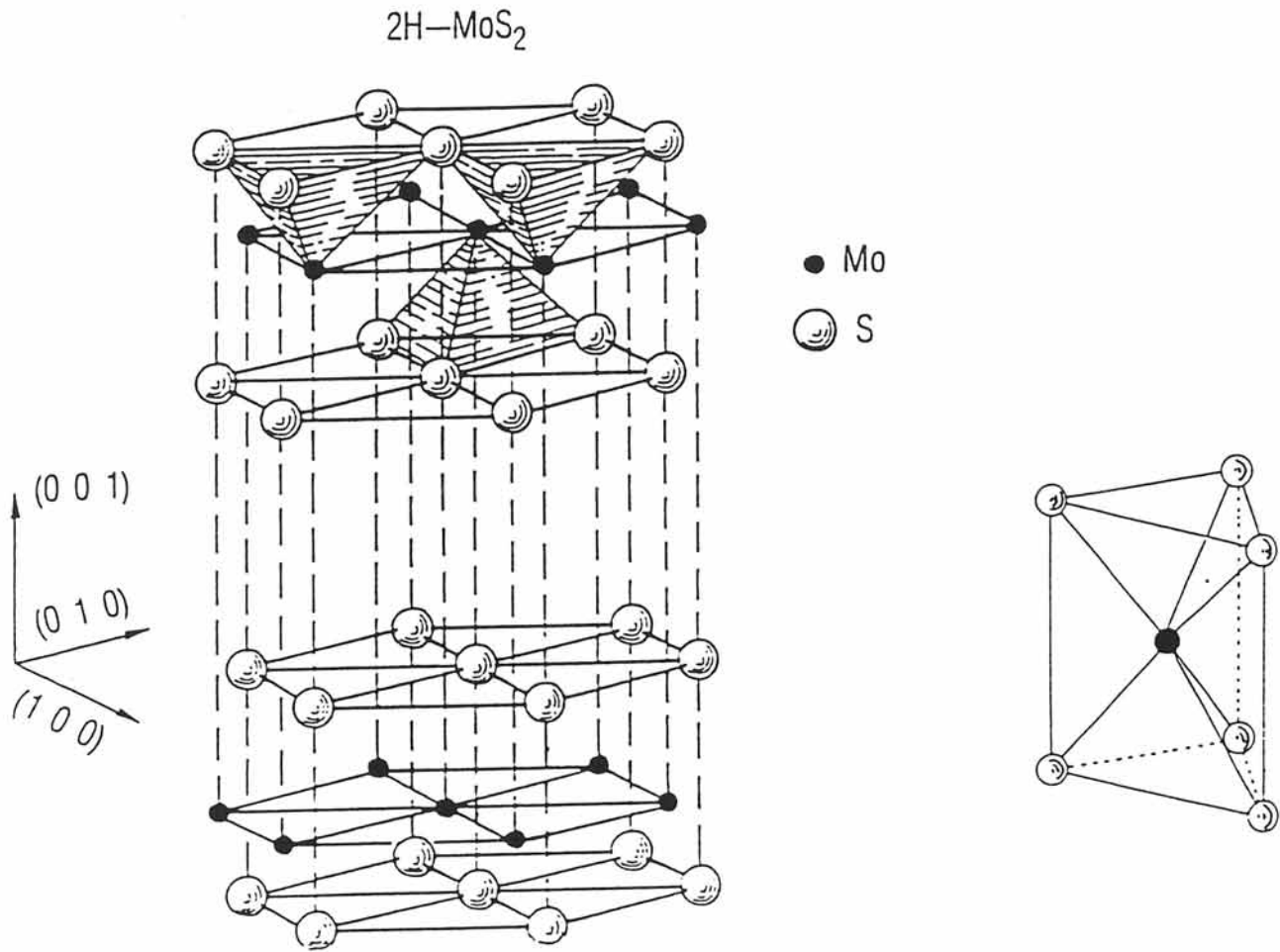


figure I-2 : structure du 2H-MoS<sub>2</sub>

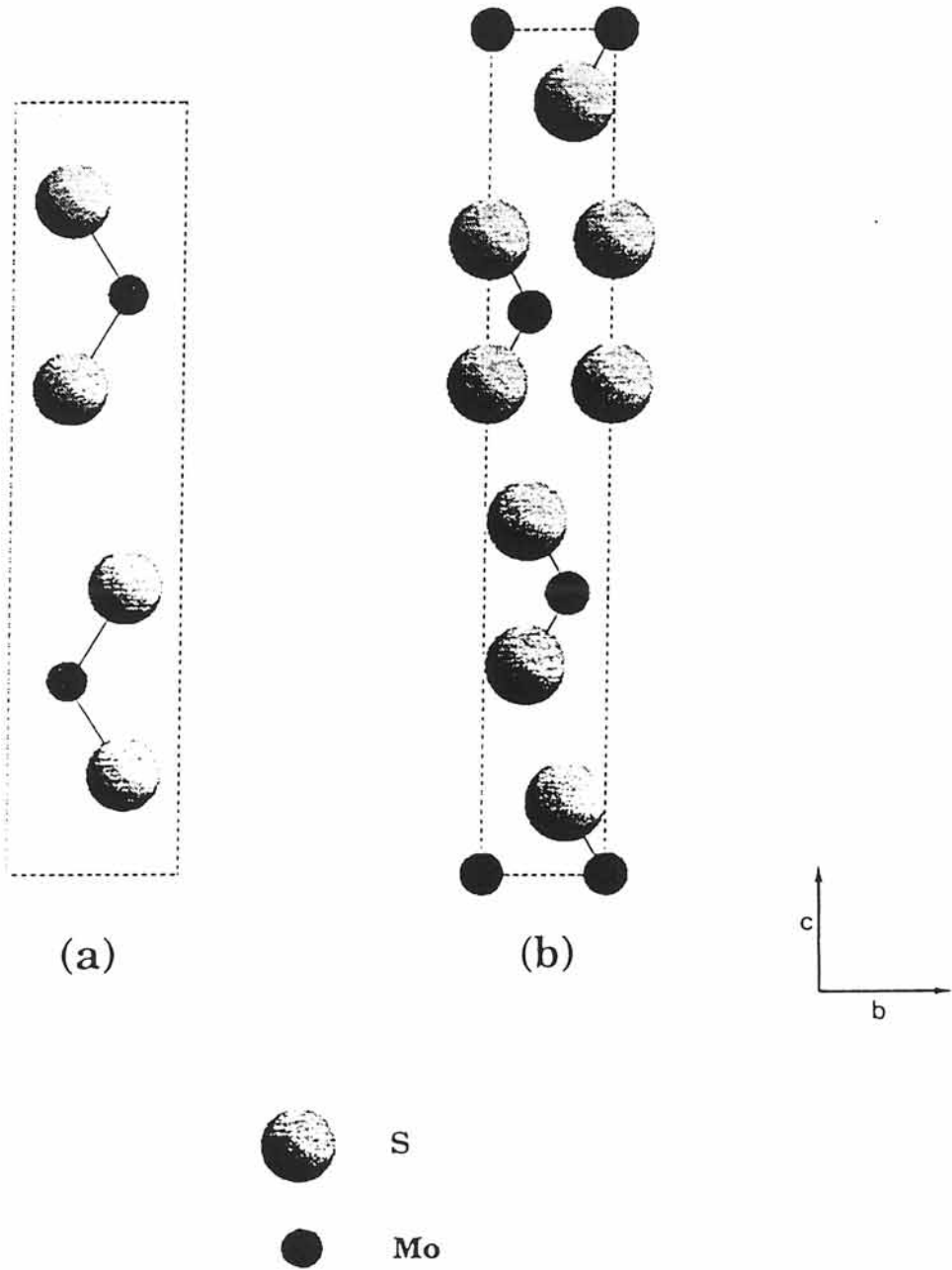


figure I-3 : représentation de deux des polytypes de  $\text{MoS}_2$

(a) 2H- $\text{MoS}_2$

(b) 3R- $\text{MoS}_2$

D'une façon tout à fait générale, un électrolyte solide polymère est "flexible" et permet d'adapter les contraintes mécaniques apparaissant dans l'électrode positive lors du cyclage (variation des paramètres de maille). Sa faible épaisseur (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) permet de compenser sa faible conductivité.

Un électrolyte solide minéral est plus "rigide" mais permet une miniaturisation : c'est en effet le seul type d'électrolyte pouvant être préparé sous forme de couche mince (quelques  $\mu\text{m}$ ).

Un électrolyte liquide est constitué d'un sel de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,...) mis en solution dans un solvant organique polaire aprotique (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène,...).

Pour l'étude du comportement électrochimique des films minces d'oxysulfures de molybdène, nous avons utilisé un électrolyte liquide de façon à pouvoir isoler les films minces après intercalation et désintercalation du lithium en vue de leur caractérisation.

## CHAPITRE II

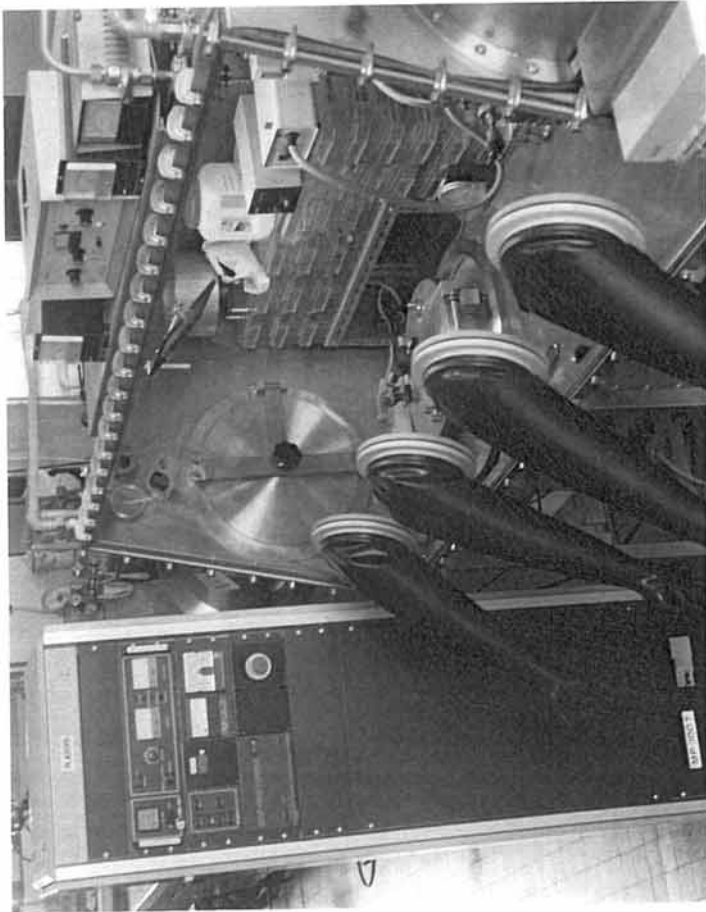
### DIFFERENTS DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX UTILISES

Ce travail a nécessité l'emploi d'un certain nombre de dispositifs expérimentaux aussi bien pour la réalisation des films minces que pour leur manipulation.

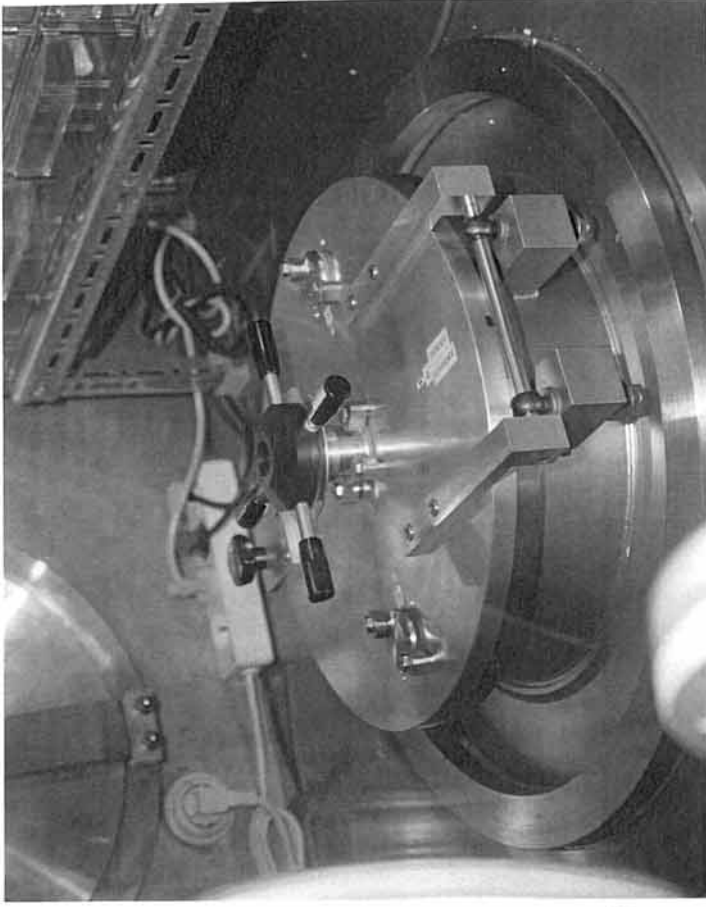
Afin de s'affranchir des problèmes de contamination des produits dûs à l'humidité de l'air comme cela avait été le cas pour les oxysulfures de titane, le système de pulvérisation cathodique RF a été totalement intégré dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée de telle sorte que les échantillons ne soient, à aucun moment, en contact avec l'air.

#### II-1-DESCRIPTION GENERALE DE L'APPAREILLAGE

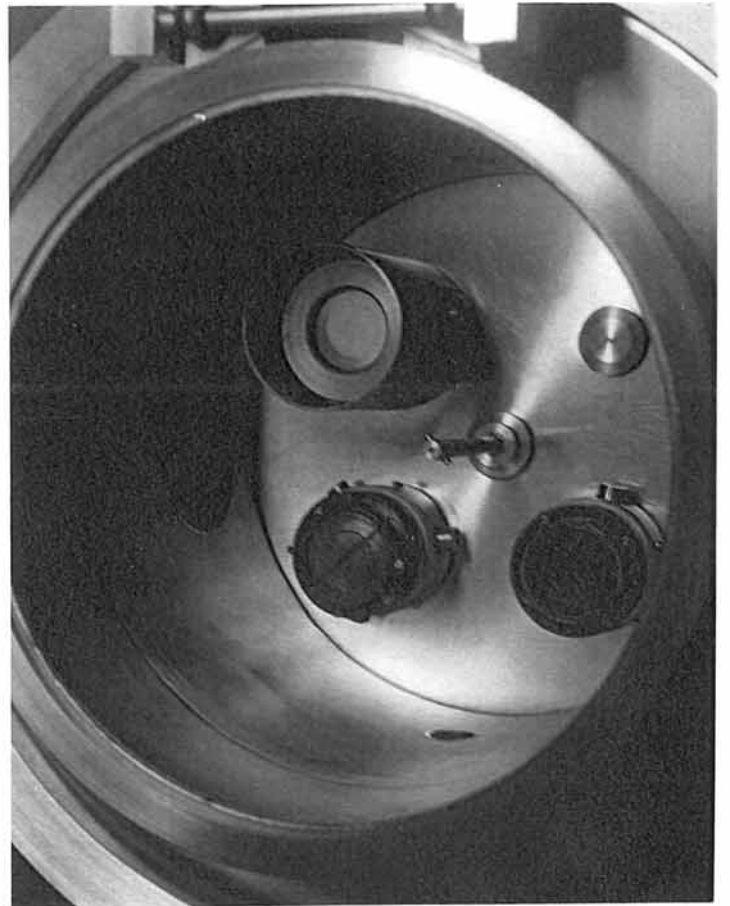
Toutes les manipulations des films minces se font sous argon dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée : celle-ci est en réalité constituée de deux boîtes reliées par un sas (figure II-1) : dans l'une des boîtes a été fixée l'enceinte de pulvérisation (l'armoire de commandes étant placée à l'extérieur). On dispose également d'une binoculaire équipée d'une caméra video adaptée et utilisée pour visualiser l'aspect des films minces. Un petit appareil de pulvérisation cathodique DC servant à déposer les films d'or servant de collecteurs de courant dans les microgénérateurs et de contacts électriques pour certaines caractérisations est également présent dans cette enceinte. Dans la deuxième boîte se font toutes les manipulations des films minces en vue de leur caractérisation. Les générateurs électrochimiques y sont également réalisés. Une balance permet de peser les échantillons avec une grande précision (0,01 mg). Afin d'obtenir une mesure très précise, la masse déterminée est le résultat de la moyenne de cinq pesées successives.



(a)



(b)



(c)

figure II-1 : (a) boîte à gants sous atmosphère contrôlée  
 (b) dispositif de pulvérisation (vue du dessus)  
 (c) dispositif de pulvérisation (vue de l'intérieur)

## II-2-LA PULVERISATION CATHODIQUE

Les techniques de dépôts sont de plus en plus couramment utilisées dans les industries électroniques (microcomposants), optiques, nucléaires, aéronautiques et même mécaniques. Elles reposent sur trois procédés fondamentaux qui sont :

- l'évaporation sous vide.
- la pulvérisation cathodique.
- les dépôts chimiques en phase gazeuse (ou C.V.D.)

Seule a été utilisée lors de ce travail la pulvérisation cathodique RF.

### II-2-1-Principe

Le principe de la pulvérisation cathodique consiste, dans une enceinte sous vide partiel, à éjecter de la matière à partir d'un matériau appelé cible et cela grâce à un flux de particules énergétiques provenant d'un gaz appelé gaz de décharge. La cible est fixée sur une électrode (cathode), refroidie par une circulation d'eau et portée à une tension négative. Une deuxième électrode (l'anode) est placée en regard de la cathode, à quelques centimètres (figure II-2). En appliquant une différence de potentiel continue entre les deux électrodes (3 à 4 kV), on provoque l'ionisation du gaz de décharge créant ainsi le plasma qui contient des électrons attirés par l'anode et des ions positifs qui sont attirés par la cible. S'ils ont suffisamment d'énergie, ces derniers vont éjecter les atomes, molécules, ions, ..., de la cible qui vont venir se condenser sur le substrat fixé en vis-à-vis sur l'anode. Ce procédé est dit "diode à tension continue" (diode dc). En général, le gaz de décharge utilisé est l'argon en raison de son inertie chimique.

Cette méthode est utilisée uniquement pour pulvériser des matériaux conducteurs qui permettent l'écoulement des charges. Si la cible est isolante, les ions  $\text{Ar}^+$  ne vont pas pouvoir être réduits par les électrons : la pulvérisation ne pourra pas avoir lieu.



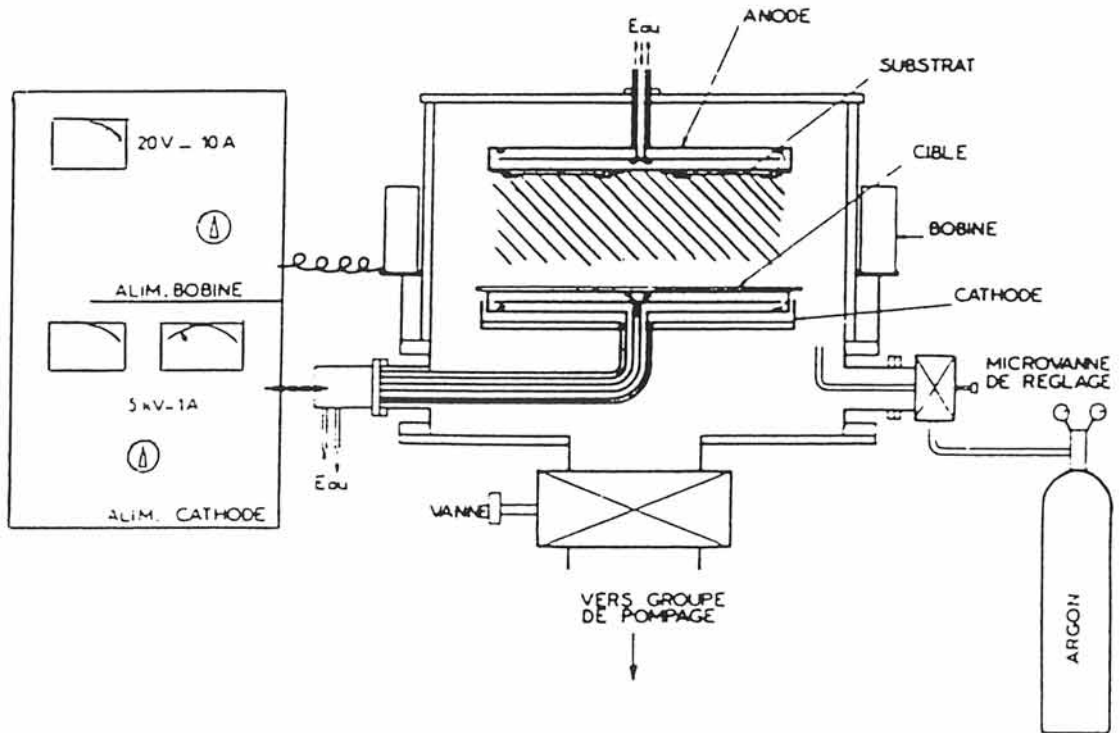


figure II-2 : principe de dépôt par pulvérisation cathodique

### \* Pulvérisation diode radiofréquence

Dans le cas des matériaux isolants, il n'y a pas d'écoulement des charges électriques apportées par les ions. Il est donc nécessaire d'alterner la polarisation de la cible (+) et (-) de manière à attirer alternativement les ions positifs qui permettent la pulvérisation ( $\text{Ar}^+$ ) puis les électrons qui les neutralisent : le principe est représenté par la figure II-3. Pour que le procédé fonctionne efficacement, il faut que la fréquence de changement de polarité soit supérieure ou égale à 1 Mhz : la seule utilisée est de 13,56 Mhz.

### \* Pulvérisation à cible magnétron

La cible magnétron a pour effet d'augmenter la vitesse de dépôt. Cette technique se différencie des précédentes par la présence d'un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode c'est-à-dire parallèle à la cible. Ce champ magnétique est créé par des aimants permanents situés dans le porte-cible (figure II-4). Il a pour rôle de confiner les électrons secondaires, émis sous l'effet de l'impact des ions, à proximité de la cible de façon à augmenter la densité ionique de la zone de plasma. Les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ augmentant ainsi les probabilités d'ionisation par choc. Ainsi, une grande quantité d'ions  $\text{Ar}^+$  seront attirés sur la cible et comme un ion expulse en moyenne toujours le même nombre d'atomes de la cible, l'effet de pulvérisation sera plus important. On obtient alors des vitesses de dépôt environ cinquante fois supérieures à celles observées en l'absence de magnétron.

L'avantage de cette technique est également de travailler à des pressions gazeuses plus basses ce qui augmente le libre parcours moyen des particules.

### \* Pulvérisation réactive

Dans le cas où, par exemple, l'un des éléments constituant la cible est volatil, il peut être entraîné lors du pompage et la recombinaison des atomes éjectés

**ALTERNANCE NEGATIVE: ATTRACTION  
DES IONS ET PULVERISATION**

**ALTERNANCE POSITIVE: ATTRACTION  
DES ELECTRONS ET NEUTRALISATION**

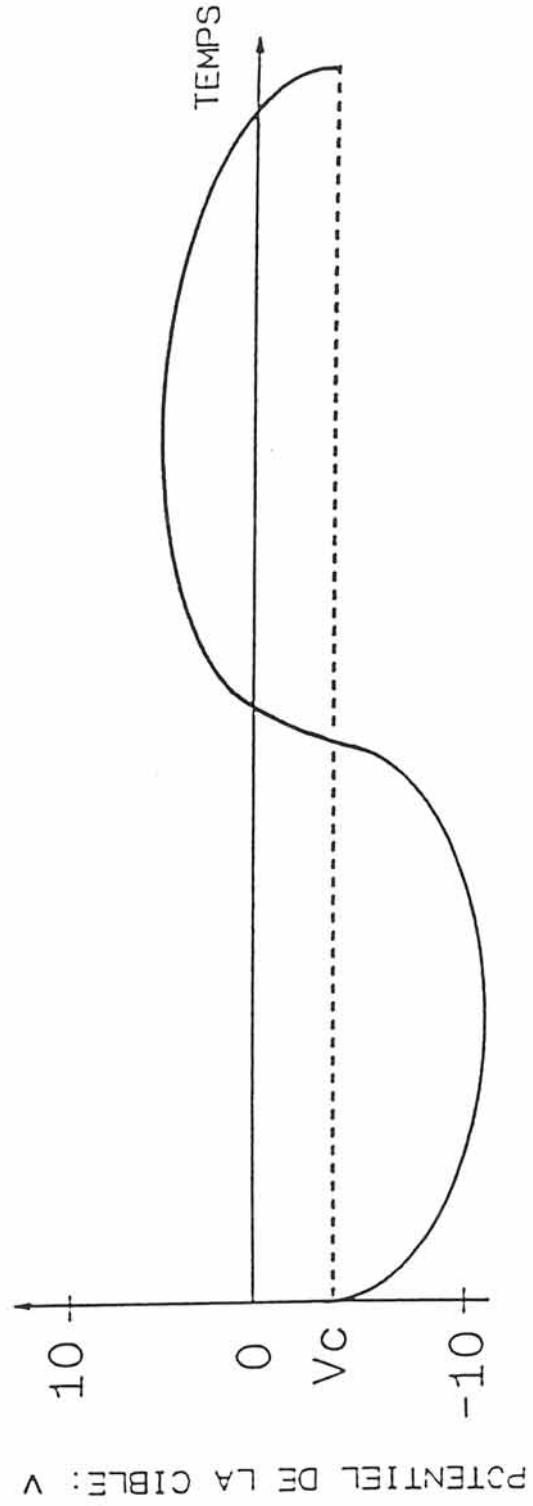
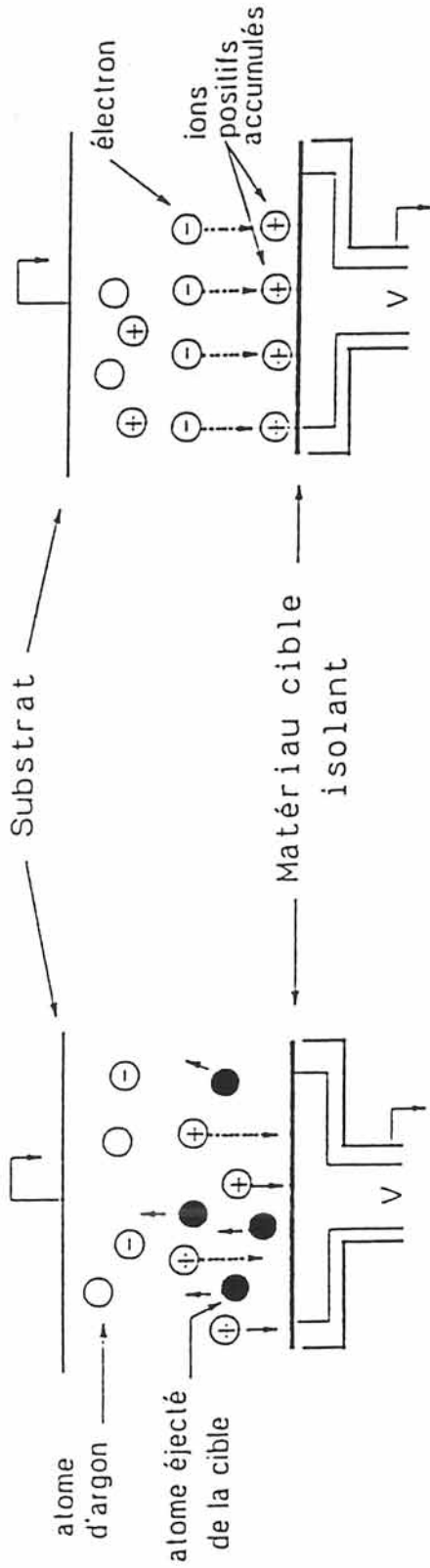


figure II-3 : principe de dépôt par pulvérisation cathodique RF

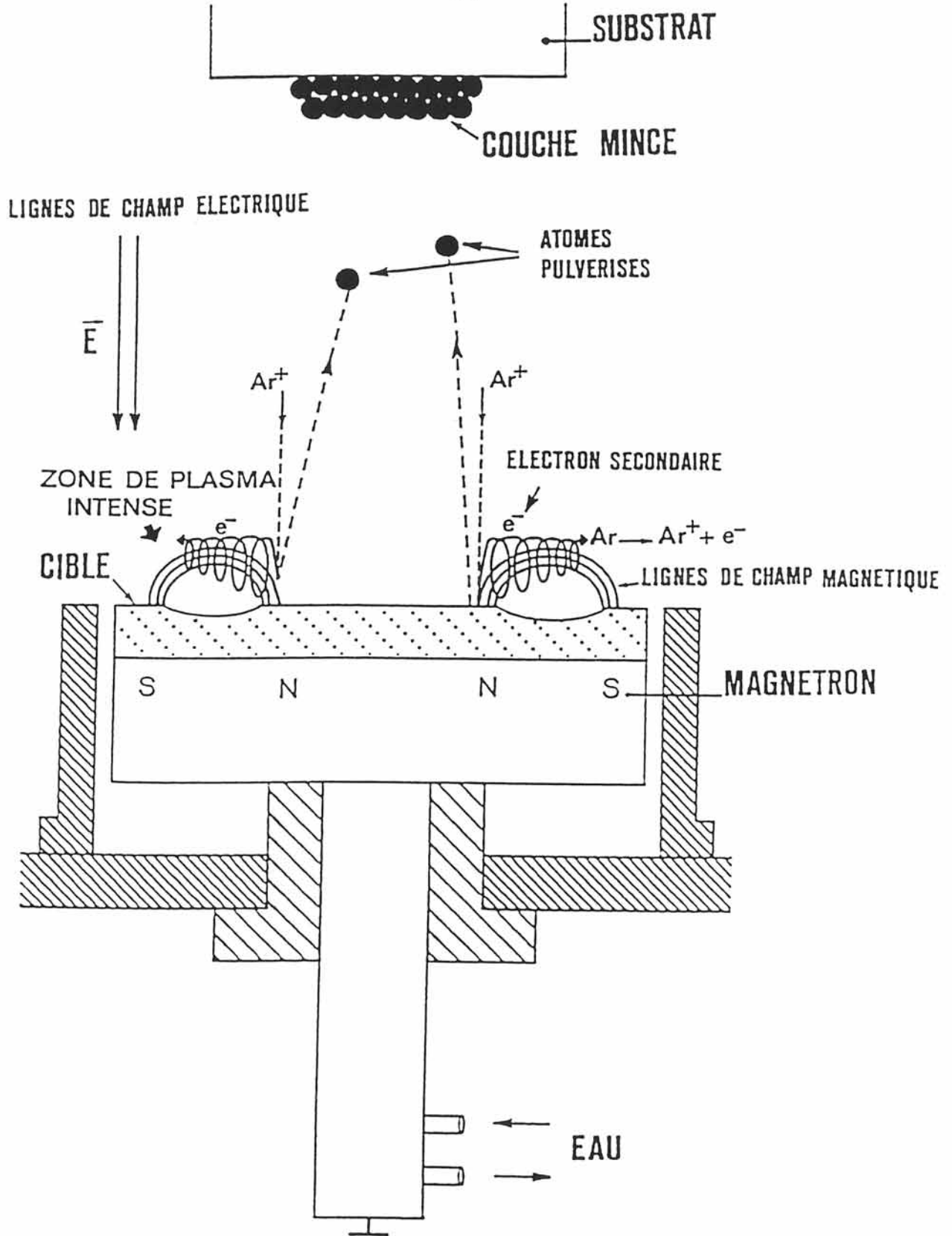


figure II-4 : principe de dépôt avec une cible magnétron

ne donne pas le matériau de départ. Il est alors nécessaire d'utiliser un gaz réactif durant la pulvérisation (l'oxygène dans le cas des oxydes, l'hydrogène sulfuré dans le cas des sulfures, etc....) afin d'éviter que le film mince ne soit déficitaire en cet élément. Le rôle du gaz réactif est triple :

- rétablir la stoechiométrie superficielle de la cible.
- favoriser la recombinaison des ions, atomes et molécules lors du transfert cible-substrat.
- rétablir la composition de la couche mince ou la modifier par rapport au matériau cible.

### II-2-2-Dispositif utilisé dans le cadre de ce travail

Les couches minces d'oxysulfures de molybdène ont été préparées par pulvérisation cathodique RF en utilisant une cible magnétron. L'addition d'oxygène dans le gaz de décharge a été utilisée pour modifier la composition des films comme nous le verrons ultérieurement.

Le dispositif de pulvérisation (PLASSYS) dont nous disposons au laboratoire est équipé de trois cibles magnétron de diamètre 50 mm permettant ainsi la réalisation de trois dépôts différents. Ceux-ci sont réalisés à la température ambiante.

### II-2-3-Elaboration des cibles

Les cibles doivent posséder une grande rigidité mécanique associée à une grande compacité. Il faut en effet éviter la présence de fissures qui conduiraient à la pulvérisation d'une partie de la colle conductrice utilisée pour sa fixation.

Lors d'un bombardement ionique, la puissance incidente est majoritairement dissipée sous forme de chaleur. Une très bonne planéité et une faible épaisseur de la cible (surtout dans le cas d'un matériau isolant) faciliteront

donc les échanges thermiques avec le porte-cible refroidi par une circulation d'eau.

La cible, de 50 mm de diamètre, a été réalisée à partir de 30 g de poudre de  $\text{MoS}_2$  (Cérac) qui ont été compactés à 280 MPa (2,8 t/cm<sup>2</sup> environ). Son épaisseur est de l'ordre de 3 mm. Elle est ensuite collée sur un porte-cible en aluminium à l'aide d'un ruban adhésif double face (fourni par la société 3M) constitué d'un feuillard de cuivre recouvert sur les deux faces d'un adhésif conducteur. Un très bon contact cible/porte-cible est ainsi réalisé.

#### II-2-4-Conditions de dépôts des films minces

Une première étude a été réalisée afin de déterminer quelles étaient les conditions optimales de pulvérisation (densité de puissance, pression d'argon). Des analyses RBS (paragraphe III-1) nous ont permis de connaître les compositions des films minces pour diverses valeurs de puissance et de pression de gaz de décharge. Cela nous a permis d'établir que la composition la plus proche de la stoechiométrie était obtenue pour une densité de puissance de 2,3 W.cm<sup>-2</sup> et une pression d'argon de 1 Pa. La vitesse de dépôt est alors de 950 nm.h<sup>-1</sup> environ (les épaisseurs sont mesurées avec précision à l'aide d'un profilomètre à stylet).

Pour modifier la composition des couches minces et en particulier augmenter la quantité d'oxygène, ce dernier a été introduit dans l'enceinte de pulvérisation lors du dépôt. Nous avons travaillé avec des pressions partielles d'oxygène comprises entre  $6.10^{-4}$  Pa et  $2.10^{-2}$  Pa.

Chaque expérience permet, en moyenne, de réaliser simultanément six échantillons d'épaisseur uniforme.

### II-3-REALISATION DES GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES

L'étude des films minces d'oxysulfures de molybdène intercalés et

désintercalés a été réalisée sur des générateurs à électrolyte liquide. Il est ainsi aisé d'isoler le matériau d'électrode positive en vue de sa caractérisation après l'avoir soigneusement lavé pour éliminer toute trace d'électrolyte liquide. Comme nous l'avons déjà signalé, l'utilisation d'un électrolyte liquide bien connu permet de n'étudier que le comportement du matériau d'électrode positive.

La chaîne électrochimique est du type : Li/électrolyte liquide/matériau d'intercalation.

Deux électrolytes différents ont été testés afin d'étudier leur influence sur les performances électrochimiques des générateurs et en particulier sur la largeur du domaine de potentiel :

- \*  $\text{LiClO}_4$  (1M) dans du carbonate de propylène (PC).
- \*  $\text{LiAsF}_6$  (1M) dans du carbonate d'éthylène (EC), du carbonate de propylène (PC) et du diméthyléthylène (DME) dans des proportions 1:1:2 (électrolyte fourni par la SAFT).

Ainsi que le montre la courbe de cyclage (décharge-charge) réalisée avec chacun d'eux (figure II-5), on ne note aucune différence majeure dans le comportement électrochimique des générateurs. L'électrolyte utilisé par la suite pour la réalisation des générateurs est le  $\text{LiAsF}_6$ -EC-PC-DME.

La couche mince d'oxysulfure de molybdène d'une épaisseur de l'ordre du micromètre a été déposée sur un disque d'acier inoxydable (de 12 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur), soigneusement décapé au papier de verre de façon à éliminer toute trace d'impureté à la surface du disque et augmenter l'adhésion des films minces.

Le lithium utilisé est du lithium métallique se présentant sous la forme d'une fine feuille de 0,3 mm d'épaisseur (GOODFELLOW ou Lithium Corporation of America).

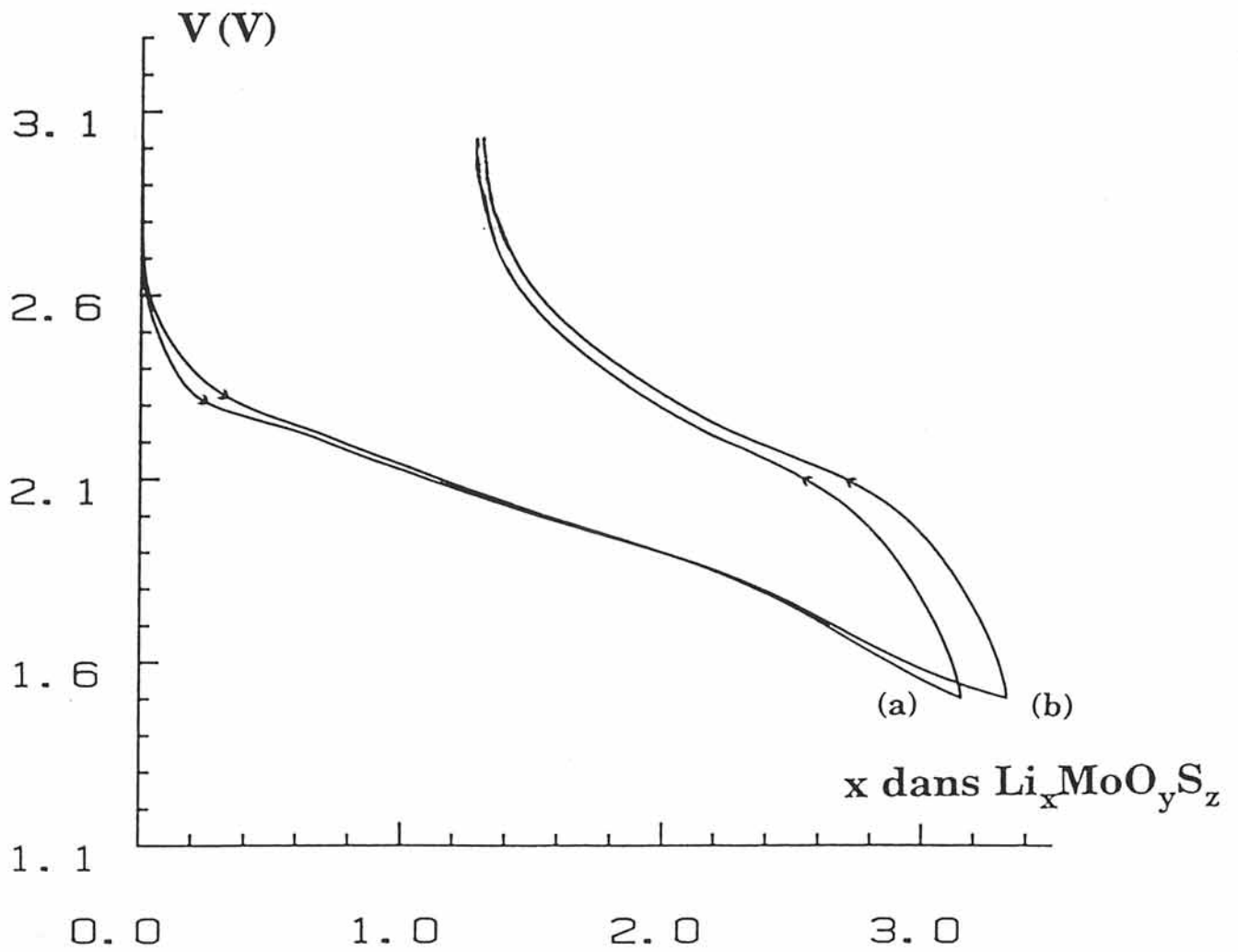


figure II-5 : comparaison du premier cycle obtenu pour :

(a) un générateur  $\text{Li}/\text{LiClO}_4\text{-PC}/\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{2,0}$  ( $I=2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

(b) un générateur  $\text{Li}/\text{LiAsF}_6\text{-PC-EC-DME}/\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{2,0}$  ( $I=2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )



Les trois éléments sont ensuite mis en place dans un container en téflon représenté par la figure II-6. Afin d'éviter tout risque de court-circuit, les deux électrodes sont séparées par quatre épaisseurs de papier filtre imprégné d'électrolyte liquide. Le générateur est ensuite introduit dans un container en verre, étanche, muni de passages électriques.

#### II-4-TESTS DES GENERATEURS ELECTROCHIMIQUES

Les tests électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un banc de cyclage galvanostatique entièrement informatisé (3). Les charges et les décharges sont réalisées à courant constant (cyclage intensiostatique) : elles peuvent être limitées en temps ou en potentiel. Il est également possible de laisser le générateur en circuit ouvert, en relaxation, de façon à permettre au matériau d'électrode positive de s'homogénéiser après l'intercalation ou la désintercalation du lithium. En effet, le potentiel mesuré en fin de décharge ou de charge est en réalité celui de la zone superficielle de l'électrode positive directement en contact avec le filtre imbibé d'électrolyte.

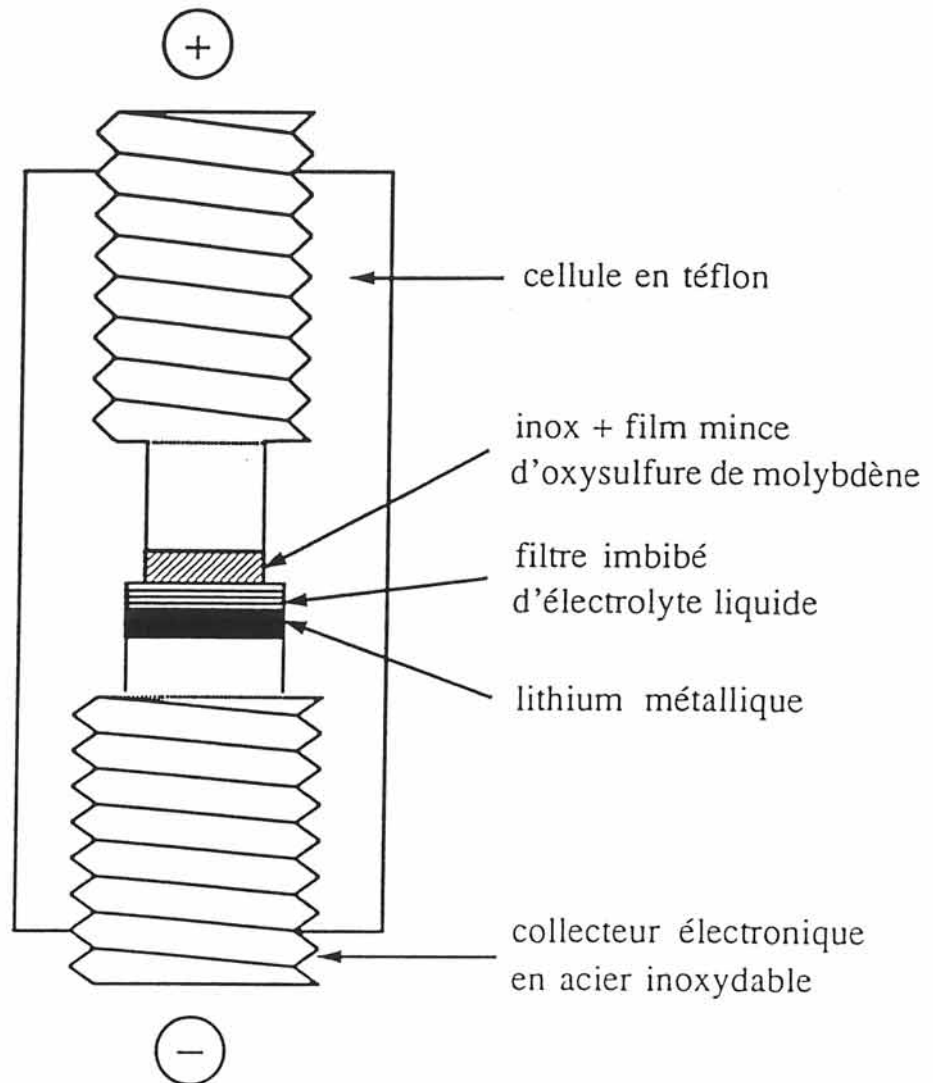


figure II-6 : cellule utilisée pour les tests électrochimiques

CHAPITRE III  
CARACTERISATION DES FILMS MINCES  
D'OXYSULFURES DE MOLYBDENE

III-1-INTRODUCTION

Les films minces obtenus par pulvérisation cathodique peuvent être très différents du matériau de départ autant par leur structure que par leur composition et donc leurs propriétés (électrochimiques, électriques, etc....). Il a donc été nécessaire de procéder systématiquement à leur caractérisation. Cependant, en raison de la faible quantité de matériau (quelques dixièmes de milligrammes) et bien sûr de leur faible épaisseur, le large éventail de techniques de caractérisation usuellement disponible se trouve considérablement réduit. Des techniques telles que la RMN, la RPE sont difficilement utilisables alors que des techniques d'analyse superficielle comme la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS), les spectroscopies infrarouge et RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), présentent un grand intérêt et sont bien adaptées aux problèmes des couches minces. Le tableau III-1 recense trois des principales techniques d'analyse de surface utilisées lors de ce travail avec leurs limitations et leurs caractéristiques : AES (AUGER Electron Spectroscopy), XPS et RBS.

Dans la suite de ce travail, les oxysulfures de molybdène seront notés  $\text{MoO}_y\text{S}_z$ , les taux d'oxygène et de soufre n'ayant pas de relation évidente.

III-2-ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES  
FILMS MINCES DE  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  PAR RBS

L'analyse RBS est une technique non destructive faisant appel à des énergies très élevées (quelques centaines de Kev jusqu'à quelques Mev) obtenues

TECHNIQUE	AES	XPS	RBS
faisceau incident	électrons 2-20 keV	rayons X photons	ions 0.5-3 MeV
entités détectées	électrons émis	électrons émis	ions rétrodiffusés
éléments détectables	tous sauf H et He	tous sauf H	tous à partir du carbone
limites de détection (fraction atomique)	$10^{-3}$ - $10^{-2}$	$10^{-3}$ - $10^{-2}$	$10^{-4}$ - $10^{-1}$
analyse chimique	qualitatif semi-quantitatif	qualitatif semi-quantitatif	qualitatif quantitatif
volume minimal analysé	$10^{-17}$ cm <sup>3</sup>	$10^{-9}$ cm <sup>3</sup>	$10^{-8}$ cm <sup>3</sup>
sensibilité superficielle	$\approx 10$ - $40$ Å	$\approx 40$ Å	$\approx 2000$ Å (résolution en profondeur)
dommage dû à l'irradiation	minimal	minimal	minimal

TABLEAU III-1 : caractéristiques de trois des principales techniques d'analyse de surface : AES, XPS et RBS

grâce à un accélérateur de particules (accélérateur Van de Graaf, cyclotron). Le principe de la spectroscopie RBS est basée sur la perte d'énergie de particules pénétrant dans le matériau permettant ainsi d'obtenir des renseignements sur tous les éléments présents dans la cible, exceptés les éléments plus légers que le carbone qui sert de support.

### III-2-1-Principe de base

Cette technique consiste à bombarder l'échantillon d'un faisceau d'ions légers (généralement de l'hélium) et à analyser en énergie les particules rétrodiffusées (en pénétrant dans l'échantillon, elles subissent des pertes d'énergie (figure III-1)).

Les spectres obtenus sont une succession de pics dont la largeur est proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon (figure III-2). Ils sont une représentation du nombre de particules rétrodiffusées en fonction de leur énergie. Les contributions des éléments les plus lourds apparaissent aux plus hautes énergies.

L'analyse des données est basée sur des calculs de sections efficaces  $\sigma$  spécifiques à chaque élément. Le nombre de particules rétrodiffusées,  $n$ , est lié au nombre de particules diffusantes  $N$  (nombre d'atomes présents dans la cible) par la relation :

$$\sigma = n/n_0N$$

où  $n_0$  est le nombre de particules incidentes et  $\sigma$  la section efficace différentielle de diffusion pour l'élément  $i$  considéré.

De la relation précédente se déduit la concentration atomique  $N_A$  par rapport à la concentration  $N_B$  d'un élément B :

$$N_A/N_B = (S_A/S_B) \cdot (\sigma_B/\sigma_A)$$

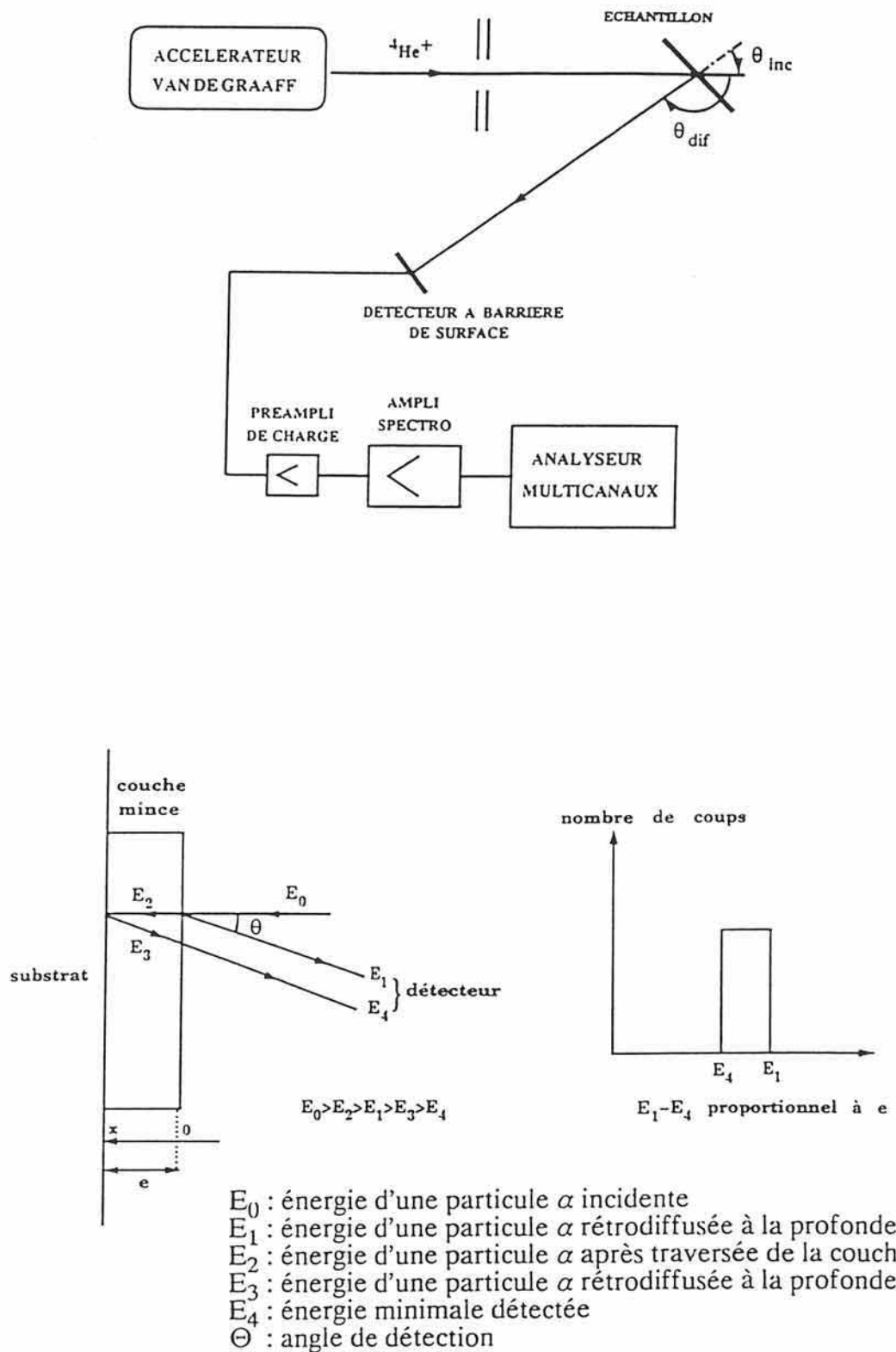


figure III-1 : schématisation du montage RBS

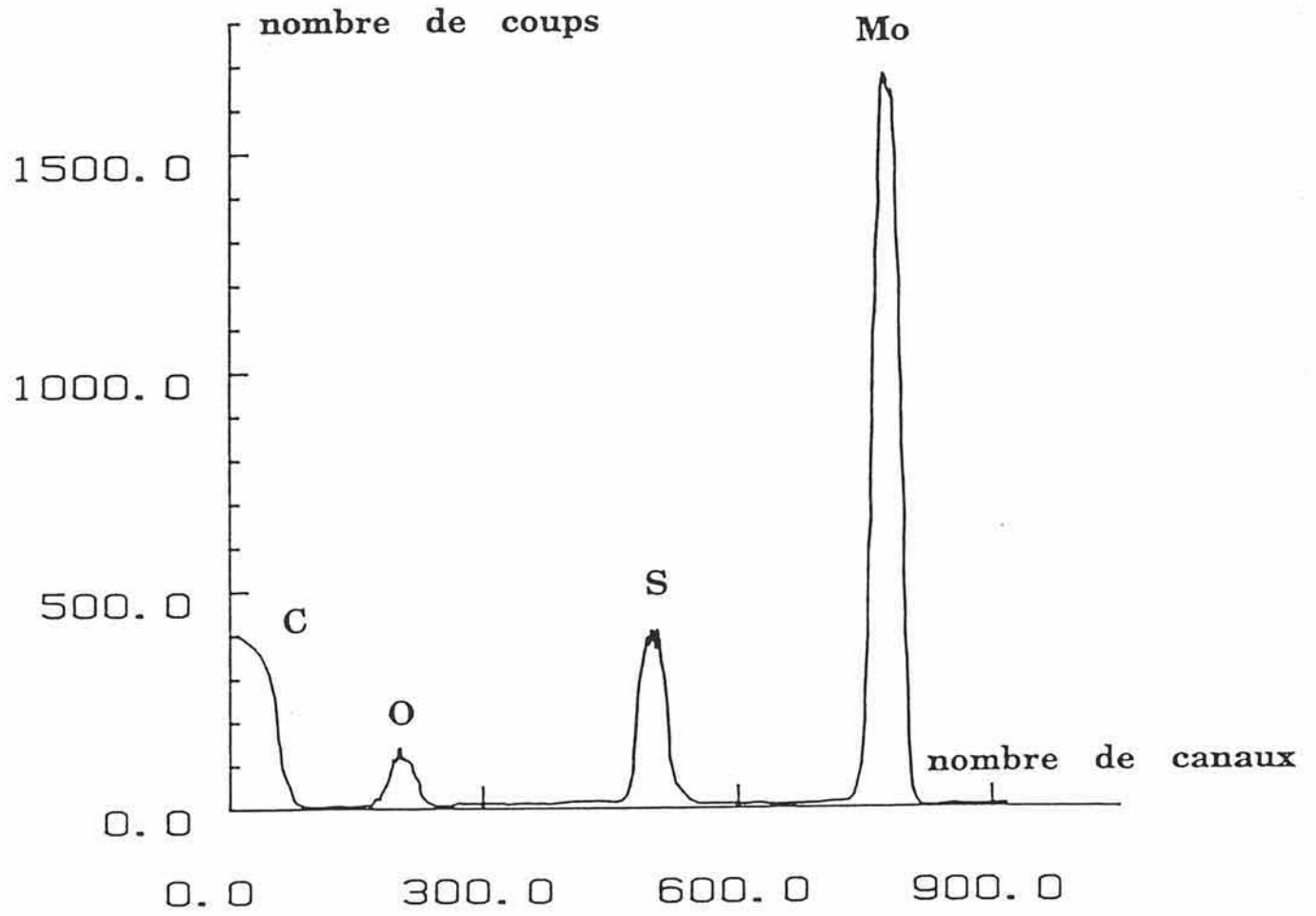


figure III-2 : spectre RBS d'un film mince de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$

où  $S_A/S_B$  sont les surfaces des pics relatifs aux éléments A et B.

Les analyses réalisées sur des films minces obtenus à partir de la cible de  $\text{MoS}_2$  et déposés sur des substrats en carbone de haute pureté et préalablement soigneusement polis ont révélé la présence inévitable d'oxygène dans les composés. Le carbone a été choisi comme substrat car il compte parmi les éléments les plus légers détectés par RBS et ne perturbe donc pas les pics relatifs aux autres éléments.

### III-2-2-Résultats d'analyse RBS des films minces de $\text{MoO}_y\text{S}_z$

Il s'est avéré que la teneur en oxygène dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  dépendait essentiellement des conditions de pulvérisation. Il a donc été nécessaire d'étudier l'évolution de la concentration en oxygène soit en fonction de la densité de puissance soit en fonction de la pression du gaz de décharge (l'argon dans notre cas). Les résultats observés sont représentés par la figure III-3. La teneur maximale en soufre est obtenue pour la densité de puissance et la pression d'argon les plus élevées. Le taux d'oxygène, quant à lui, évolue en sens contraire. H. DIMIGEN et al. (4) ont expliqué ces résultats en raisonnant sur l'énergie que possèdent les ions argon venant bombarder la cible. Pour une faible pression d'argon, le nombre d'ions arrivant sur la cible est peu important : le rendement de pulvérisation sera faible. Seule une petite quantité d'atomes d'oxygène et de soufre sera arrachée de la cible. De même, une pression d'argon très élevée provoquerait une dispersion des atomes de soufre et leur probabilité d'atteindre le substrat s'en trouverait réduite.

La présence systématique d'oxygène dans les films minces a une double origine : d'une part, le matériau de départ comporte un faible pourcentage d'oxygène (1 à 3 %), d'autre part une petite quantité d'oxygène est présente dans l'argon de la boîte à gants et sur les parois de l'enceinte de pulvérisation. En effet, le système ne possède pas de dispositif d'épuration de l'oxygène.

Les paramètres de pulvérisation choisis sont donc une pression d'argon de 1 Pa et une densité de puissance de  $2,3 \text{ W.cm}^{-2}$ . Dans ce cas, les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  se situent dans un domaine de composition dans lequel  $0,4 < y < 0,6$  et



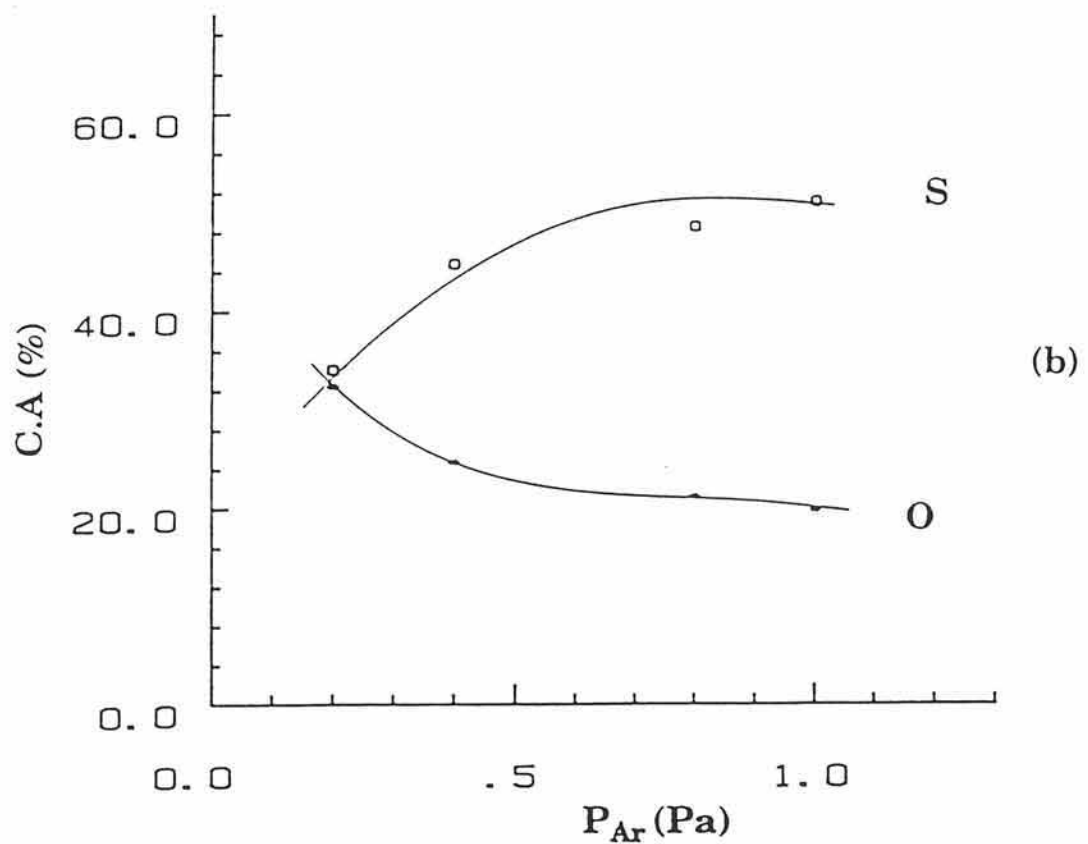
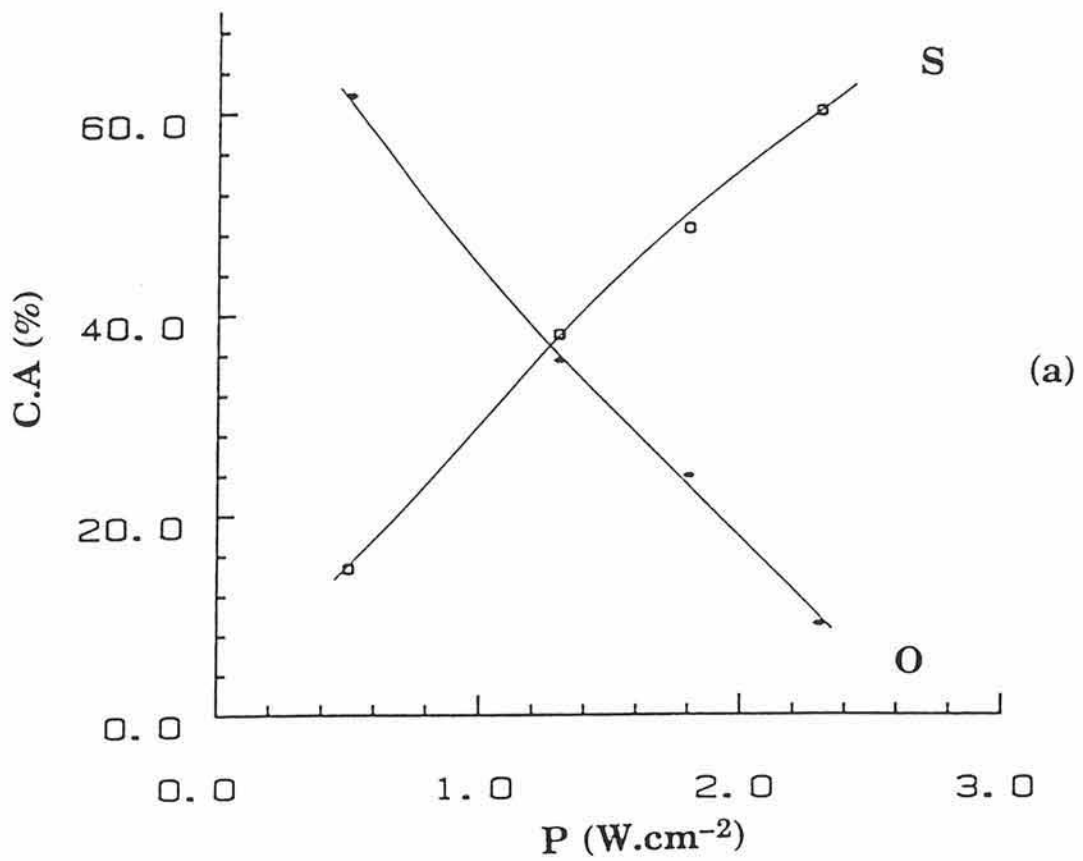


figure III-3 : évolution de la concentration atomique en oxygène et en soufre dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$   
 (a) en fonction de la densité de puissance ( $P_{\text{Ar}}=0,2$  Pa)  
 (b) en fonction de la pression d'argon ( $P=1,3$  W.cm<sup>-2</sup>)

$1,9 < z < 2,1$ . La surstoechiométrie des films (par rapport à  $\text{MoS}_2$ ) peut s'expliquer par la grande variété de degrés d'oxydation mis en évidence par XPS aussi bien pour le molybdène que pour le soufre ( $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{S}_2^{2-}$ ) (cf paragraphe III-5).

En raison de la présence systématique et non contrôlable de l'oxygène dans les films minces, une analyse chimique par RBS a été réalisée pour chacun des lots d'échantillons.

Pour la réalisation de films minces riches en oxygène, l'introduction de ce dernier dans le gaz de décharge a été nécessaire. Afin d'obtenir des compositions reproductibles, il a fallu paramétrer la teneur en oxygène,  $y$ , dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  en fonction de la pression partielle d'oxygène lors du dépôt. La courbe de paramétrage  $y=f(\text{Po}_2)$  est donnée par la figure III-4 pour une pression d'argon de 1 Pa et une densité de puissance de  $2,3 \text{ W.cm}^{-2}$ . Le tableau III-2 rapporte les compositions des films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  relatives à chacune des pressions partielles d'oxygène.

### III-3-ANALYSE QUANTITATIVE DES FILMS MINCES D'OXY-SULFURES DE MOLYBDENE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE

La microanalyse X par sonde électronique est une technique non destructive, basée sur la spectrométrie de rayons X, visant à analyser qualitativement et quantitativement un très petit volume de matière de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Elle permet l'analyse des éléments de nombre atomique supérieur à 5.

#### III-3-1-Principe de base

Le principe de la méthode est simple : cela consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau électronique monocinétique très fin (environ  $1 \mu\text{m}$  de diamètre) et à analyser le rayonnement X émis. On peut ainsi déterminer la

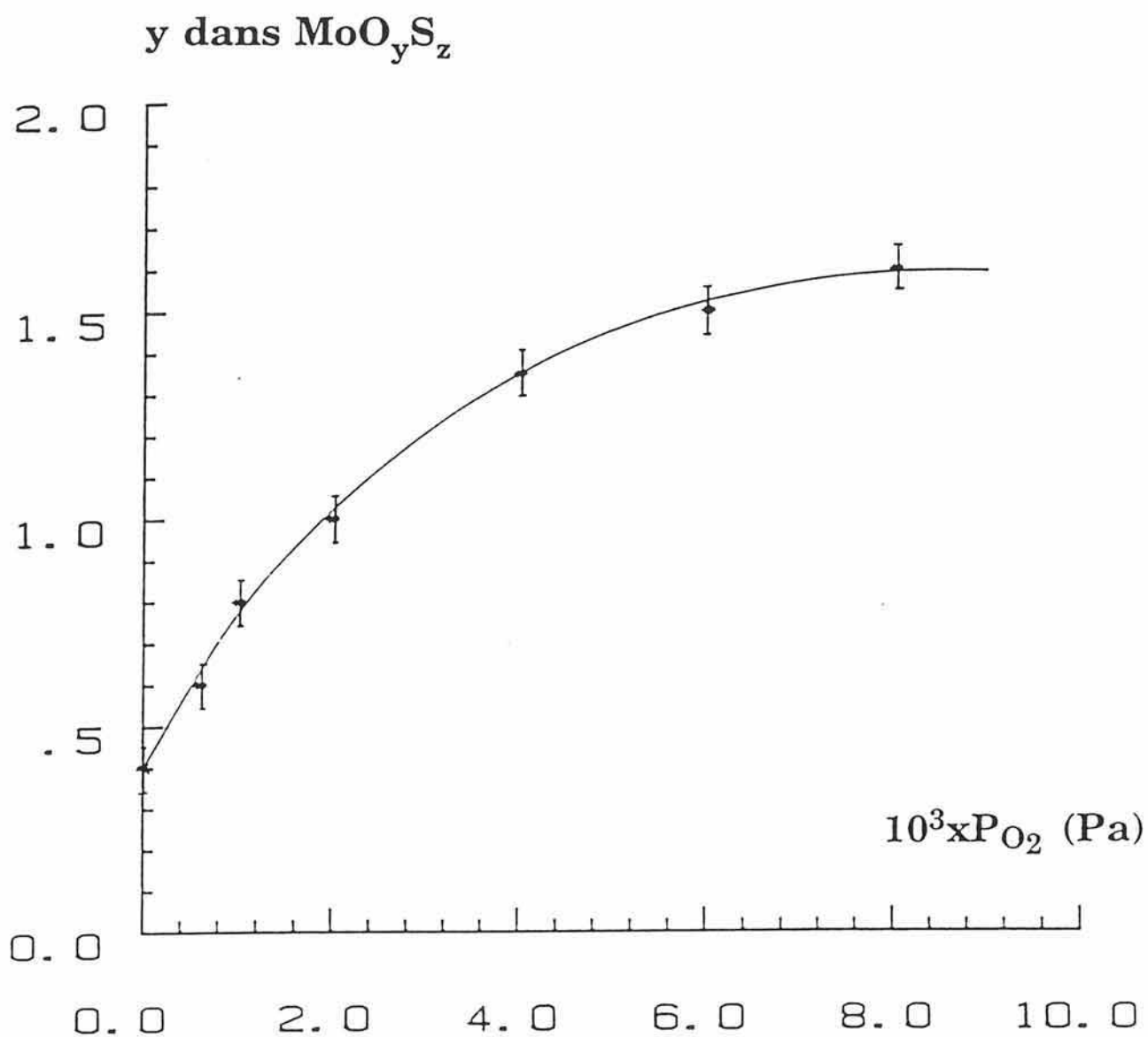


figure III-4 : courbe de paramétrage  $y=f(P_{\text{O}_2})$ , y représentant le rapport O/Mo dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  ( $P_{\text{Ar}} = 1 \text{ Pa}$ ,  $P = 2,3 \text{ W.cm}^{-2}$ )

$P_{O_2}$ (Pa)	O/Mo	S/Mo	composition
0	0,5	2,1	$MoO_{0,5}S_{2,1}$
$6.10^{-4}$	0,6	1,9	$MoO_{0,6}S_{1,9}$
$1.10^{-3}$	0,8	1,9	$MoO_{0,8}S_{1,9}$
$2.10^{-3}$	1,0	2,0	$MoO_{1,0}S_{2,0}$
$4.10^{-3}$	1,3	1,9	$MoO_{1,3}S_{1,9}$
$8.10^{-3}$	1,6	1,6	$MoO_{1,6}S_{1,6}$
$1,5.10^{-2}$	2,8	0,6	$MoO_{2,8}S_{0,6}$
$2.10^{-2}$	3,1	0,1	$MoO_{3,1}S_{0,1}$

TABLEAU III-2 : composition des films minces  
d'oxysulfures de molybdène en fonction  
de la pression partielle en oxygène (Pa)

concentration  $c$  d'un élément A d'un échantillon contenant  $N$  éléments. Il s'agit, en fait, de comparer l'intensité  $I$  du rayonnement X émis de l'échantillon à celle  $I(T)$  produite dans les mêmes conditions par un témoin T contenant l'élément à doser à une concentration connue  $c(T)$ .

Les différentes valeurs sont liées entre elles par la relation :

$$c/c(T) = K I/I(T)$$

où  $K$  est un facteur de correction dépendant de la composition de l'échantillon et de celle du témoin. C'est l'approximation linéaire (approximation de CASTAING) qui ne donne un résultat acceptable que lorsque les compositions de l'échantillon et de l'étalon sont voisines ou ne comportent que des éléments voisins. En réalité, le rayonnement incident subit des perturbations lors de la traversée de l'échantillon : il est donc nécessaire de faire intervenir trois corrections sur l'équation précédente (correction ZAF) : celle-ci tient compte de l'effet de numéro atomique  $Z$ , de l'effet d'absorption  $A$  du rayonnement X et de l'effet de fluorescence  $F$  :

- la correction de numéro atomique  $K_z$  est donnée par le rapport entre les concentrations et les intensités primaires émises (indice  $e$ ) :

$$c/c(T) = K_z [I'/I'(T)]_e$$

- la correction de l'absorption  $K_a$  est donnée par le rapport des intensités primaires à la sortie de l'échantillon et du témoin (indice  $s$ ) :

$$[I'/I'(T)]_e = K_a [I'/I'(T)]_s$$

- la correction de la fluorescence  $K_f$  est donnée par la relation :

$$[I'/I'(T)]_s = K_f [I/I(T)]$$

où  $I$  est la somme des intensités primaires et secondaires sortantes ( $I = I'_s + I_s$ ).

La correction résultante sera donc donnée par  $K = K_z K_a K_f$ .

### III-3-2-Résultats obtenus pour différents films minces de $\text{MoO}_y\text{S}_z$

Les analyses ont été réalisées en utilisant une pastille de  $\text{MoS}_2$  comme témoin.

Les couches minces d'oxysulfures de molybdène ont été déposées sur un substrat en silicium poli. De plus, de façon à éviter tout phénomène d'interférence sur le substrat, l'épaisseur de la couche est de l'ordre de  $3 \mu\text{m}$ , la profondeur du volume analysé étant de  $1 \mu\text{m}$ .

Les résultats obtenus en trois points de la couche et pour deux échantillons de composition différente sont reportés dans les tableaux III-3 et III-4. Une détermination de la composition de ces films a également été effectuée par RBS.

L'examen de ces analyses permet de constater, d'une part, l'homogénéité des couches, d'autre part, une très bonne corrélation des résultats obtenus par les deux méthodes utilisées.

### III-4-ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE DE FILMS MINCES $\text{MoO}_y\text{S}_z$ PAR SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER

#### III-4-1-Principe

La spectroscopie AUGER a été découverte par L. MELTNER (5) et P. AUGER (6) en 1923. L'origine et la nature du processus AUGER peuvent facilement être illustrées à l'aide de la figure III-5.

Si un atome est ionisé par l'éjection d'un électron de niveau interne ( $E_x$ ), il y a un réarrangement avec un électron d'un niveau plus externe ( $E_y$ ) qui vient compléter la lacune initiale. L'énergie dégagée ( $E_x - E_y$ ) peut se dissiper sous la forme

point \ concentr. atom. (%)	Mo	O	S
1	29,0	12,0	59,0
2	29,2	12,6	58,2
3	29,1	12,6	58,3
moyenne	29,1 ± 0,2	12,4 ± 0,8	58,5 ± 0,6
composition	MoO <sub>0,4</sub> S <sub>2,0</sub>		
RBS	28,9 ± 0,2	12,4 ± 0,5	58,7 ± 0,3

TABLEAU III-3 : résultats d'analyse par microsonde électronique pour un film mince de composition MoO<sub>0,4</sub>S<sub>2,0</sub>

point \ concentr. atom. (%)	Mo	O	S
1	30,8	6,6	62,6
2	30,1	7,9	62,0
3	30,2	8,7	61,1
moyenne	30,5 ± 0,4	7,6 ± 1,0	61,9 ± 0,7
composition	MoO <sub>0,2</sub> S <sub>2,0</sub>		
RBS	30,5 ± 0,2	7,6 ± 0,5	61,9 ± 0,3

TABLEAU III-4 : résultats d'analyse par microsonde électronique pour un film mince de composition MoO<sub>0,2</sub>S<sub>2,0</sub>

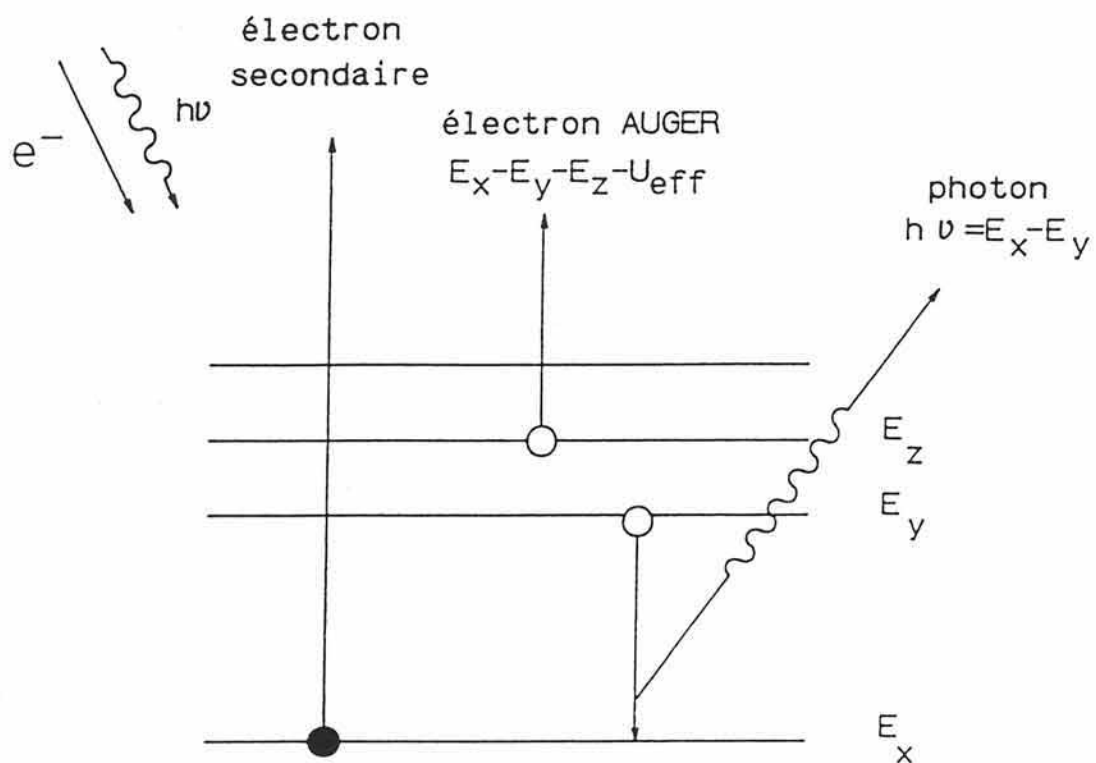


figure III-5 : processus mis en jeu lors de l'émission d'un électron AUGER



d'un photon (fluorescence X) ou par émission d'un troisième électron à partir d'un niveau  $E_z$  supérieur ou égal à  $E_y$  : l'électron AUGER. Son énergie est indépendante de l'énergie de la source ionisante mais dépend de l'énergie des niveaux atomiques impliqués : cela permet l'identification de l'élément par la mesure de l'énergie de l'électron émis :

$$E_{\text{AUGER}} = E_x - E_y - E_z - U_{\text{eff}}$$

où :  $E_x$  est l'énergie d'ionisation

$E_y$  est l'énergie de liaison des électrons sur le niveau Y, origine de la transition électronique

$E_z$  est l'énergie de seconde ionisation, Z étant le niveau origine de l'électron AUGER

$U_{\text{eff}}$  est le travail d'extraction (quelques dizaines d'eV).

La spectroscopie AUGER est une technique de surface permettant l'analyse des premières couches atomiques. Elle permet une analyse qualitative et semi-quantitative : c'est cette dernière qui a été utilisée.

### III-4-2-Analyse semi-quantitative

L'intensité d'un signal produit par les électrons AUGER peut être reliée à la concentration atomique de l'élément émetteur. La concentration atomique  $c_x$  de l'élément X dans un composé constitué de  $i$  éléments est donnée par la relation :

$$c_x = (I_x/S_x) / (\sum I_i/S_i)$$

$S_i$  est le facteur de sensibilité propre à l'élément  $i$  (il dépend de la sonde d'excitation et de la transition énergétique considérée) et  $I_i$  est l'intensité du pic AUGER de l'élément  $i$ .

La spectroscopie AUGER associée à un décapage ionique peut être

utilisée pour obtenir des profils de répartition en profondeur des éléments constituant les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$ . Ces derniers ont été déposés sur un substrat de silicium poli, leur épaisseur étant de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . La surface est érodée lentement (vitesse de décapage de  $100 \text{ \AA} \cdot \text{mn}^{-1}$ ) par le faisceau ionique jusqu'à l'interface couche/substrat. Le profil obtenu pour un film mince d'oxysulfure de molybdène de composition  $\text{MoO}_{0,3}\text{S}_{1,9}$  est donné par la figure III-6. Il met en évidence une répartition homogène des différents éléments ainsi qu'une faible concentration en oxygène qui reste constante sur toute l'épaisseur du film. Cela montre qu'il n'existe aucune hydrolyse superficielle de la couche mince comme cela avait été le cas pour les oxysulfures de titane.

### III-5-CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONNEMENT X (XPS) DES FILMS MINCES DE $\text{MoO}_y\text{S}_z$

Cette étude a été réalisée en collaboration avec D. GONBEAU, L. BENOIST et G. PFISTER-GUILLOUZO au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

#### III-5-1-Remarques préliminaires

Le principe de la méthode ainsi que la technique de déconvolution des spectres sont rappelés en annexe. L'analyse XPS permet, pour un élément donné, de déterminer l'énergie de liaison des électrons de coeur : cette dernière dépend de l'environnement des atomes (déplacement chimique). Cette technique fournit des informations sur les distributions de charges, les transferts électroniques ou les degrés d'oxydation des différents éléments. Chacun des éléments du composé sera caractérisé par la position énergétique de son pic de coeur qui dépend de la charge partielle de l'élément et des distances interatomiques.

Une première partie de cette étude sera consacrée à la détermination de la nature des espèces chimiques présentes dans les films minces d'oxysulfures de

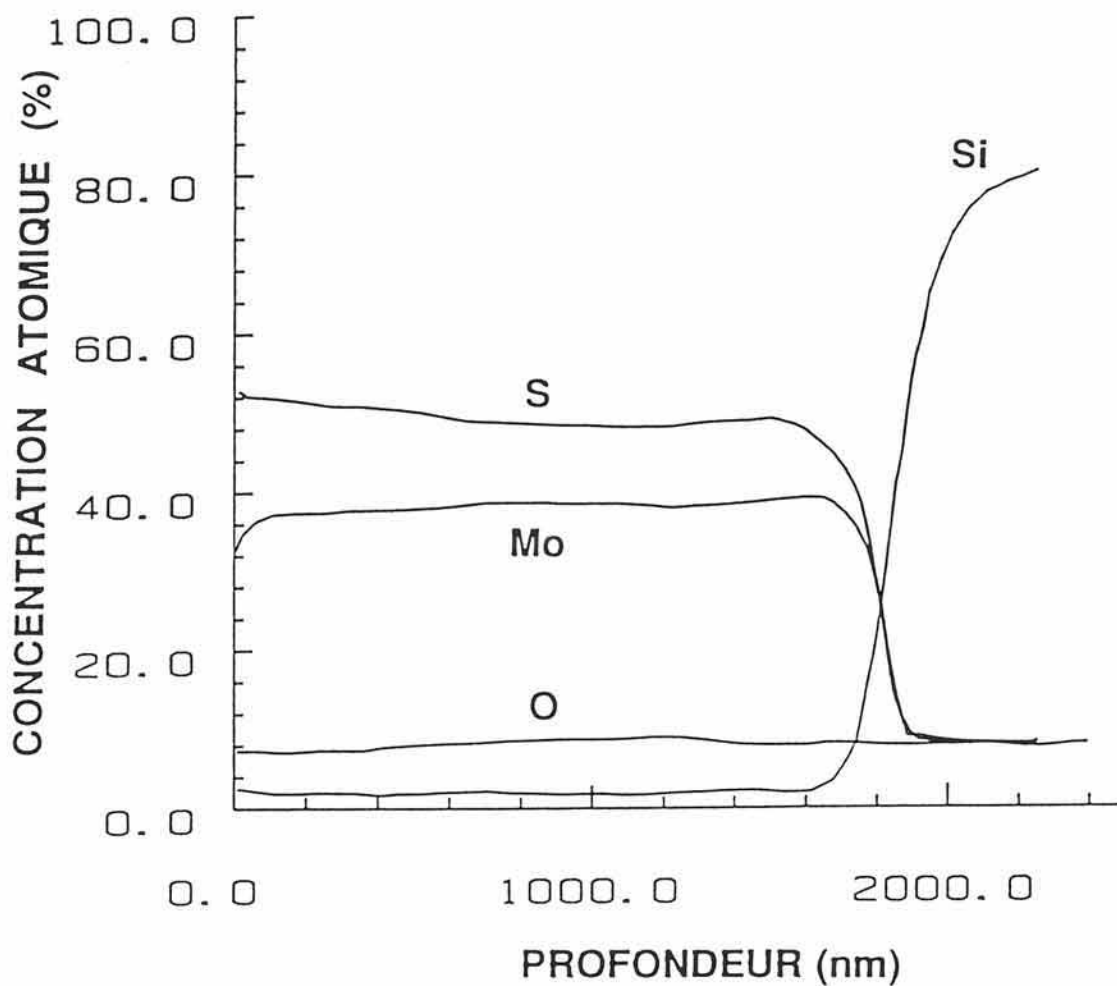


figure III-6 : profil AUGER en profondeur d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,3}\text{S}_{1,9}$

molybdène ainsi que de l'environnement atomique du métal de transition. Ce dernier point sera un élément important pour la compréhension du comportement électrochimique des films minces.

Une deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'évolution des nombres d'oxydation des espèces chimiques lors de l'intercalation et de la désintercalation du lithium permettant, ainsi, une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydoréduction.

Il est important de noter que les raisonnements se font sur des degrés d'oxydation caractérisés par des charges formelles entières, sachant qu'en réalité beaucoup de nuances peuvent apparaître : il n'est pas possible, en l'état actuel, de quantifier ces dernières.

### III-5-2-Conditions expérimentales

L'étude a été réalisée sur un spectromètre SSI (Surface Science Instrument) couplé à un bâti ultravide Meca 2000. Lors de l'analyse, la pression dans l'enceinte est comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-8}$  Pa. La raie  $K\alpha$  monochromatisée de l'aluminium est utilisée comme source de rayonnement (1,486 keV).

La manipulation des échantillons (ouverture des "vacutainers" ayant servi au transfert et mise en place sur le porte-échantillon d'analyse) est intégralement effectuée dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée reliée directement au sas d'introduction du spectromètre.

Les films, d'une épaisseur de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$ , ont été déposés sur des disques en acier inoxydable préalablement décapés à l'aide de papier de verre.

La majorité des échantillons examinés se comportant comme des semi-conducteurs, aucune calibration n'a été nécessaire. Pour les composés isolants, un canon à électrons ou "flood gun" a été utilisé (afin de compenser les effets de charges créés lors de la photoionisation) ; la calibration a été alors effectuée par rapport au pic  $C_{1s}$  du carbone de contamination dont l'énergie a été fixée à 284,6 eV. L'étude a été réalisée sur les pics de coeur  $Mo_{3d}$  et  $S_{2p}$ , le pic de l'oxygène étant plus

difficilement exploitable en raison de sa largeur trop importante.

Afin de disposer d'éléments de comparaison, une étude préliminaire de composés de référence, oxydes et sulfures de molybdène ( $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_3$ ) a été effectuée. Le molybdène y est en effet présent aux degrés d'oxydation +4, +5, +6 et le soufre sous forme de  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{S}_2^{2-}$ , avec bien entendu un environnement bien spécifique. Les positions énergétiques des pics de coeur de chacun des composés ont été comparées avec celles données par la littérature (7-10) : les résultats obtenus sont en bon accord avec celles-ci.

### III-5-3-Etude des composés de référence

#### III-5-3-1-Sulfures de molybdène

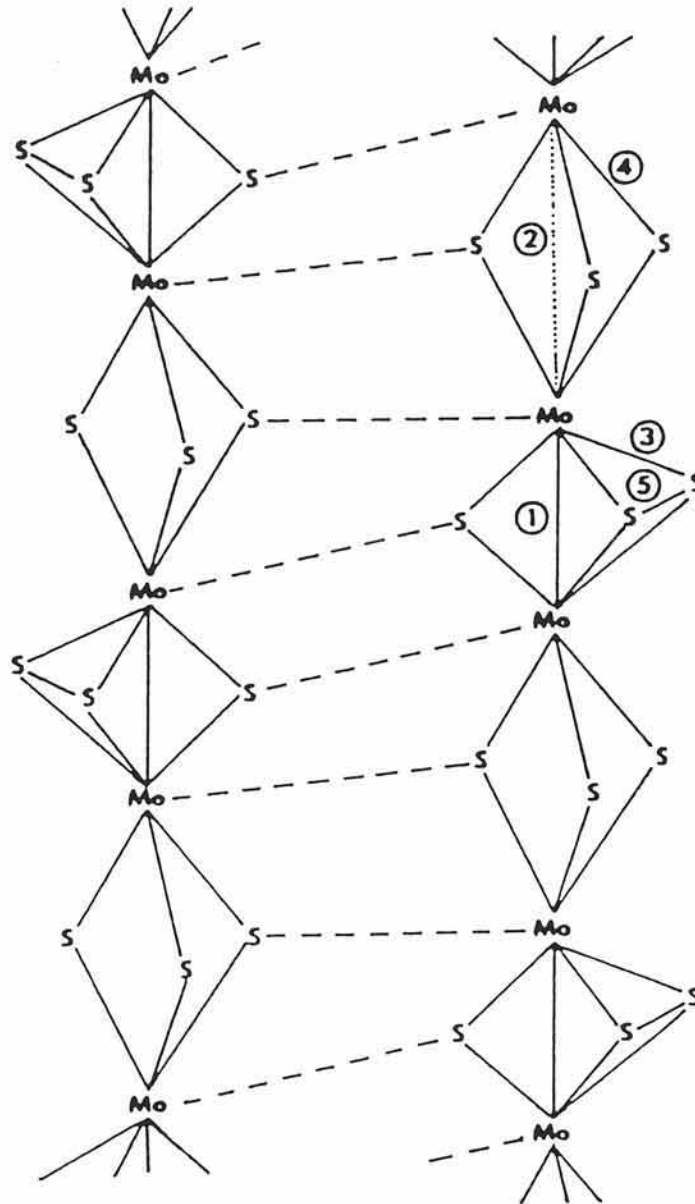
Deux sulfures de molybdène ont été utilisés comme références,  $\text{MoS}_2$  et  $\text{MoS}_3$ , dans lesquels le molybdène se trouve respectivement aux degrés d'oxydation +4 et +5. Rappelons que dans  $\text{MoS}_2$ , le molybdène est placé dans un site trigonal prismatique alors que dans  $\text{MoS}_3$ , il est situé aux sommets de bipyramides à bases triangulaires (11) (figure III-7).

Les valeurs des énergies de liaison des pics  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  sont données dans le tableau III-5 pour les deux composés. Les spectres XPS correspondants sont représentés par la figure III-8.

Pour les deux composés analysés, on note la présence de soufre  $\text{S}^{2-}$  à des énergies très voisines avec en plus, pour  $\text{MoS}_3$ , la présence d'une espèce "plus positive" attribuée à des paires disulfures  $\text{S}_2^{2-}$ . Les charges formelles des éléments présents dans  $\text{MoS}_3$  ont été définies comme étant  $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{S}_2)^{-0,5}(\text{S}^{2-})_2$  (11,12).

Malgré la présence d'une faible quantité d'oxygène détectée lors de l'analyse chimique de  $\text{MoS}_2$  et  $\text{MoS}_3$  (entre 1 et 3 %), aucune composante pouvant être attribuée à  $\text{MoO}_3$  n'a été observée.

Le molybdène  $\text{Mo}^{4+}(\text{MoS}_2)$  et  $\text{Mo}^{5+}(\text{MoS}_3)$  ont des énergies pratiquement identiques.



LIAISON	1	2	3	4	5
LONGUEUR (Å)	2,8	3,4	2,6	2,4	2,05

figure III-7 : structure de  $\text{MoS}_3$

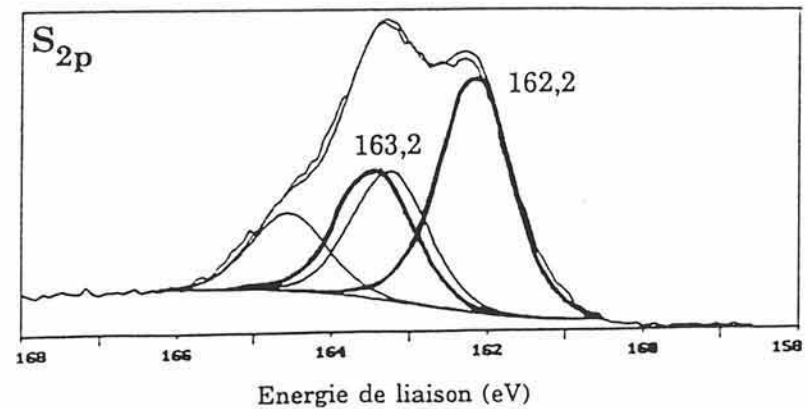
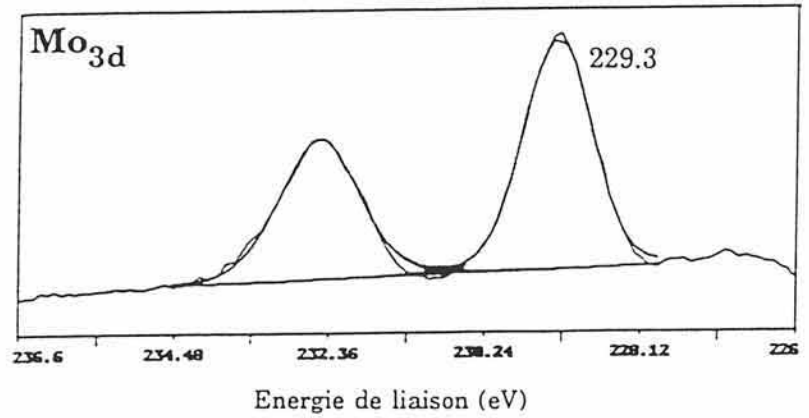
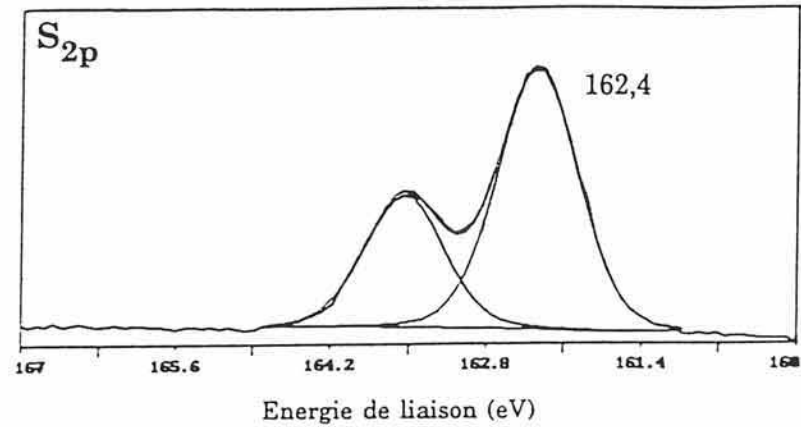
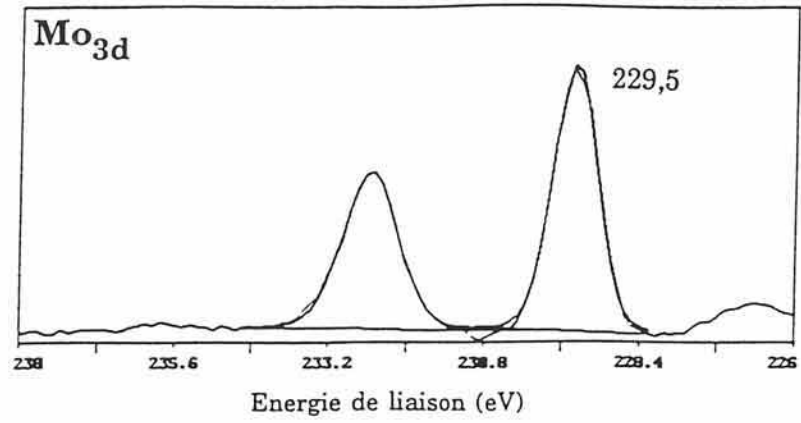


figure III-8 : pics de coeur Mo<sub>3d</sub> et S<sub>2p</sub> dans MoS<sub>2</sub> et MoS<sub>3</sub>

	MoS <sub>2</sub>	MoS <sub>3</sub>
Mo3d <sub>5/2-3/2</sub>	229,5 - 232,6 (Mo <sup>4+</sup> ) (0,8) - (1,0)	229,3 - 232,6 (Mo <sup>5+</sup> ) (1,1) - (1,3)
S2p <sub>3/2-1/2</sub>	162,4 - 163,6 (S <sup>2-</sup> ) (0,85) - (0,85)	162,2 - 163,6 (S <sup>2-</sup> ) (1,15) - (1,15)
		163,2 - 164,6 (S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ) (1,15) - (1,15)

**TABLEAU III-5** : position énergétique (eV) des pics de coeur Mo<sub>3d</sub> et S<sub>2p</sub> dans les sulfures de molybdène (les valeurs entre parenthèses sont les largeurs à mi-hauteur des pics déconvolués)

	MoO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>
Mo3d <sub>5/2-3/2</sub>	229,6 - 232,6 (Mo <sup>4+</sup> ) (0,95) - (1,0)	232,7 - 235,8 (Mo <sup>6+</sup> ) (1,2) - (1,2)

**TABLEAU III-6** : position énergétique (eV) du pic de coeur Mo<sub>3d</sub> dans les oxydes de molybdène (les valeurs entre parenthèses sont les largeurs à mi-hauteur des pics déconvolués)



### III-5-3-2-Oxydes de molybdène

Deux types d'oxyde ont été étudiés,  $\text{MoO}_2$  et  $\text{MoO}_3$ , correspondant respectivement aux degrés d'oxydation +4 et +6 du molybdène.  $\text{MoO}_2$  est caractérisé par une structure rutile déformée dans laquelle le molybdène est situé dans des sites octaédriques  $[\text{MoO}_6]$  reliés entre eux par les sommets. Dans  $\text{MoO}_3$ , le molybdène est placé dans des octaèdres  $[\text{MoO}_6]$  à arêtes communes (dans le cas de la symétrie orthorhombique) comme le représente la figure III-9.

Les valeurs des énergies de liaison obtenues pour le pic  $\text{Mo}_{3d}$  dans ces composés sont données par le tableau III-6.

Il faut noter que l'énergie de  $\text{Mo}^{4+}(\text{MoO}_2)$  est, là encore, très voisine de celle trouvée pour le molybdène présent dans  $\text{MoS}_2$  et  $\text{MoS}_3$  entraînant ainsi certaines difficultés d'attribution pour quelques pics dans les oxysulfures de molybdène. Par contre, le  $\text{Mo}^{6+}(\text{MoO}_3)$  se différencie très nettement.

### III-5-4-Analyse des films minces d'oxysulfures de molybdène

#### III-5-4-1-Influence du décapage mécanique

Dans un premier temps, sans préjuger de la nature des pics observés, nous avons étudié l'influence d'un décapage effectué sous ultravide : celui-ci a été réalisé mécaniquement afin d'éviter toute réduction de l'élément de transition (par décapage ionique) comme cela a été observé dans les films minces d'oxysulfures de titane (13). Le décapage a pour effet, dans les couches riches en oxygène, de diminuer la composante située aux hautes énergies pouvant déjà être attribuée à du molybdène placé dans un site octaédrique comme dans  $\text{MoO}_3$ . Cette évolution est représentée par la figure III-10 et le tableau III-7. Au niveau du pic  $\text{S}_{2p}$ , on constate une légère diminution de la composante haute énergie au profit des composantes basse énergie.

Dans le cas des films de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  pauvres en oxygène ( $y < 0,6$ ), le décapage ne modifie pas les proportions relatives de chacun des pics.

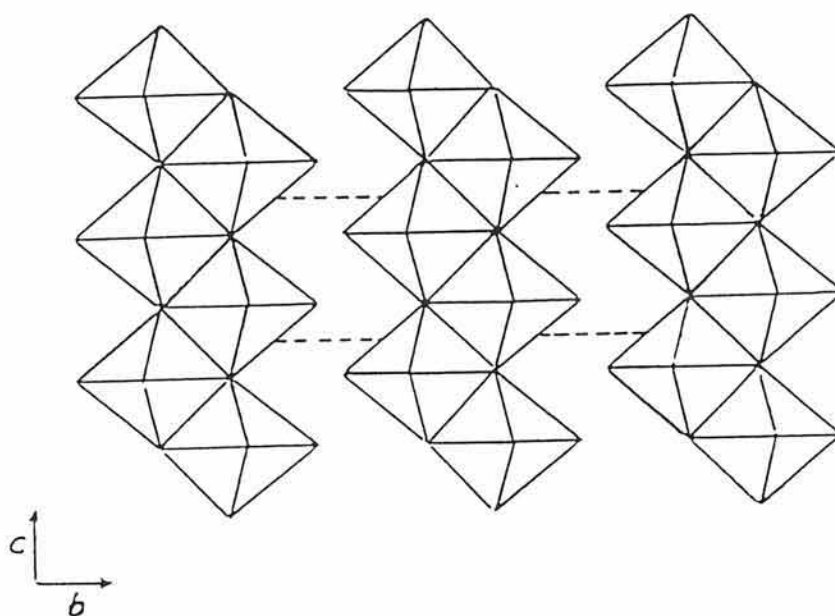


figure III-9 : structure de  $\text{MoO}_3$

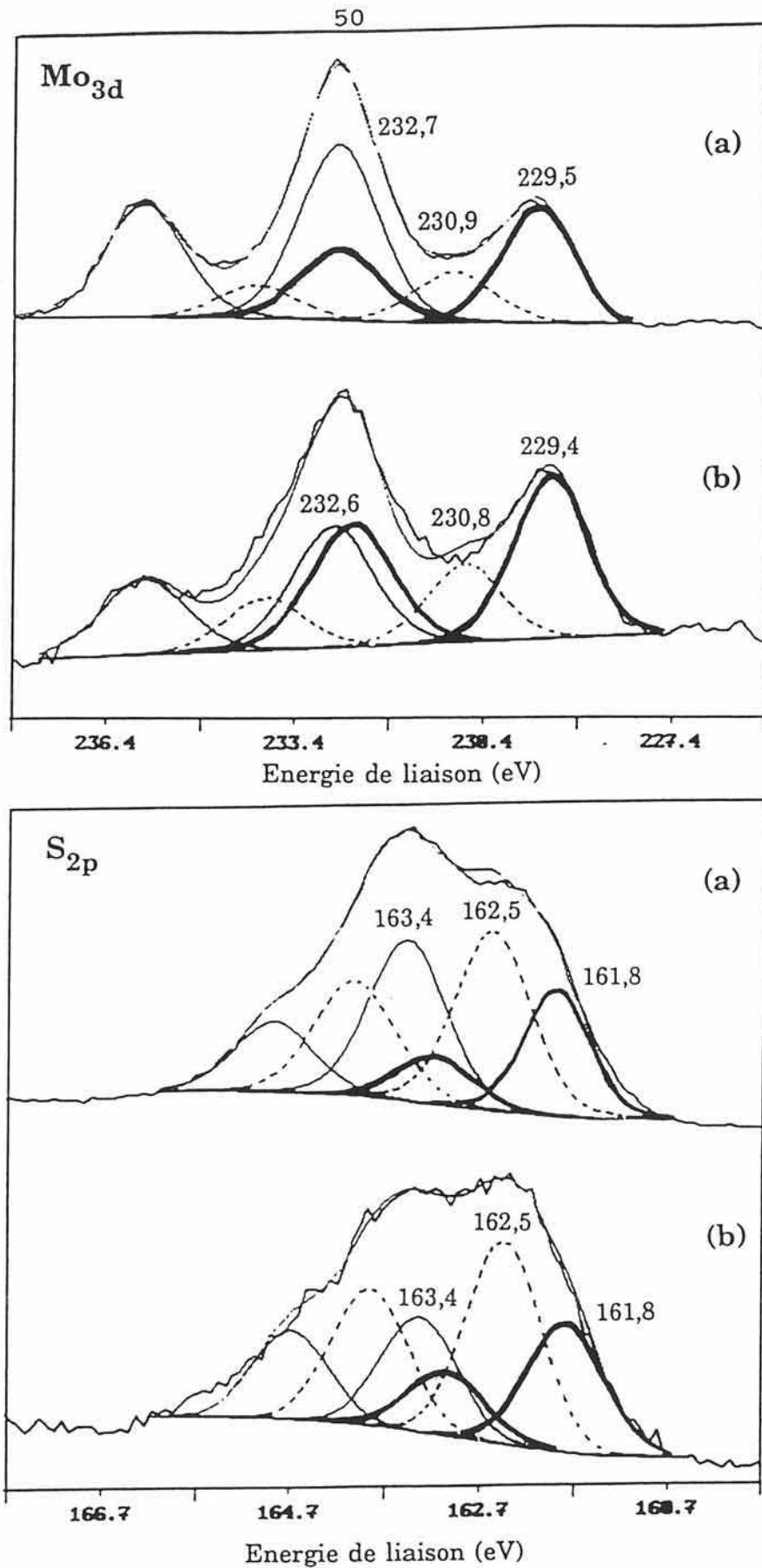


figure III-10 : pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{1.3}\text{S}_{2.0}$   
 (a) avant décapage  
 (b) après décapage

Mo3d<sub>5/2-1/2</sub>

<u>AVANT DECAPAGE</u>			<u>APRES DECAPAGE</u>		
229,5 (1,3)	232,7 (1,5)	32 %	229,4 (1,3)	232,9 (1,5)	44 %
230,9 (1,5)	234,0 (1,5)	16 %	230,8 (1,4)	234,0 (1,5)	21 %
232,7 (1,5)	235,8 (1,5)	52 %	232,6 (1,5)	235,9 (1,6)	35 %

S<sub>2p</sub><sub>3/2-1/2</sub>

<u>AVANT DECAPAGE</u>			<u>APRES DECAPAGE</u>		
161,8 (0,8)	163,1 (0,9)	23 %	161,8 (0,9)	163,1 (0,9)	26 %
162,5 (0,9)	163,9 (1,0)	43 %	162,5 (0,9)	163,9 (0,9)	47 %
163,4 (0,9)	164,8 (1,0)	34 %	163,4 (0,9)	164,7 (0,9)	27 %

TABLEAU III-7 : position énergétique (eV) et intensité relative (%) des pics de coeur Mo<sub>3d</sub> et S<sub>2p</sub> dans un film mince de composition MoO<sub>1,3</sub>S<sub>2,0</sub> avant et après un décapage mécanique (les valeurs entre parenthèses représentent la largeur à mi-hauteur des pics déconvolués)

Cependant, il est bon de noter que, pour l'étude des films intercalés ou désintercalés, il a été indispensable de procéder à un décapage, quelle que soit la composition du film : cela permet d'éliminer toute trace de pollution due soit à l'électrolyte, soit à l'acétonitrile utilisé pour le rinçage des échantillons. De plus, ces derniers sont beaucoup plus sensibles à l'hydrolyse que les échantillons de départ du fait de la présence du lithium et ne sont donc pas à l'abri, malgré de multiples précautions, d'une contamination par l'air entre le moment de leur préparation et celui de leur analyse.

Afin de pouvoir estimer les différents degrés d'oxydation du molybdène et du soufre, il a été nécessaire d'étudier en détail quatre films minces de composition différente : deux compositions extrêmes, l'une riche en soufre et pauvre en oxygène ( $\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{2,0}$ ), l'autre riche en oxygène, le soufre étant en très faible quantité ( $\text{MoO}_{3,1}\text{S}_{0,1}$ ). Les deux autres films ont une composition intermédiaire ( $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{1,9}$  et  $\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,6}$ ).

#### III-5-4-2-Caractérisation par XPS d'un film mince de composition

##### $\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{2,0}$

La figure III-11 représente les spectres obtenus pour les pics  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$ . Le doublet observé pour le molybdène est tout à fait semblable à celui obtenu pour les références  $\text{MoS}_2$  et  $\text{MoS}_3$ . Les intensités relatives des pics et leur position sont données par le tableau III-8. Toutefois, un seul doublet est observé pour le pic  $\text{S}_{2p}$  comme dans le cas de  $\text{MoS}_2$  polycristallin ce qui correspond à un atome de soufre sous forme  $\text{S}^{2-}$ .

L'absence du signal de  $\text{S}_2^{2-}$  exclut à priori la présence de molybdène comme dans  $\text{MoS}_3$  ( $\text{Mo}^{5+}$ ). Dans ce cas et si l'on suppose des charges entières, l'équilibre de ces dernières n'est pas respecté (charges négatives en majorité par rapport aux charges positives), ce qui semble indiquer la présence d'une faible quantité, non détectée, de  $\text{S}_2^{2-}$  et donc d'un peu de  $\text{Mo}^{5+}$ . L'environnement du molybdène serait donc majoritairement celui observé dans  $\text{MoS}_2$  (Mo en site trigonal prismatique).

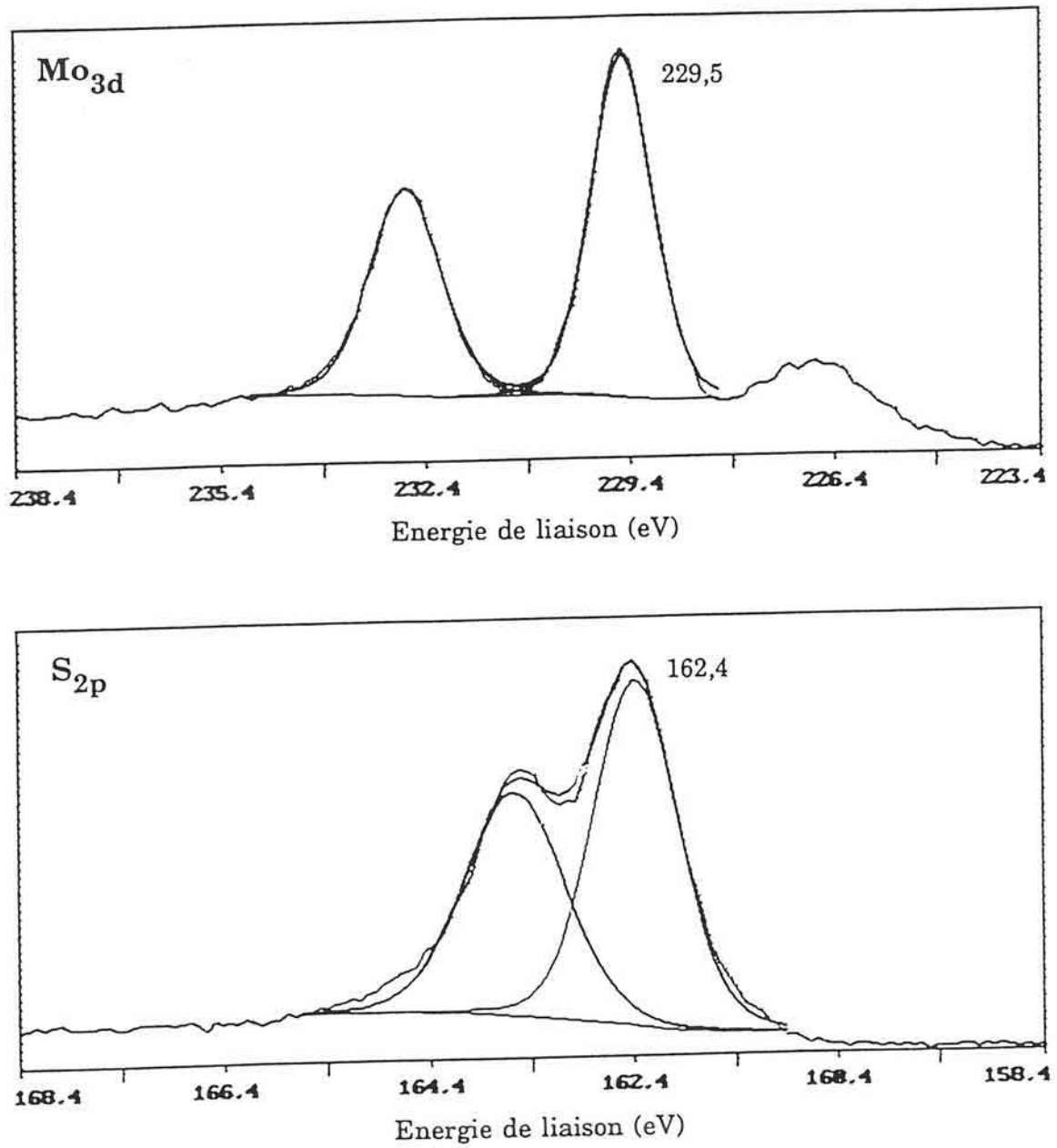


figure III-11 : pics de coeur Mo<sub>3d</sub> et S<sub>2p</sub> d'un film mince de composition MoO<sub>0,5</sub>S<sub>2,0</sub>

	MoS <sub>2</sub>	MoO <sub>0,5</sub> S <sub>2,0</sub>
Mo3d <sub>5/2-3/2</sub>	229,5 - 232,6 (0,8) - (1,0)	229,6 - 232,8 (1,1) - (1,25)
S2p <sub>3/2-1/2</sub>	162,4 - 163,6 (0,85) - (0,85)	162,4 - 163,6 (1,0) - (1,15)

TABLEAU III-8 : position énergétique (eV) des pics Mo<sub>3d</sub> et S<sub>2p</sub> dans un film mince de composition MoO<sub>0,5</sub>S<sub>2,0</sub> et dans MoS<sub>2</sub> (les valeurs entre parenthèses représentent les largeurs à mi-hauteur des pics déconvolués)

### III-5-4-3-Caractérisation par XPS d'un film mince de composition MoO<sub>1,3</sub>S<sub>1,9</sub>

La déconvolution du spectre XPS du pic Mo<sub>3d</sub> d'un film mince de composition intermédiaire (MoO<sub>1,3</sub>S<sub>1,9</sub>) met en évidence trois types d'ions (figure III-12 et tableau III-9).

La composante située aux basses énergies (pic A : 229,6-232,8 eV) qui peut correspondre à un molybdène dont l'environnement serait à priori celui de MoS<sub>2</sub> ou de MoS<sub>3</sub> ou encore de MoO<sub>2</sub>, indique qu'il existe du molybdène possédant le même type d'environnement que dans ces derniers. Les deux composantes supplémentaires sont situées à des énergies plus hautes et sont associées à deux types de molybdène sous une forme plus oxydée que le premier. La composante située aux hautes énergies (pic C : 232,9-236,0 eV), identique à celle rencontrée dans MoO<sub>3</sub>, a pu être attribuée à du molybdène en site octaédrique [MoO<sub>6</sub>] au degré +6. La composante intermédiaire correspondrait donc, d'après sa position énergétique à un molybdène possédant un degré d'oxydation compris entre +4 et +6, dans un environnement mixte soufre-oxygène. L'attribution de ces pics sera développée dans le paragraphe III-5-5.

Au niveau du pic S<sub>2p</sub>, on observe également trois composantes donc trois types de soufre (figure III-12 et tableau III-9). D'après les résultats obtenus pour les références, nous avons pu les identifier comme étant du soufre S<sup>2-</sup> identique à celui rencontré dans MoS<sub>2</sub> et MoS<sub>3</sub> (pic E : 162,6-163,9 eV), des paires S<sub>2</sub><sup>2-</sup> (pic F : 163,5-164,7 eV) comme dans MoS<sub>3</sub>. La composante située aux basses énergies (pic D : 161,9-163,2 eV) pourrait être attribuée à un type de soufre de charge effective plus négative que celle des précédents, peut-être un soufre S<sup>2-</sup> appartenant à l'environnement mixte du molybdène dont le degré d'oxydation serait compris entre +4 et +6.



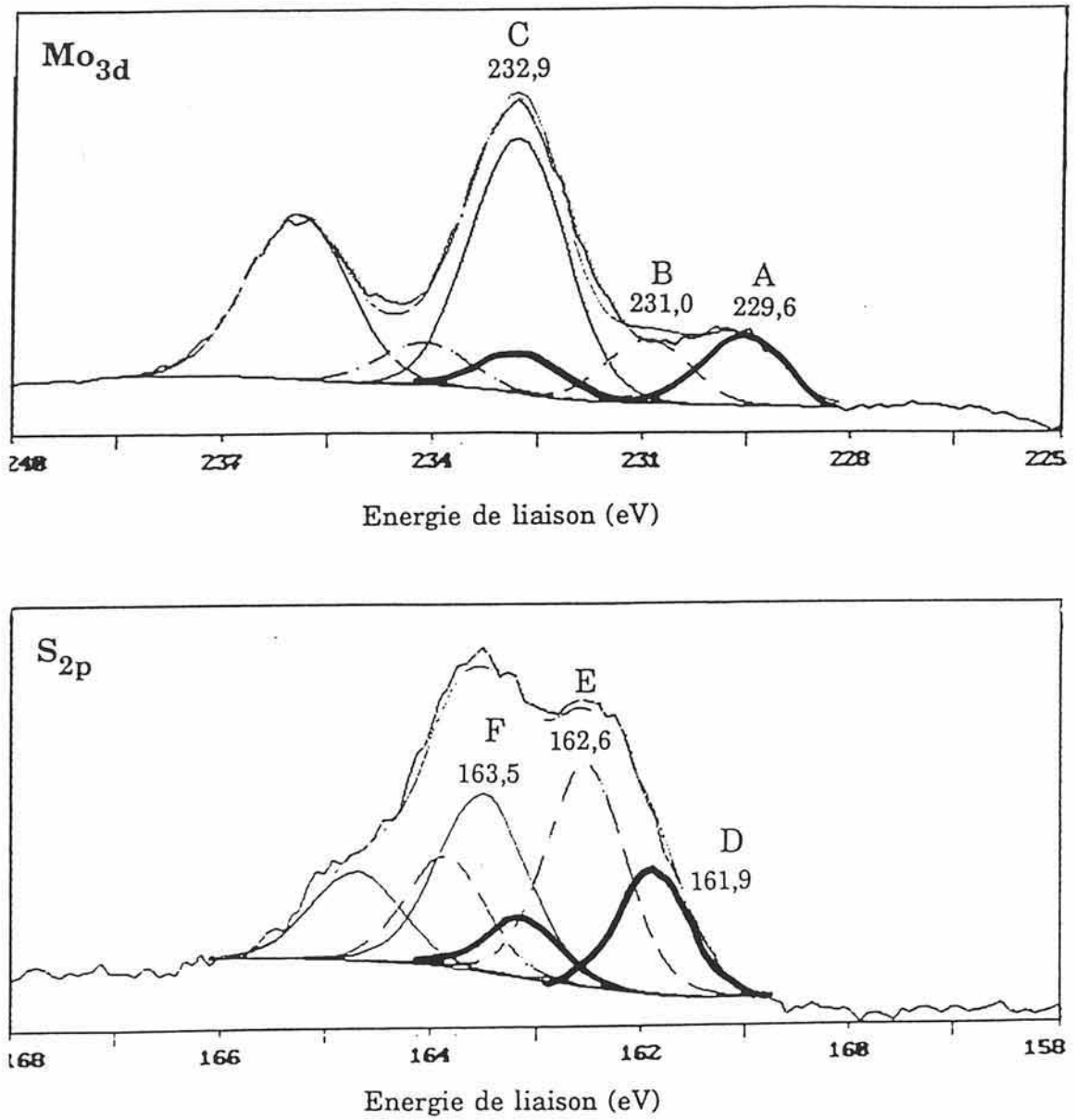
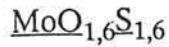


figure III-12 : pics de coeur Mo<sub>3d</sub> et S<sub>2p</sub> d'un film mince de composition MoO<sub>1,3</sub>S<sub>1,9</sub>

	Energie de liaison (eV)			signal
Mo3d <sub>5/2-3/2</sub>	229,6 (1,4)	232,8 (1,5)	16 %	A
	231,0 (1,4)	234,2 (1,5)	15 %	B
	232,9 (1,6)	236,0 (1,7)	69 %	C
S2p <sub>3/2-1/2</sub>	161,9 (0,8)	163,2 (0,8)	21 %	D
	162,6 (0,9)	163,9 (0,9)	42 %	E
	163,5 (1,0)	164,7 (1,0)	37 %	F

TABLEAU III-9 : position énergétique (eV) et intensité relative (%)  
des pics de coeur Mo<sub>3d</sub> et S<sub>2p</sub>  
dans un film mince de composition MoO<sub>1,3</sub>S<sub>1,9</sub>  
(les valeurs entre parenthèses représentent  
la largeur à mi-hauteur des pics déconvolués)

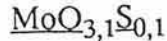
#### III-5-4-4-Caractérisation par XPS d'un film mince de composition



Le spectre XPS du pic  $\text{Mo}_{3d}$  ne diffère de celui relatif à la composition  $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{1,9}$  que dans les proportions relatives des trois composantes (figure III-13 et tableau III-10). La présence d'un taux d'oxygène supérieur implique que la composante dominante est, comme dans le cas précédent, celle située aux hautes énergies, attribuée au molybdène placé dans un environnement octaédrique [ $\text{MoO}_6$ ].

Sur le spectre du pic 2p du soufre, la composante dominante est celle située aux hautes énergies c'est-à-dire celle attribuée aux paires disulfures. La présence de cette espèce est donc fortement liée à celle de l'oxygène dans les films minces.

#### III-5-4-5-Caractérisation par XPS d'un film mince de composition



Le spectre du pic  $\text{Mo}_{3d}$  observé pour un film mince de composition  $\text{MoO}_{3,1}\text{S}_{0,1}$  est donné par la figure III-14 : le soufre, en trop faible quantité, ne peut pas être analysé. Seul le doublet situé aux hautes énergies est observé (pic C : 232,7-235,8 eV) : la seule espèce détectée est donc le molybdène  $\text{Mo}^{6+}$  placé dans un environnement octaédrique [ $\text{MoO}_6$ ].

#### III-5-5-Discussion sur les résultats obtenus sur différents films minces d'oxysulfures de molybdène $\text{MoO}_y\text{S}_z$

Les quatre cas de figure énoncés précédemment laissent apparaître une très forte influence de la teneur en oxygène sur la nature des espèces chimiques identifiées dans le film mince de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  par l'analyse XPS. Le molybdène et le soufre ont des degrés d'oxydation et des environnements différents.

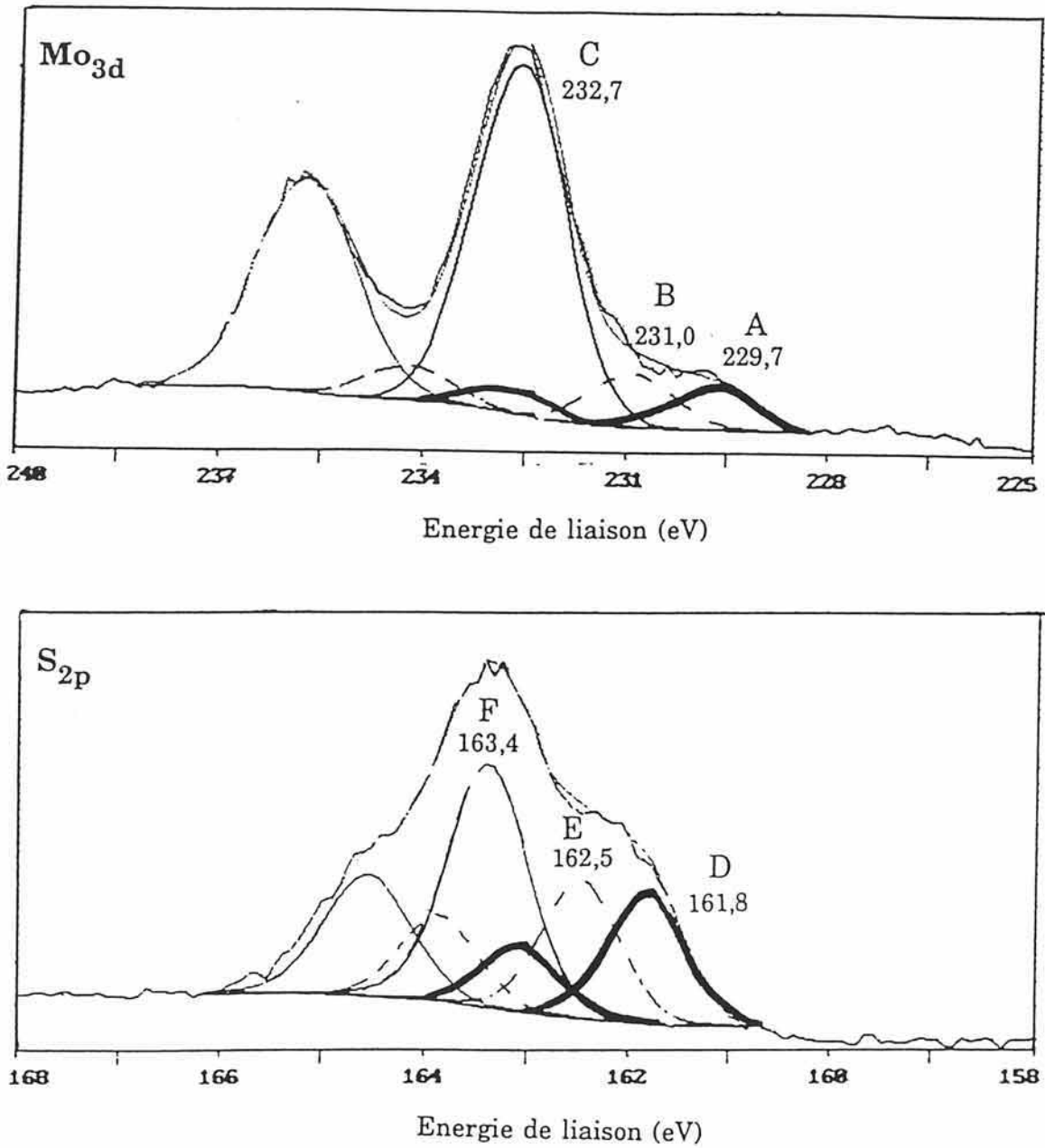


figure III-13 : pics de coeur  $Mo_{3d}$  et  $S_{2p}$  d'un film mince de composition  $MoO_{1,6}S_{1,6}$

	Energie de liaison (eV)			signal
Mo3d <sub>5/2-3/2</sub>	229,7 (1,5)	232,8 (1,5)	9 %	A
	231,0 (1,5)	234,3 (1,5)	11 %	B
	232,7 (1,6)	235,8 (1,75)	80 %	C
S2p <sub>3/2-1/2</sub>	161,8 (0,9)	163,1 (0,8)	24 %	D
	162,5 (0,9)	163,9 (0,9)	27 %	E
	163,4 (0,9)	164,6 (1,0)	49 %	F

TABLEAU III-10 : position énergétique (eV) et intensité relative (%) des pics Mo<sub>3d</sub> et S<sub>2p</sub> dans un film mince de composition MoO<sub>1,6</sub>S<sub>1,6</sub> (les valeurs entre parenthèses représentent les largeurs à mi-hauteur des pics déconvolués)

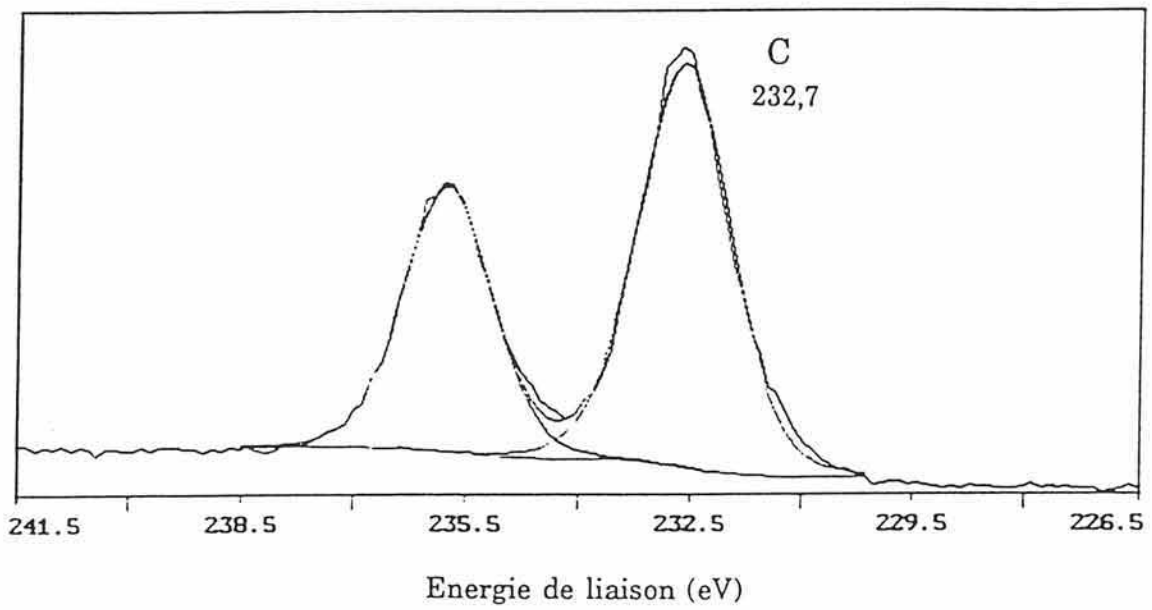


figure III-14 : pic de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{3.1}\text{S}_{0.1}$

### III-5-5-1-Signal du molybdène

Dans le cas des compositions extrêmes, c'est-à-dire lorsque le film a une très forte teneur en soufre pour peu d'oxygène ( $y < 0,6$  et  $z > 2$ ) et lorsqu'il contient beaucoup d'oxygène pour peu de soufre ( $y > 3,0$  et  $z < 1$ ), on n'observe qu'une composante pour le pic  $Mo_{3d}$ , attribuée à un type de molybdène différent suivant le cas ; dans les films minces de composition intermédiaire, on observe trois composantes différentes.

-  $y < 0,6$  et  $z > 2$  : le pic est attribué principalement à un molybdène placé dans un site trigonal prismatique  $[MoS_6]$  comme dans  $MoS_2$  et ayant le degré d'oxydation +4. On doit également envisager la présence de  $Mo^{5+}$  de façon à respecter l'équilibre des charges. De plus, on ne peut, sur la base des résultats XPS, exclure la présence d'une faible quantité de molybdène en site octaédrique  $[MoO_6]$  comme dans  $MoO_2$ .

-  $y > 3,0$  et  $z < 1$  : le pic est attribué à un molybdène situé dans un site octaédrique  $[MoO_6]$  comme dans  $MoO_3$  et ayant le degré d'oxydation +6.

-  $0,6 < y < 3,0$  et  $1 < z < 2$  : dans le cas de films minces de  $MoO_yS_z$ , dont la composition se situe dans le domaine intermédiaire, on observe pour le molybdène les deux composantes précédentes ainsi qu'une troisième espèce intermédiaire dont l'énergie ne correspond à aucune de celles relevées pour les composés de référence mais qui est à rapprocher de certaines valeurs obtenues lors de la réduction de catalyseurs supportés à base d'oxydes de molybdène et attribuables à du molybdène +5 (14). Il pourrait donc s'agir d'un molybdène au degré d'oxydation +5 différent de celui de  $MoS_3$  car il est situé à plus haute énergie : on pourrait envisager l'hypothèse d'un environnement soufre-oxygène, plus négatif qu'un environnement uniquement constitué d'atomes de soufre du fait du caractère très électronégatif de l'oxygène entraînant ainsi le déplacement du pic  $Mo_{3d}$  vers les hautes énergies (figure III-15).

Il serait également possible d'envisager du molybdène au degré +6 dans un environnement soufré ce qui signifierait qu'il n'y aurait pas d'espèce mixte : on aurait donc un système biphasé constitué, d'une part, par du molybdène dans un environnement uniquement oxygéné, d'autre part, par du molybdène dans un environnement uniquement soufré. Or, la microscopie électronique par transmission

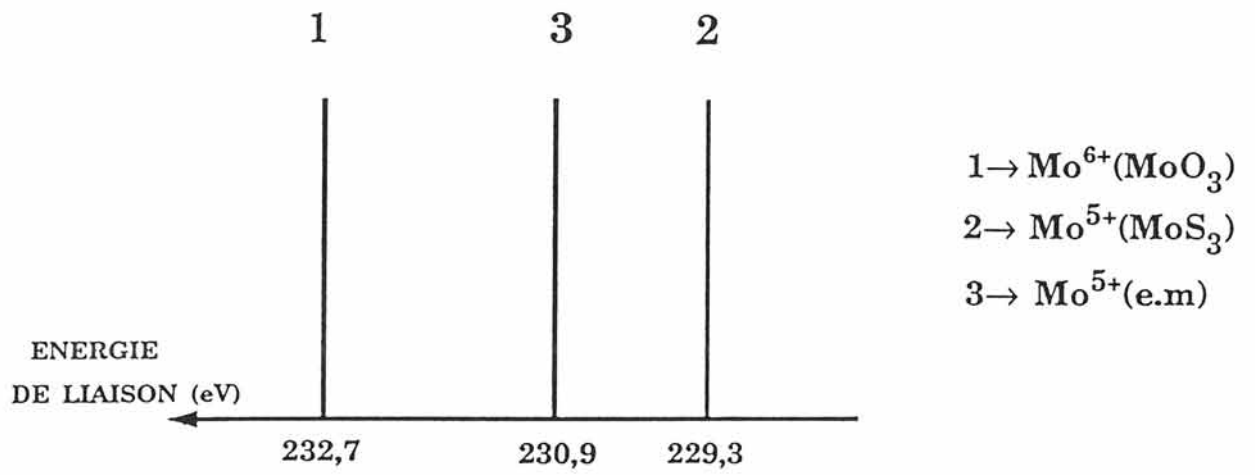


figure III-15 : position du pic Mo<sub>3d</sub> en fonction de l'environnement du molybdène



a permis de mettre en évidence une seule phase constituée de petits domaines ordonnés identifiés comme étant un composé proche de  $\text{MoS}_2$  mais où des atomes d'oxygène sont partiellement substitués aux atomes de soufre (cf chapitre III-8). Donc, le fait que le système ne soit pas biphasé mais homogène implique la présence d'une espèce mixte.

B. DEROIDE et al. (15-18) ont réalisé une étude RPE sur des composés  $\text{MoS}_{2+x}$  massifs ( $0 < x < 1$ ) qui, traités à haute température sous oxygène, donnent des composés du type  $\text{MoS}_y\text{O}_z$ . Ils ont mis en évidence, dans le composé de départ,  $\text{MoS}_{2+x}$ , l'existence à la fois de molybdène 4+ et de molybdène 5+. En respectant un certain nombre de critères (18), ils ont proposé une représentation schématique de la structure de  $\text{MoS}_{2+x}$  ( $0,4 < x < 0,7$ ) (figure III-16). Selon ces auteurs, elle serait caractérisée par une succession de feuillets semblables à ceux rencontrés dans  $\text{MoS}_2$  ( $\text{Mo}^{4+}$  et  $\text{S}^{2-}$ ) et de chaînes identiques à celles de  $\text{MoS}_3$  ( $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{S}_2^{2-}$ ). La couche de  $\text{MoS}_2$  est composée d'un empilement hexagonal de prismes à base triangulaire constitués par les atomes de soufre : les atomes de molybdène ( $\text{Mo}^{4+}$ ) occupent un site sur deux. Un site sur quatre est lié aux chaînes de  $\text{MoS}_3$  par l'intermédiaire des atomes de soufre : ces chaînes ne peuvent pas contenir moins de deux atomes de molybdène ( $\text{Mo}^{5+}$ ).

L'étude RPE réalisée par ces auteurs sur ces composés a mis en évidence deux signaux : l'un a été attribué à un molybdène +5 placé dans un environnement soufré comme dans  $\text{MoS}_3$ , l'autre est relatif à un molybdène +5, placé dans un environnement soufre-oxygène : le signal relatif à ce deuxième pic augmente avec la teneur en oxygène.

Il peut donc être envisagé, pour les oxysulfures de molybdène,  $\text{MoO}_y\text{S}_z$ , le même type d'arrangement structural, où certains atomes de soufre seraient substitués par des atomes d'oxygène.

### III-5-5-2-Signal du soufre

Nous avons vu que pour des films minces  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  à faible teneur en oxygène ( $y < 0,6$ ), le spectre du pic  $\text{S}_{2p}$  était tout à fait analogue à celui du soufre

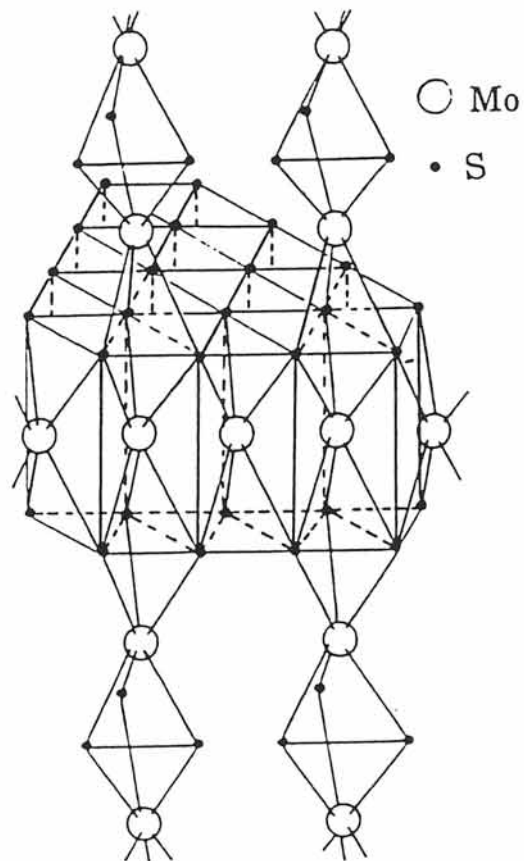


figure III-16 : représentation schématique de l'arrangement structural de  $\text{MoS}_{2+x}$   
( $0,4 < x < 0,7$ ) d'après (16)

dans  $\text{MoS}_2$  (référence) et correspondant donc à  $\text{S}^{2-}$  du point de vue des charges formelles (charges réelles nécessairement différentes). Quand la teneur en oxygène augmente ( $0,6 < y < 3,0$ ), deux composantes supplémentaires apparaissent correspondant, l'une, à un soufre ayant une charge effective "plus négative" que celle du précédent, l'autre, à un soufre de charge effective "plus positive". Les résultats obtenus avec les références peuvent nous permettre d'envisager la présence de paires  $\text{S}_2^{2-}$  comme dans  $\text{MoS}_3$  mais appartenant également à un environnement mixte soufre-oxygène. Les paires  $\text{S}_2^{2-}$  seraient donc présentes dans le cas où l'atome de molybdène est placé dans un environnement formé de  $\text{S}^{2-}$ , de  $\text{S}_2^{2-}$  et d'oxygène : c'est la présence de ce dernier qui favorise la formation de  $\text{S}_2^{2-}$ .

Afin de s'assurer que l'espèce de charge réelle la plus négative du soufre (pic D : 161,8-163,2 eV) n'est pas le résultat d'un mélange de  $\text{MoS}_2$  et de  $\text{MoS}_3$ , des analyses ont été réalisées sur des pastilles de  $\text{MoS}_2$ - $\text{MoS}_3$  dans différentes proportions : (1/3:2/3), (1/2:1/2) et (2/3:1/3). Dans les trois cas, on ne retrouve que les composantes du molybdène et du soufre relatives à  $\text{MoS}_2$  et  $\text{MoS}_3$ . L'espèce la plus négative  $\text{S}^{2-}$  ne se trouve sur aucun des spectres et peut donc être attribuée à l'environnement mixte autour du molybdène au degré d'oxydation +5.

Le tableau III-11 récapitule les résultats obtenus lors de la première partie de cette étude. Par commodité, dans la suite de ce travail, nous noterons :

- $\text{Mo}^{6+}$  dans le même environnement que dans  $\text{MoO}_3$  ---->  $\text{Mo}^{6+}(\text{MoO}_3)$
- $\text{Mo}^{5+}$  dans le même environnement que dans  $\text{MoS}_3$  ---->  $\text{Mo}^{5+}(\text{MoS}_3)$
- $\text{Mo}^{5+}$  dans l'environnement mixte ---->  $\text{Mo}^{5+}(\text{e.m})$
- $\text{Mo}^{4+}$  dans le même environnement que dans  $\text{MoS}_2$  et dans  $\text{MoO}_2$  respectivement  $\text{Mo}^{4+}(\text{MoS}_2)$  et  $\text{Mo}^{4+}(\text{MoO}_2)$

De même que :

- $\text{S}^{2-}$  dans le même environnement que dans  $\text{MoS}_2$  ---->  $\text{S}^{2-}(\text{MoS}_2)$
- $\text{S}_2^{2-}$  comme dans  $\text{MoS}_3$  ---->  $\text{S}_2^{2-}(\text{MoS}_3)$
- $\text{S}^{2-}$  et  $\text{S}_2^{2-}$  dans l'environnement mixte ---->  $\text{S}^{2-}(\text{e.m})$  et  $\text{S}_2^{2-}(\text{e.m})$

composition du film $\text{MoO}_y\text{S}_z$		nature et environnement des espèces chimiques	
y	z	Mo	S
$y \leq 0,5$	$z \geq 2$	<b><math>\text{Mo}^{4+}(\text{MoS}_2)</math></b> , $\text{Mo}^{4+}(\text{MoO}_2)$ $\text{Mo}^{5+}(\text{MoS}_3)$	<b><math>\text{S}^{2-}(\text{MoS}_2)</math></b> , $\text{S}^{2-}(\text{MoS}_3)$ $\text{S}_2^{2-}(\text{MoS}_3)$
$0,5 < y < 3,0$	$1 < z < 2$	$\text{Mo}^{4+}(\text{MoS}_2)$ , $\text{Mo}^{4+}(\text{MoO}_2)$ $\text{Mo}^{5+}(\text{MoS}_3)$ , $\text{Mo}^{5+}(\text{e.m})$ $\text{Mo}^{6+}(\text{MoO}_3)$	$\text{S}^{2-}(\text{MoS}_2)$ $\text{S}^{2-}(\text{MoS}_3)$ , $\text{S}_2^{2-}(\text{MoS}_3)$ $\text{S}_2^{2-}(\text{e.m})$ , $\text{S}^{2-}(\text{e.m})$
$y \geq 3,0$	$z \leq 1$	$\text{Mo}^{6+}(\text{MoO}_3)$	-

**TABLEAU III-11** : récapitulatif des différentes  
espèces chimiques présentes dans les  
films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  en fonction  
de la composition  
(les espèces en caractère gras sont les espèces majoritaires)

### III-5-6-Influence de la teneur en oxygène

Les études précédentes montrent clairement l'importance de la teneur en oxygène sur la nature des différents ions présents dans les couches minces. Toujours en partant d'une cible de  $\text{MoS}_2$ , des couches minces ont été préparées en utilisant différentes pressions partielles d'oxygène ( $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} < P_{\text{O}_2} < 8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ). Un large éventail de compositions ( $0,6 < y < 1,6$  et  $1,6 < z < 2,0$ ) a ainsi pu être obtenu pour les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$ . Les spectres correspondants sont représentés par les figures III-17 et III-18.

Seule l'évolution de l'intensité des principaux pics obtenus est présentée en fonction de cette pression partielle d'oxygène.

#### \* pic $\text{Mo}3d_{5/2-3/2}$ :

Dans le domaine de composition cité précédemment, on observe la présence des trois composantes identifiées antérieurement (A, B et C) pour le molybdène. La composante relative à  $\text{Mo}^{6+}(\text{MoO}_3)$  (pic C) augmente avec la teneur en oxygène (figure III-17). Le doublet situé aux basses énergies (pic A) attribué principalement au  $\text{Mo}^{4+}(\text{MoS}_2)$  (sans toutefois exclure la possibilité d'une présence de  $\text{Mo}^{4+}(\text{MoO}_2)$  et de  $\text{Mo}^{5+}(\text{MoS}_3)$ ) a tendance, quant à lui, à diminuer tout comme, mais dans des proportions plus faibles, la composante  $\text{Mo}^{5+}(\text{e.m})$  (pic B). La figure III-19a représente l'évolution de l'intensité de ces trois pics en fonction de la concentration atomique en oxygène.

#### \* pic $\text{S}2p_{3/2-1/2}$ :

La figure III-18 met en évidence la présence des trois composantes (D, E et F) et donc des trois espèces de soufre identifiées précédemment dans le paragraphe III-5-5. D'après les pics observés pour les composés de référence, il a été possible de les identifier : la composante intermédiaire (pic E : 162,5-163,9 eV) a pu être attribuée à du soufre  $\text{S}^{2-}(\text{MoS}_2)$  (et  $\text{S}^{2-}(\text{MoS}_3)$ ) alors que la composante aux hautes énergies (pic F : 163,4-164,7 eV) a pu être attribuée aux paires  $\text{S}_2^{2-}(\text{e.m})$  (et  $\text{S}_2^{2-}(\text{MoS}_3)$ ). Avec la concentration croissante en oxygène, la composante relative à

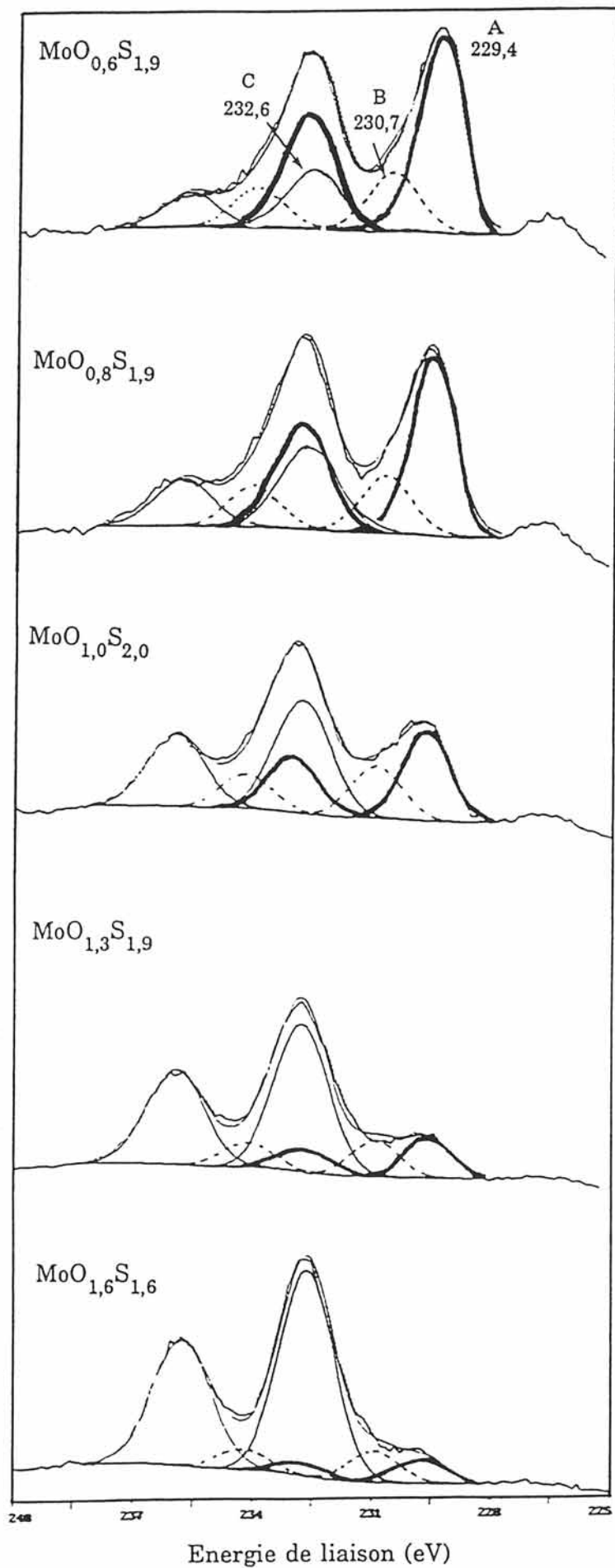


figure III-17 : évolution du pic Mo<sub>3d</sub> en fonction de la teneur en oxygène dans les films minces de MoO<sub>y</sub>S<sub>7</sub>

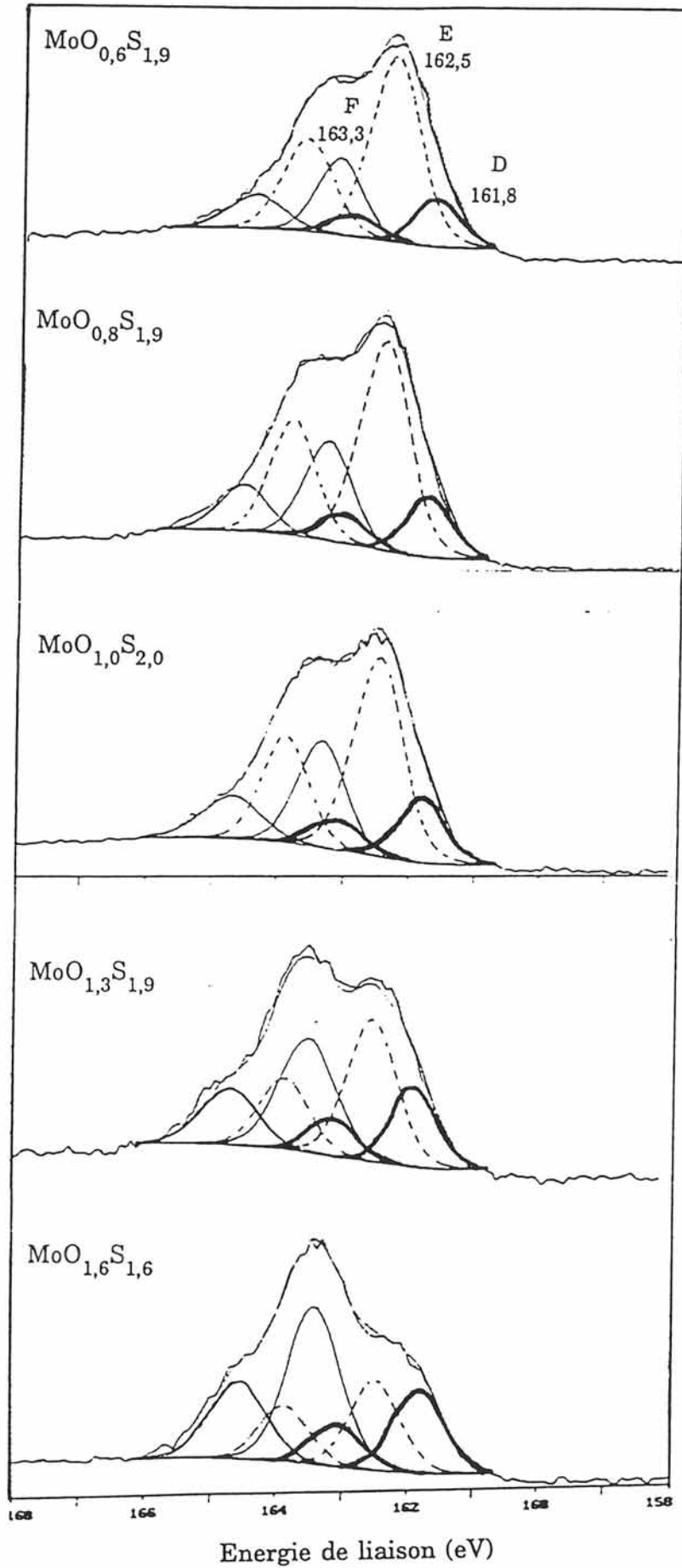


figure III-18 : évolution du pic  $S_{2p}$  en fonction de la teneur en oxygène dans les films minces de  $MoO_yS_z$ .

$S^{2-}(\text{MoS}_2)$  (et  $S^{2-}(\text{MoS}_3)$ ) (pic E) a tendance à diminuer alors que la composante D ( $S^{2-}(\text{e.m.})$ ) semble peu affectée par la présence de l'oxygène. En revanche, la composante attribuée aux paires disulfures dans l'environnement mixte (pic F) augmente avec la teneur en oxygène (figure III-19b) ce qui est un élément favorable pour l'intercalation et la désintercalation du lithium, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

### III-5-7-Intercalation et désintercalation électrochimiques du lithium dans les films minces d'oxysulfures de molybdène

Les espèces chimiques présentes dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  ayant été déterminées pour différentes compositions, il était intéressant de connaître leurs modifications éventuelles lors de l'intercalation et de la désintercalation du lithium, correspondant respectivement à la décharge et à la charge des générateurs électrochimiques (ces derniers sont des générateurs à électrolyte liquide qui permettent d'isoler l'électrode positive en vue de sa caractérisation). En d'autres termes, il était intéressant de déterminer les éléments participant aux réactions d'oxydoréduction et de connaître leur évolution.

Une étude par voltamétrie cyclique a été réalisée sur les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  et a permis de mettre en évidence, lors du premier cycle, un certain nombre de réactions d'oxydoréduction (paragraphe IV-3-2). Trois pics de réduction et un seul pic d'oxydation ont été observés. Il y aurait donc des espèces qui se réduiraient de façon irréversible. L'étude XPS avait donc pour but de préciser la nature des ions présents lors des réactions électrochimiques.

Les réactions d'oxydoréduction étant différentes suivant la teneur en oxygène présente dans les films minces, deux cas ont été étudiés : le premier est celui d'un film pauvre en oxygène et, le second, celui d'un film riche en oxygène. Les deux films appartiennent au domaine de composition dans lequel avait été observé le molybdène comportant un environnement mixte.



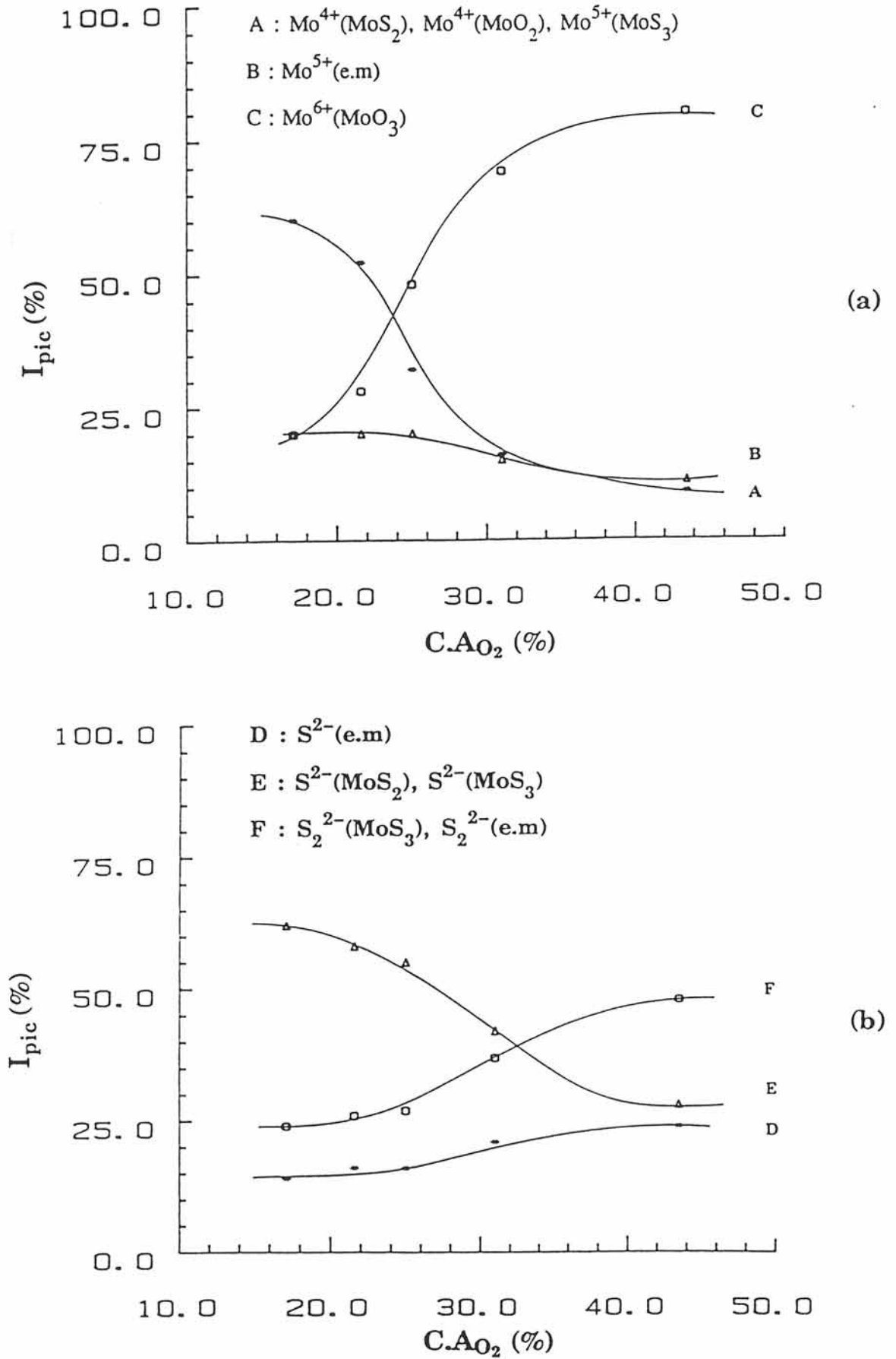


figure III-19 : évolution des différentes espèces chimiques en fonction de la concentration atomique en oxygène dans les films minces de MoO<sub>y</sub>S<sub>7</sub>

L'étude des échantillons a été réalisée sur des films minces après un cyclage intentiostatique (désintercalation du lithium plus ou moins complète suivant la composition du film). Les matériaux ont alors été soigneusement rincés à l'acétonitrile exempt de toute trace d'eau.

### III-5-7-1-Film de composition $\text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,0}$

Les figures III-20 et III-21 représentent respectivement les spectres des pics  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  obtenus avant intercalation, après intercalation (première décharge) puis désintercalation (première charge) du lithium.

#### \* pic $\text{Mo}_{3d_{5/2-3/2}}$

Lors de l'intercalation, le pic C situé aux hautes énergies disparaît totalement (le molybdène  $\text{Mo}^{6+}(\text{MoO}_3)$  est réduit) au profit du pic A ( $\text{Mo}^{4+}(\text{MoS}_2)$ ,  $\text{Mo}^{4+}(\text{MoO}_2)$  et  $\text{Mo}^{5+}(\text{MoS}_3)$ ) qui voit son intensité augmenter légèrement. Le pic B ( $\text{Mo}^{5+}(\text{e.m})$ ) n'est que peu modifié.

Lors de la désintercalation du lithium, on n'observe pas la réoxydation de l'espèce réduite précédemment : cette réaction semblerait donc irréversible. D'autre part, aucune autre modification n'est visible entre la fin de la décharge et la fin de la charge, de même que le spectre reste inchangé après la deuxième décharge (spectre non représenté).

#### \* pic $\text{S}_{2p_{3/2-1/2}}$

On observe une légère modification de l'enveloppe du spectre du côté des hautes énergies après l'intercalation du lithium (pic F relatif à  $\text{S}_2^{2-}(\text{e.m})$  et  $\text{S}_2^{2-}(\text{MoS}_3)$ ) ce qui signifierait que les paires disulfures sont également concernées par la réduction. Le spectre obtenu après la charge est sensiblement équivalent à celui réalisé en fin de décharge tout comme celui observé après la deuxième décharge.

Il semble donc que, lors de la décharge, la réduction n'affecte que les paires disulfures et le molybdène placé en site octaédrique  $[\text{MoO}_6]$ . L'oxydation,

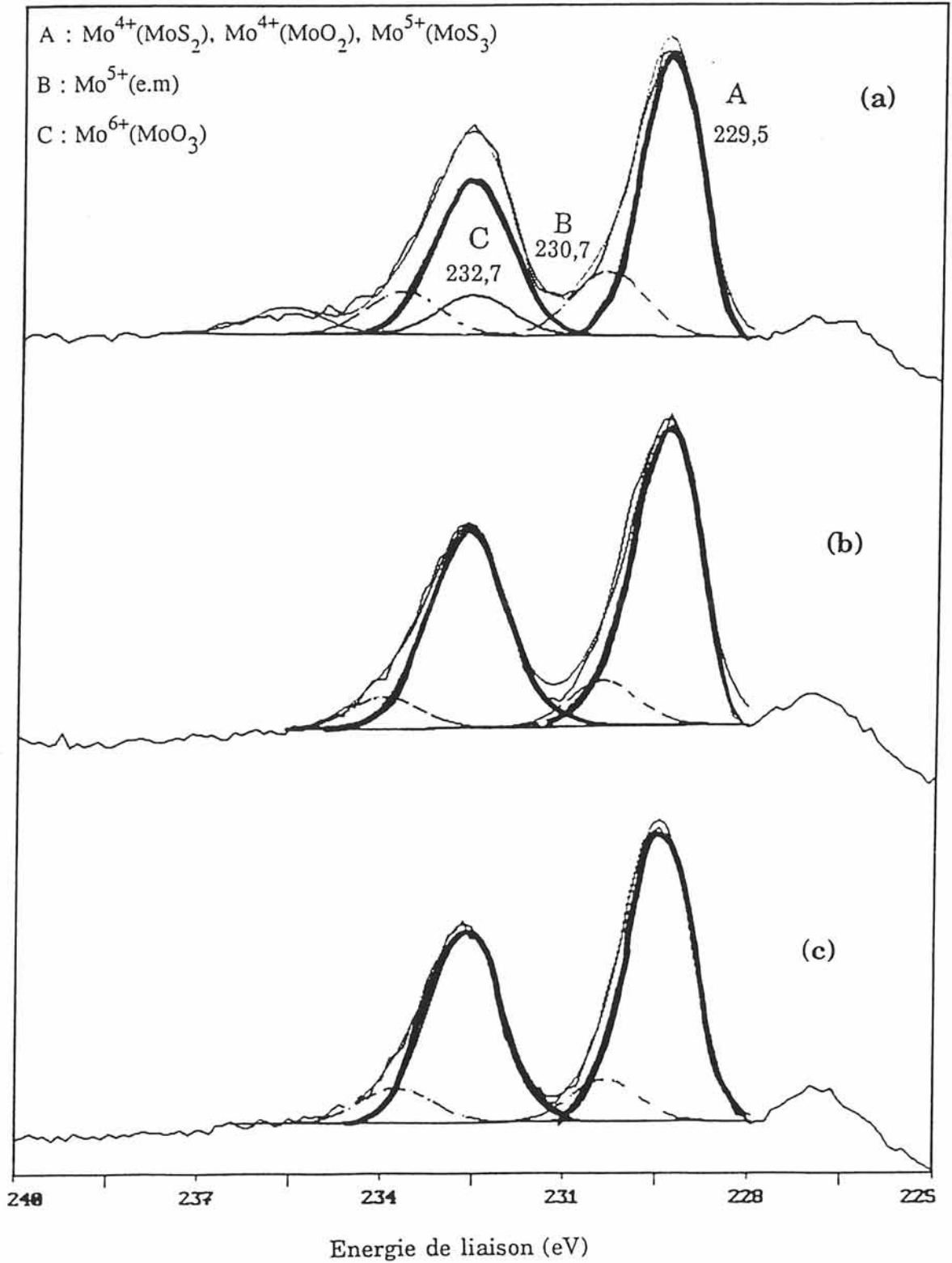


figure III-20 : évolution du pic  $\text{Mo}_{3d}$  dans  $\text{Li}_x \text{MoO}_{0,6} \text{S}_{2,0}$  :

(a) avant intercalation ( $x=0$ )

(b) après la première décharge ( $x=2,3$ )

(c) après la première charge ( $x=1,2$ )

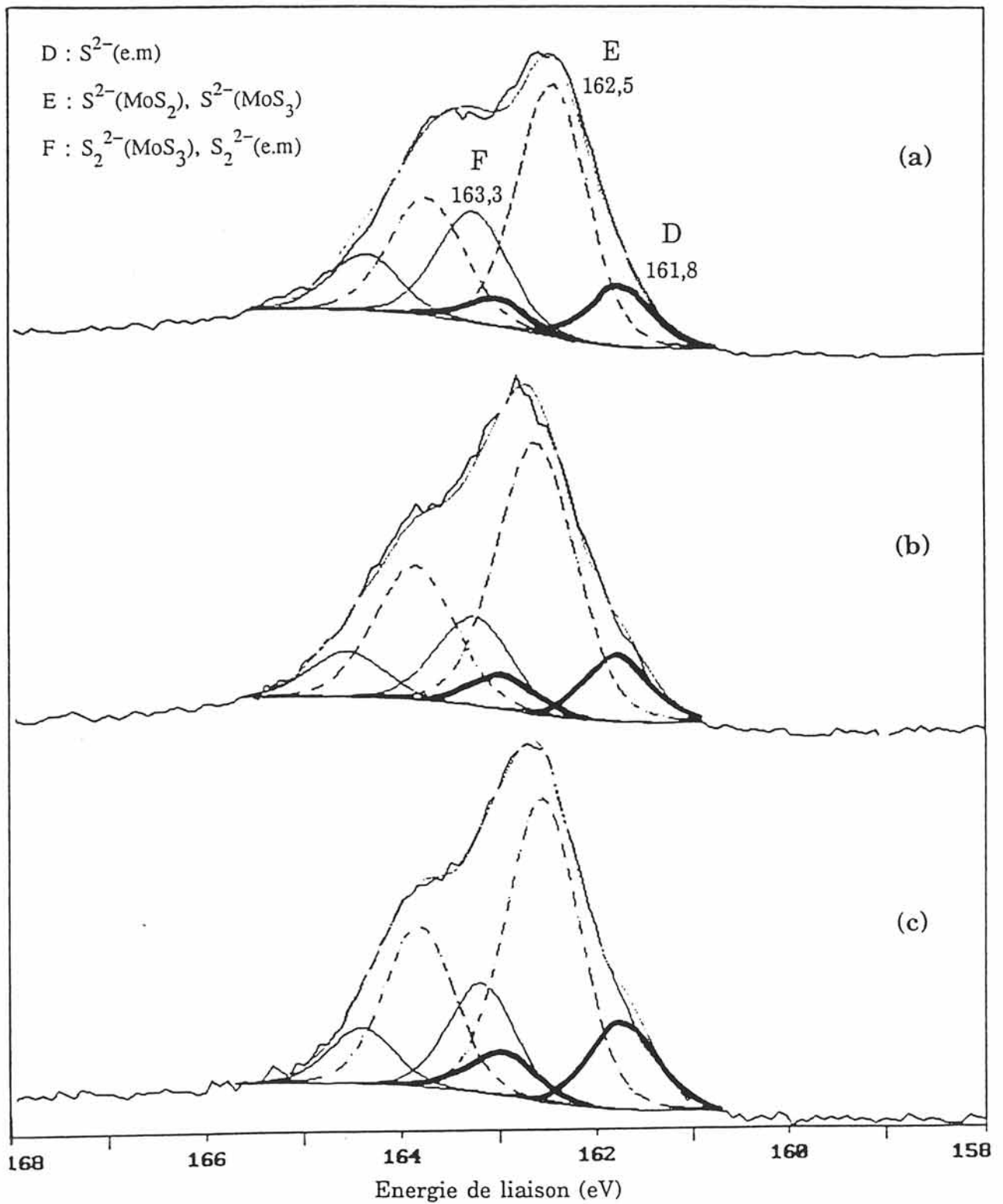


figure III-21 : évolution du pic  $Mo_{3d}$  dans  $Li_x MoO_{0,6}S_{2,0}$  :

(a) avant intercalation ( $x=0$ )

(b) après la première décharge ( $x=2,3$ )

(c) après la première charge ( $x=1,2$ )

quant à elle, ne semble toucher aucune des espèces mises en évidence, ce qui met en doute la réalité de cette première charge. Ce résultat, obtenu à plusieurs reprises, est en totale contradiction avec les valeurs de  $x$  (taux de lithium intercalé) calculées à partir de la durée de la décharge ou de la charge et du taux d'intercalation par heure (cf paragraphe I-2). Une explication pourrait être que l'intercalation (et la désintercalation) est très superficielle, sans possibilité d'homogénéisation du matériau lors de la relaxation (le lithium se trouverait piégé à la surface du film mince) ; l'analyse XPS, se faisant après érosion mécanique de la surface, ne "voit" qu'un phénomène d'oxydoréduction pratiquement inexistant au sein du film mince.

### III-5-7-2-Film de composition $\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,9}$

Les figures III-22 et III-23 représentent respectivement les pics  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  obtenus pour un film mince de composition  $\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,9}$  intercalé puis désintercalé. Le tableau III-12 et la figure III-24 donnent les variations des intensités relatives des pics après chacune de ces opérations.

#### \* pic $\text{Mo}_{3d_{5/2-3/2}}$

L'intercalation (première décharge) du lithium a un effet considérable sur les différentes espèces chimiques présentes dans le film mince. Tout comme dans le cas précédent, on observe une réduction importante de l'espèce  $\text{Mo}^{6+}(\text{MoO}_3)$  (pic C). Cette réduction importante s'accompagne de la formation d'une nouvelle espèce de charge effective beaucoup "moins positive" que celles déjà présentes (pic G : 228,2-231,6 eV). Sa position énergétique est très semblable à celle du doublet  $\text{Mo}_{3d_{5/2-3/2}}$  du molybdène au degré 0 (228,2-231,5 eV) (Mo métal).

On observe également une faible augmentation de l'intensité des deux autres composantes (pics A et B correspondant respectivement au  $\text{Mo}^{4+}$  et  $\text{Mo}^{5+}$ ). On peut donc supposer que le molybdène +6 se réduit pour donner du molybdène +5 et du molybdène +4 : ces derniers seraient à leur tour réduits pour donner du molybdène 0. Il est important de noter que l'intercalation du lithium dans  $\text{MoO}_3$  polycristallin entraîne la réduction partielle de  $\text{Mo}^{6+}$  et l'apparition de composantes

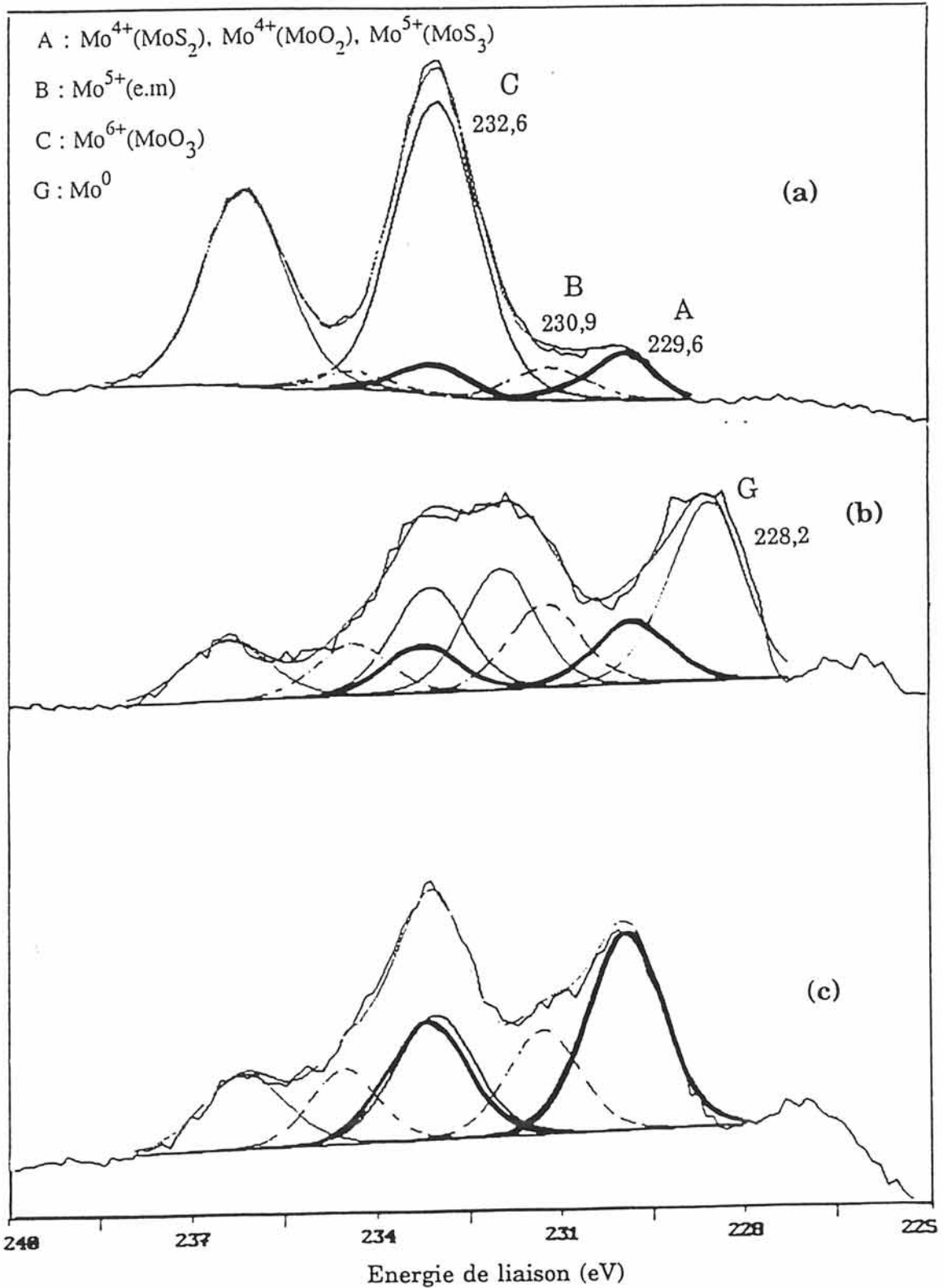


figure III-22 : évolution du pic  $\text{Mo}_{3d}$  dans  $\text{Li}_x \text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,9}$  :

(a) avant intercalation ( $x=0$ )

(b) après la première décharge ( $x=2,9$ )

(c) après la première charge ( $x=1,0$ )

$\text{Mo}3d_{5/2-3/2}$  différentes de celles observées dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$ . Les processus d'oxydoréduction ne sont donc pas de la même nature dans ces composés.

Lors de la première charge, le molybdène au degré 0 disparaît totalement pour donner du molybdène +4 et +5. On constate également qu'une petite partie du molybdène est réoxydée en molybdène +6 (pic C).

\* pic  $\text{S}2p_{3/2-1/2}$

On observe une modification importante du spectre du pic 2p du soufre après l'intercalation du lithium (première décharge) provoquée par l'augmentation considérable de l'espèce  $\text{S}^{2-}(\text{e.m})$  (pic D) au détriment des paires disulfures  $\text{S}_2^{2-}$  (pic F), de  $\text{S}^{2-}(\text{MoS}_2)$  et  $\text{S}^{2-}(\text{MoS}_3)$  (pic E) mais également par l'apparition d'une nouvelle composante de charge réelle plus négative que celle des espèces déjà existantes (pic H : 160,9-162,2 eV). Sa position est très voisine de celle du doublet relatif au soufre  $\text{S}^{2-}$  dans  $\text{Li}_2\text{S}$  (160,7-161,9 eV).

Pour compléter cette étude, des couches minces de même composition ont été partiellement intercalées ( $x=0,5$ ). La figure III-25 représente les pics  $\text{Mo}3d$  et  $\text{S}2p$  observés pour un échantillon obtenu lorsque la décharge a été interrompue à un potentiel de 2,3 V pour un taux de lithium intercalé de 0,5. Les spectres sont quasiment identiques à ceux réalisés en fin de charge et donc en absence des deux espèces fortement réduites ( $\text{Mo}^0$ ) et  $\text{S}^{2-}(\text{Li}_2\text{S})$ . La quantité de molybdène +6 varie peu entre cette étape et la fin de la décharge. La première étape concerne donc tout à fait logiquement le molybdène +6 qui est réduit en  $\text{Mo}^{5+}(\text{e.m})$ ,  $\text{Mo}^{5+}(\text{MoS}_3)$ ,  $\text{Mo}^{4+}(\text{MoS}_2)$  et  $\text{Mo}^{4+}(\text{MoO}_2)$  (qui sont à leur tour réduits partiellement en  $\text{Mo}^0$  quand l'intercalation continue).

Parallèlement, pour le soufre, la première étape entraîne préférentiellement la réduction des paires disulfures en soufre  $\text{S}^{2-}(\text{MoS}_2)$  et  $\text{S}^{2-}(\text{MoS}_3)$  uniquement : cette dernière espèce est réduite à son tour en même temps que les paires  $\text{S}_2^{2-}$  pour former une espèce de soufre de charge réelle plus négative,  $\text{S}^{2-}$  comme dans  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $\text{S}^{2-}(\text{Li}_2\text{S})$ ) et l'espèce  $\text{S}^{2-}(\text{e.m})$ , quand l'intercalation continue.

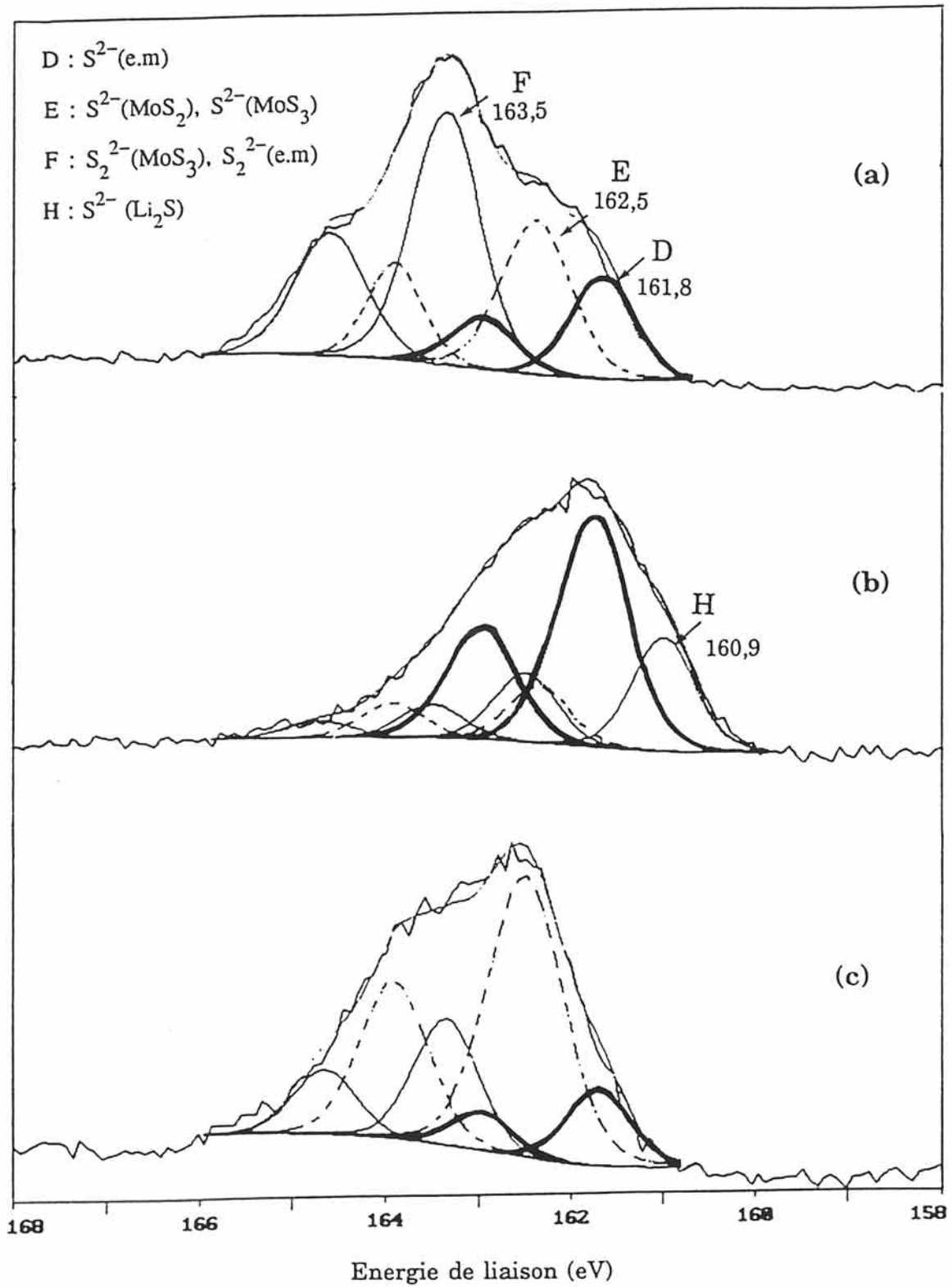


figure III-23 : évolution du pic  $S_{2p}$  dans  $Li_x MoO_{1,6}S_{1,9}$  :

(a) avant intercalation ( $x=0$ )

(b) après la première décharge ( $x=2,9$ )

(c) après la première charge ( $x=1,0$ )



	espèce chimique	avant la décharge (x=0)	en cours de décharge (x=0,5)	en fin de décharge (x=2,9)	en fin de charge (x=1)
A	Mo <sup>4+</sup> (MoS <sub>2</sub> ) Mo <sup>5+</sup> (MoS <sub>3</sub> ) Mo <sup>4+</sup> (MoO <sub>2</sub> )	11	43	16	46
B	Mo <sup>5+</sup> (e.m)	8	26	19	24
C	Mo <sup>6+</sup> (MoO <sub>3</sub> )	81	31	24	30
G	Mo <sup>0</sup>	0	0	41	0
D	S <sup>2-</sup> (e.m)	19	18	55	14
E	S <sup>2-</sup> (MoS <sub>2</sub> ) S <sup>2-</sup> (MoS <sub>3</sub> )	31	57	14	63
F	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (MoS <sub>3</sub> ) S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (e.m)	50	25	7	23
H	S <sup>2-</sup> (Li <sub>2</sub> S)	0	0	24	0

TABLEAU III-12 : évolution de l'intensité relative (%) des pics au cours d'un cyclage électrochimique

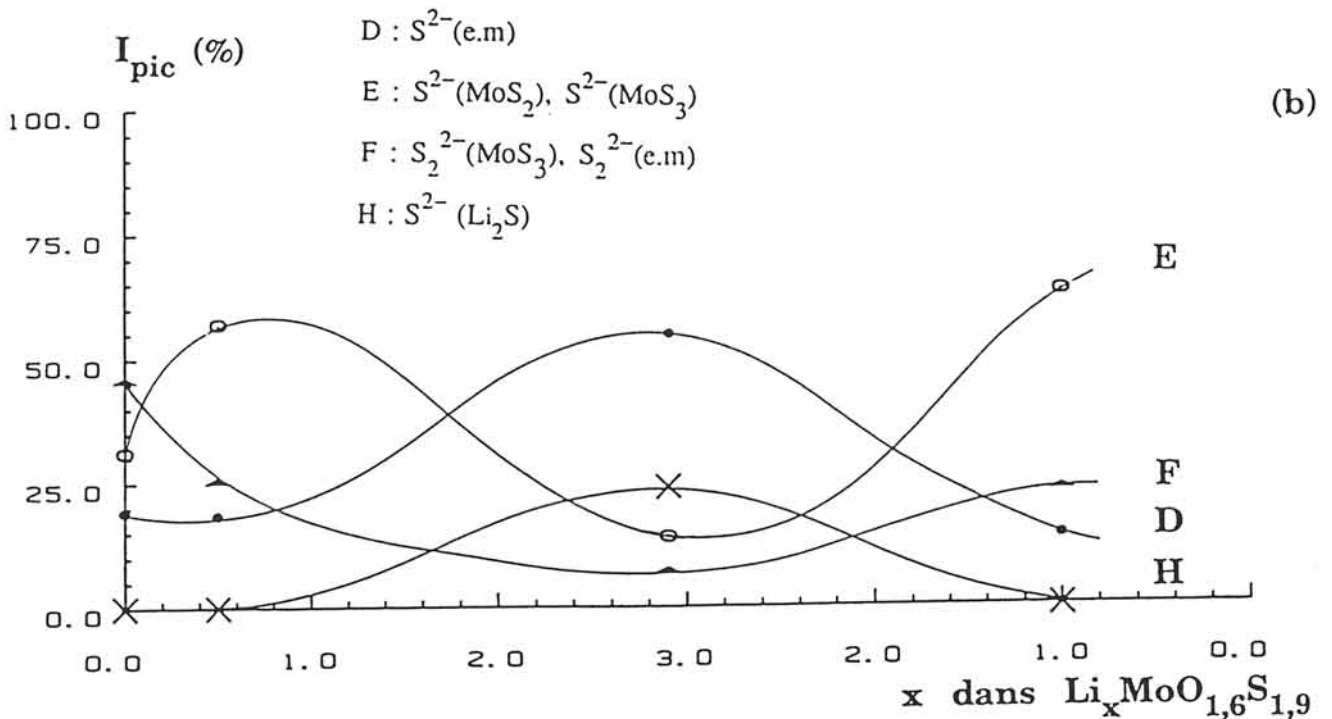
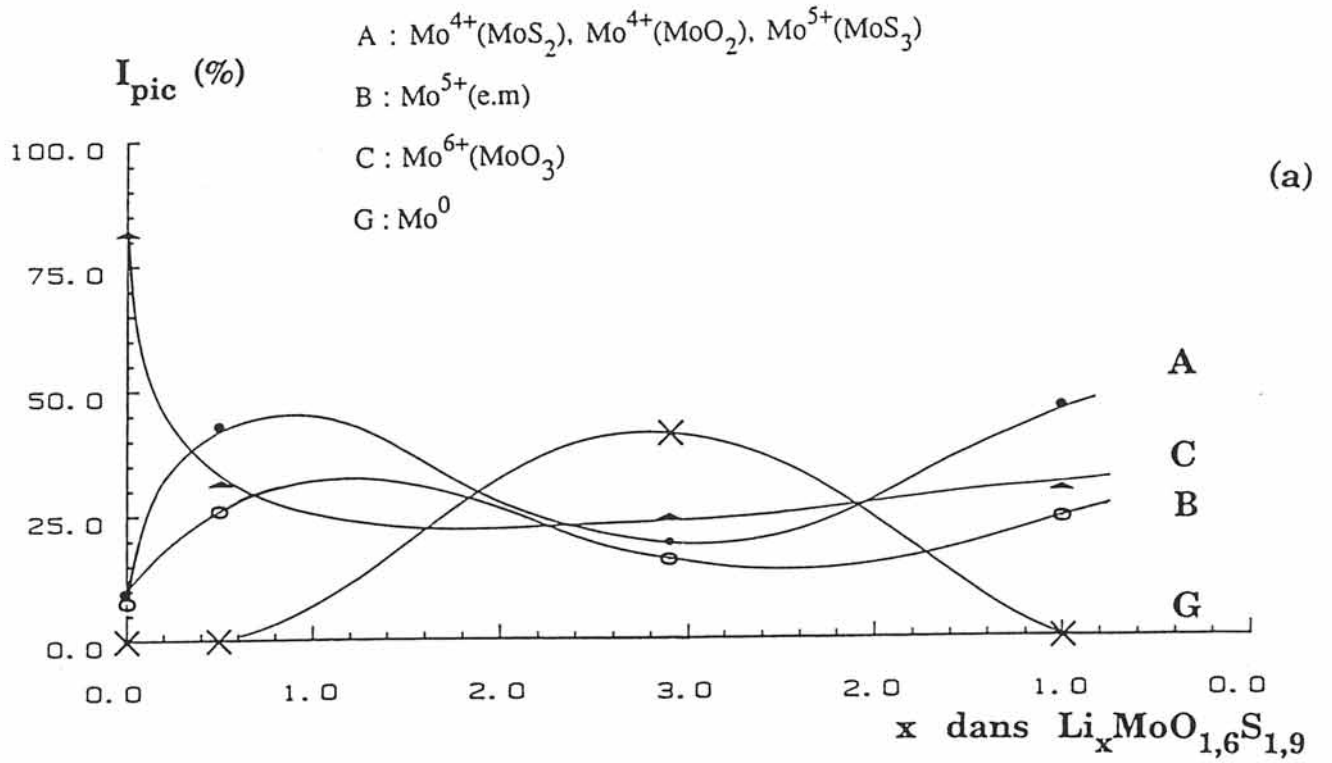


figure III-24 : évolution des intensités relatives des pics (%) en fonction du taux de lithium intercalé,  $x$ , dans  $\text{Li}_x \text{MoO}_{1,6} \text{S}_{1,9}$  :

(a) pic  $\text{Mo}_{3d}$

(b) pic  $\text{S}_{2p}$

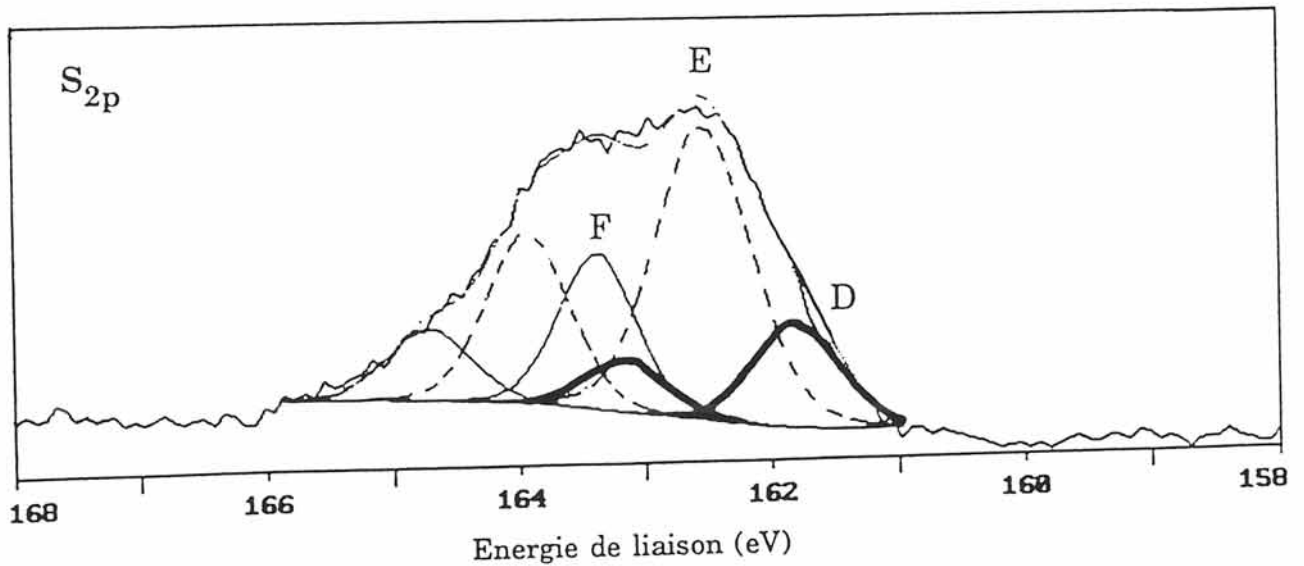
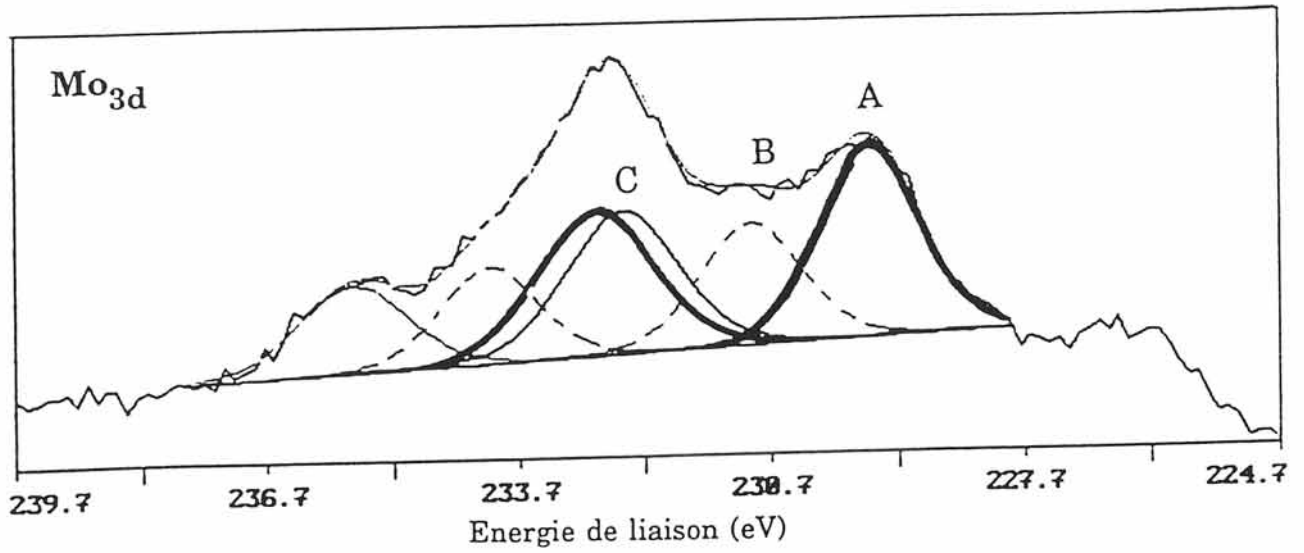


figure III-25 : pics de coeur Mo<sub>3d</sub> et S<sub>2p</sub> d'un film mince de composition  $\text{Li}_x \text{MoO}_{1,6} \text{S}_{1,9}$  en cours d'intercalation ( $x=0,5$ )

### III-5-8-Conclusions

L'étude par XPS a permis de mettre en évidence dans les films minces d'oxysulfures de molybdène la présence de plusieurs espèces chimiques avec des degrés d'oxydation et des environnements différents aussi bien pour le molybdène que pour le soufre, mais la proportion relative de chacune des espèces est étroitement liée à la composition chimique du film mince et en particulier à la teneur en oxygène.

Nous avons vu que pour des films très pauvres en oxygène ( $y < 0,5$ ), il existait principalement du soufre sous forme de  $S^{2-}(MoS_2)$  et du molybdène sous forme de  $Mo^{4+}(MoS_2)$  ; il n'est toutefois pas possible d'exclure la présence de faibles quantités de  $Mo^{4+}(MoO_2)$  ainsi que de  $Mo^{5+}(MoS_3)$ ,  $S^{2-}(MoS_3)$  et  $S_2^{2-}(MoS_3)$ . En ce qui concerne les films très riches en oxygène ( $y > 3,0$ ), très pauvres en soufre ( $z < 0,8$ ), il n'a été observé qu'une sorte de molybdène :  $Mo^{6+}(MoO_3)$  (le soufre étant en trop faible quantité pour être décelé).

Dans le domaine de composition intermédiaire, il existe, en plus des espèces observées pour les compositions extrêmes, une espèce mixte pour le molybdène  $Mo^{+5}(e.m)$ , dont l'environnement serait constitué par du soufre et de l'oxygène et caractérisé par la présence de paires disulfures comme celles rencontrées dans  $MoS_3$  : les proportions de ces dernières dépendent de manière importante de la teneur en oxygène dans le film mince de  $MoO_yS_z$ . Elles sont prédominantes dans le cas de films minces riches en oxygène ( $MoO_{1,6}S_{1,6}$ ).

Ces paires disulfures sont les premières concernées par la réduction lors de l'intercalation du lithium, avec le  $Mo^{6+}(MoO_3)$ , aussi bien pour le film riche que pour le film pauvre en oxygène mais, dans ce cas, d'une manière tout à fait superficielle. Les paires  $S_2^{2-}$  forment, à l'issue de la réduction, du  $S^{2-}(e.m)$  et du  $S^{2-}(Li_2S)$  et se réoxydent partiellement lors de la désintercalation.

A l'issue des résultats observés lors de cette étude XPS, il semble possible d'affirmer que les films minces de  $MoO_yS_z$  riches en oxygène auront des propriétés électrochimiques bien meilleures que celles des films pauvres en oxygène. En effet, la présence de ce dernier entraîne la formation de paires disulfures (ceci peut s'expliquer à l'aide d'une réaction formelle d'oxydoréduction très simple :

$2S^{2-} + 1/2O_2(g) \rightarrow S_2^{2-} + O^{2-}$ ) et l'existence de différents degrés d'oxydation. Tous ces éléments font que, lors des réactions d'oxydoréduction, l'élément de transition n'est pas le seul à être touché comme c'est le cas dans la plupart des sulfures et dans tous les oxydes d'élément de transition polycristallins ou amorphes : le soufre joue également un rôle prépondérant dans les phénomènes d'oxydoréduction, ce qui est un élément favorable lors des processus de charge et de décharge.

La présence de  $Mo^0$  et de soufre  $S^{2-}$  ( $Li_2S$ ) est décelée pour un taux de lithium intercalé  $x$  supérieur à 0,5. Le même genre de résultat a été observé pour  $MoS_2$  polycristallin dans lequel, pour  $x > 1$ , on constate la formation de  $Mo$  métallique et de  $Li_2S$  mais, dans ce cas, la réaction est irréversible (19) (cf chapitre IV).

Le passage d'un élément métallique du degré +2 au degré 0 lors de l'intercalation du lithium a déjà été observé par RMN, par R. BREC (20,21), dans le composé  $Li_xNiPS_3$  dans lequel, pour  $x \geq 0,5$ , apparaît une nouvelle espèce :  $Ni^0$ . Le matériau est alors constitué par des microdomaines contenant du  $NiPS_3$  non réduit ( $Ni^{2+}$ ) et quelques microdomaines diamagnétiques contenant du  $Li_2Ni^0PS_3$ . La réaction de réduction peut s'écrire comme suit :  $xLi + Ni^{2+}PS_3 \rightarrow Li_xNi^{2+}_{1-x/2}Ni^0_{x/2}PS_3$ . Il a été envisagé que le  $Ni^0$  se trouvait dans des sites formés par du soufre.

Il serait donc possible de supposer que lors de l'intercalation du lithium dans les films minces de  $MoO_yS_z$  riches en oxygène, il apparaît des clusters formés par du soufre et de l'oxygène dans lesquels vient se placer le molybdène. Seule une étude par EXAFS sur des couches intercalées pourrait confirmer cette hypothèse, ce qui n'a pu être réalisé au cours de ce travail, par manque de temps.

### III-6-CARACTERISATION DES FILMS MINCES DE $MoO_yS_z$ PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Cette étude a été réalisée en collaboration avec C. SOURISSEAU du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de l'Université Bordeaux I.

Pour essayer de confirmer la présence de certains groupements atomiques mis en évidence par XPS dans les films minces de  $MoO_yS_z$ , une étude

été entreprise : les liaisons Mo-O, Mo-S et les groupements polyatomiques tels que les polysulfures ont des fréquences de vibration bien caractéristiques. Afin de déterminer la nature des vibrations, il a été nécessaire, comme lors de l'étude XPS, de réaliser des spectres de référence à partir de MoS<sub>2</sub> et MoS<sub>3</sub> sous forme de poudre (les oxydes de molybdène ne présentant pas de bandes de vibration dans le domaine spectral étudié (proche infrarouge : 650-50 cm<sup>-1</sup>)).

Les mesures ont été effectuées sur un interféromètre NICOLET 20F. Quelques milligrammes de poudre ont été soigneusement mélangés à quelques gouttes de nujol. Le tout est ensuite pressé entre deux faces d'iodure de césium (CsI) polies. Dans le cas des couches minces, celles-ci ont été déposées sur l'une des faces de CsI. L'épaisseur du film est de l'ordre de 6 μm.

### III-6-1-Spectres de référence

#### \* MoS<sub>2</sub> :

Le spectre infrarouge, obtenu pour le 2H-MoS<sub>2</sub> et représenté par la figure III-26a, est caractérisé par deux bandes de vibration (l'une située à 470 cm<sup>-1</sup>, l'autre à 384 cm<sup>-1</sup>), tout à fait conformes à ce qui est rapporté dans la littérature (22).

En effet, dans la structure 2H-MoS<sub>2</sub>, qui appartient au groupe d'espace D<sub>6h</sub> (P6<sub>3</sub>/mmc), sur les dix huit modes de vibration possibles des six atomes de la maille élémentaire, deux modes seulement sont actifs en infrarouge : les modes A<sub>2u</sub> et E<sub>1u</sub>, tous deux impliquant les atomes de molybdène et de soufre (figure III-26b).

#### \* MoS<sub>3</sub> :

Le spectre infrarouge de MoS<sub>3</sub>, représenté par la figure III-27, est caractérisé par cinq bandes intenses situées à 524 cm<sup>-1</sup>, 380 cm<sup>-1</sup>, 335 cm<sup>-1</sup>, 285 cm<sup>-1</sup> et 246 cm<sup>-1</sup> et par trois signaux plus faibles à 465 cm<sup>-1</sup>, 193 cm<sup>-1</sup> et 163 cm<sup>-1</sup>. La bande à 524 cm<sup>-1</sup> a été attribuée aux vibrations de la liaison S-S des paires disulfures S<sub>2</sub><sup>2-</sup> tandis que la bande à 335 cm<sup>-1</sup> a été associée aux vibrations de la liaison Mo-S, les autres signaux n'ayant pas été attribués (12,23,24).

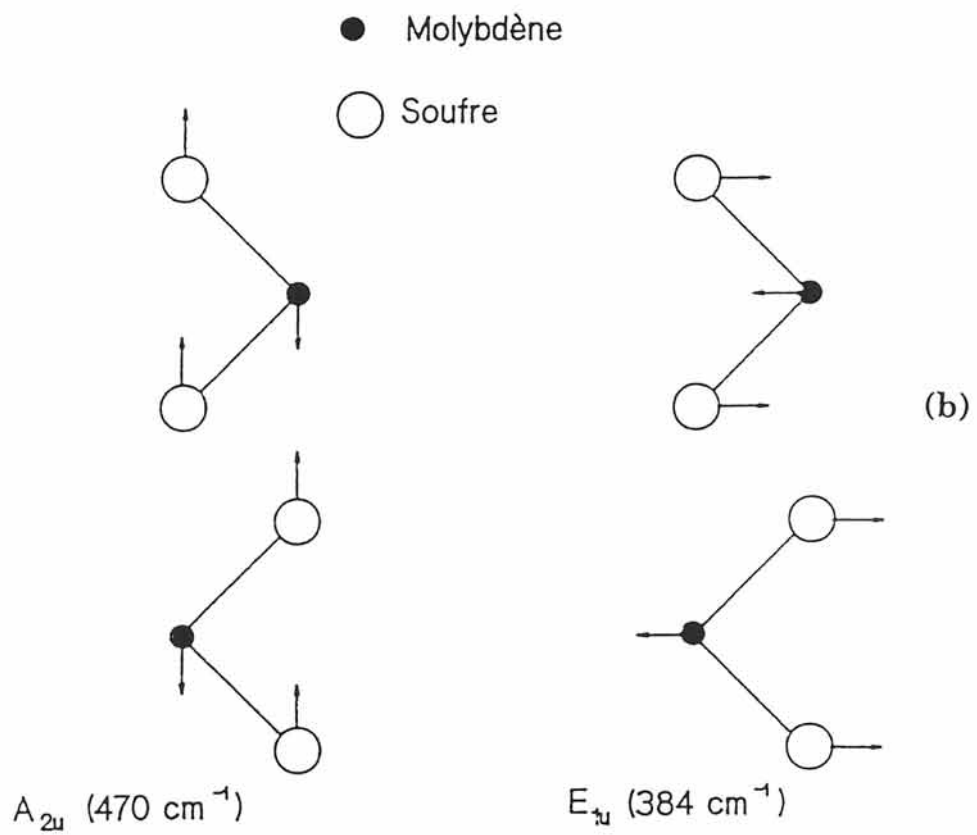
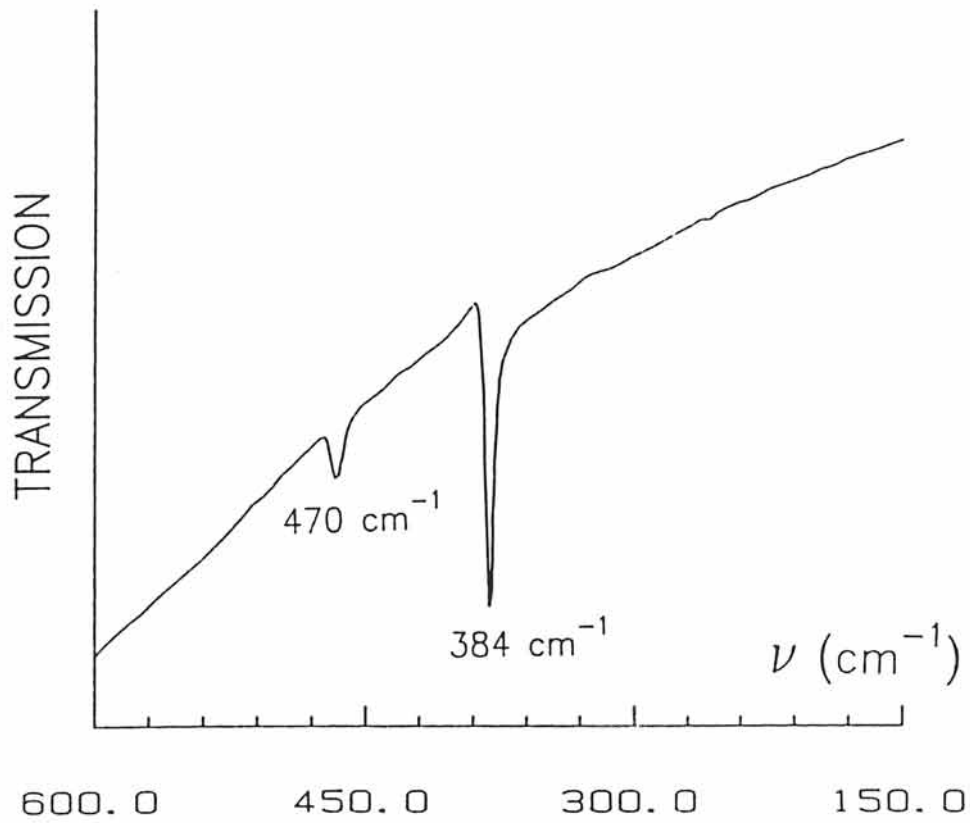


figure III-26 : (a) spectre infrarouge du 2H-MoS<sub>2</sub>

(b) modes de vibration dans le 2H-MoS<sub>2</sub>

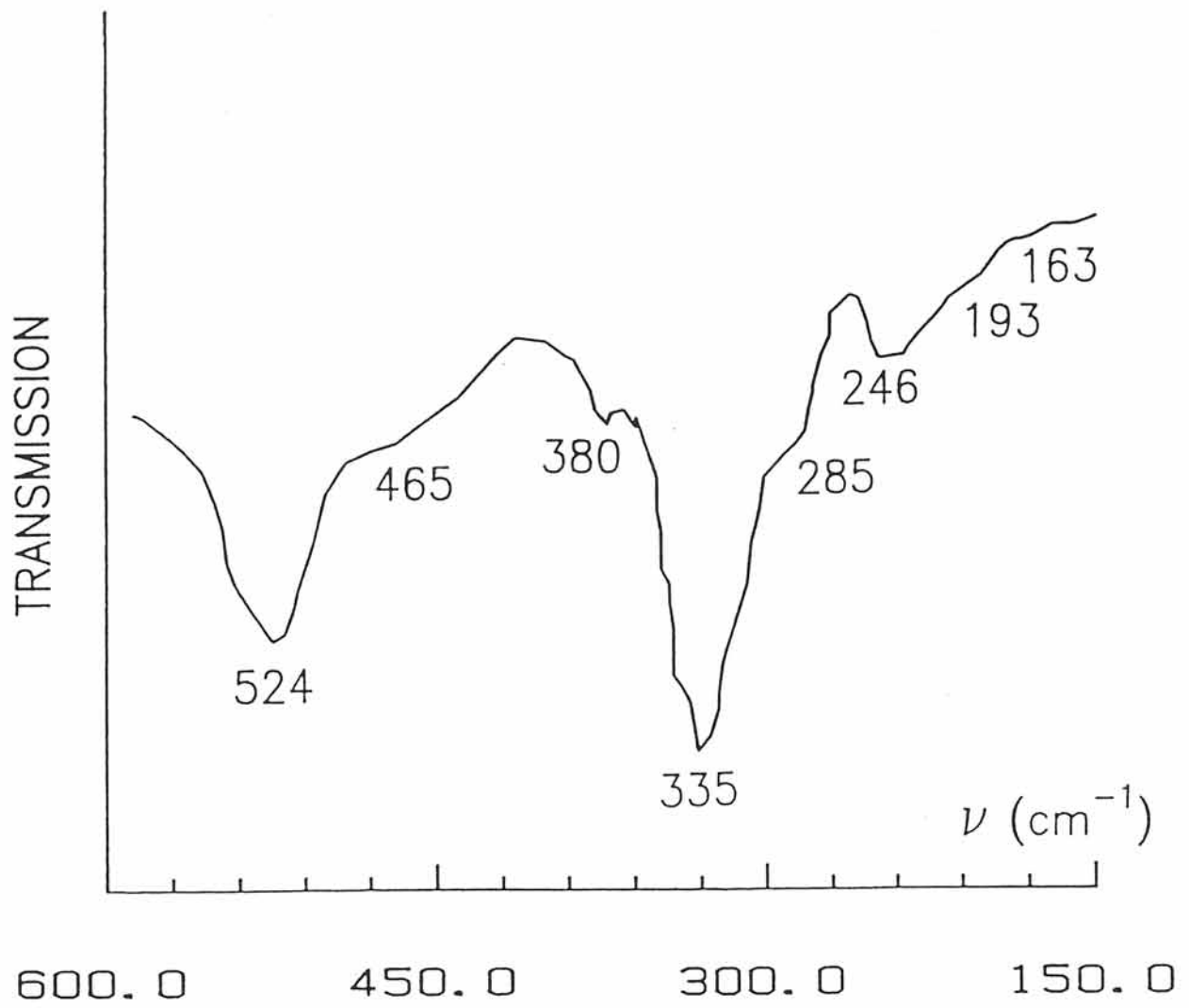


figure III-27 : spectre infrarouge de MoS<sub>3</sub>



### III-6-2-Etude des films d'oxysulfures de molybdène

#### III-6-2-1-Résultats expérimentaux

Une étude a été réalisée sur différents films à teneur croissante en oxygène : les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-28 qui met en évidence quatre bandes de vibration pour deux des trois films (a et b) (à  $527\text{ cm}^{-1}$ ,  $471\text{ cm}^{-1}$ ,  $380\text{ cm}^{-1}$  et  $330\text{ cm}^{-1}$ ) et seulement trois bandes pour le troisième film (c) qui est le plus riche en oxygène où la bande à  $381\text{ cm}^{-1}$  a disparu. Les spectres (a) et (b) semblent être la superposition des spectres de  $\text{MoS}_2$  et de  $\text{MoS}_3$  : en effet, on y retrouve les bandes intenses de  $\text{MoS}_3$  ( $527\text{ cm}^{-1}$  et  $330\text{ cm}^{-1}$ ) et celles de  $\text{MoS}_2$  ( $471\text{ cm}^{-1}$  et  $381\text{ cm}^{-1}$ ).

L'accroissement de la teneur en oxygène semble avoir pour effet de diminuer la bande à  $381\text{ cm}^{-1}$  qui va même jusqu'à disparaître pour de fortes concentrations en oxygène, ce qui n'est pas le cas de la bande à  $471\text{ cm}^{-1}$  qui reste présente quelle que soit la composition du film. En revanche, les bandes caractéristiques de  $\text{MoS}_3$  ont tendance à s'intensifier dans les films riches en oxygène.

#### III-6-2-2-Discussion

Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge sur les films minces d'oxysulfures de molybdène semblent être en bon accord avec ceux observés lors de l'étude XPS qui révélaient, pour des compositions suffisamment riches en oxygène ( $0,5 < y < 2$  et  $1 < z < 2$ ), l'existence de plusieurs types de molybdène dont un semblable à celui présent dans  $\text{MoS}_2$  et un autre, caractérisé par des paires disulfures  $\text{S}_2^{2-}$ . Or, parmi les quatre bandes de vibration observées sur les spectres infrarouge, deux ont été attribuées à des groupements atomiques semblables à ceux rencontrés dans  $\text{MoS}_3$  tandis que les deux autres ont été associées à des vibrations des liaisons Mo-S semblables à celles rencontrées dans  $\text{MoS}_2$ . Pour de fortes concentrations en oxygène, l'une des deux bandes attribuées à la vibration Mo-S dans  $\text{MoS}_2$  ( $= 471\text{ cm}^{-1}$ ) ne disparaît pas mais semble au contraire s'élargir : elle pourrait donc être attribuée à un ensemble de vibrations du molybdène avec les atomes constituant son environnement

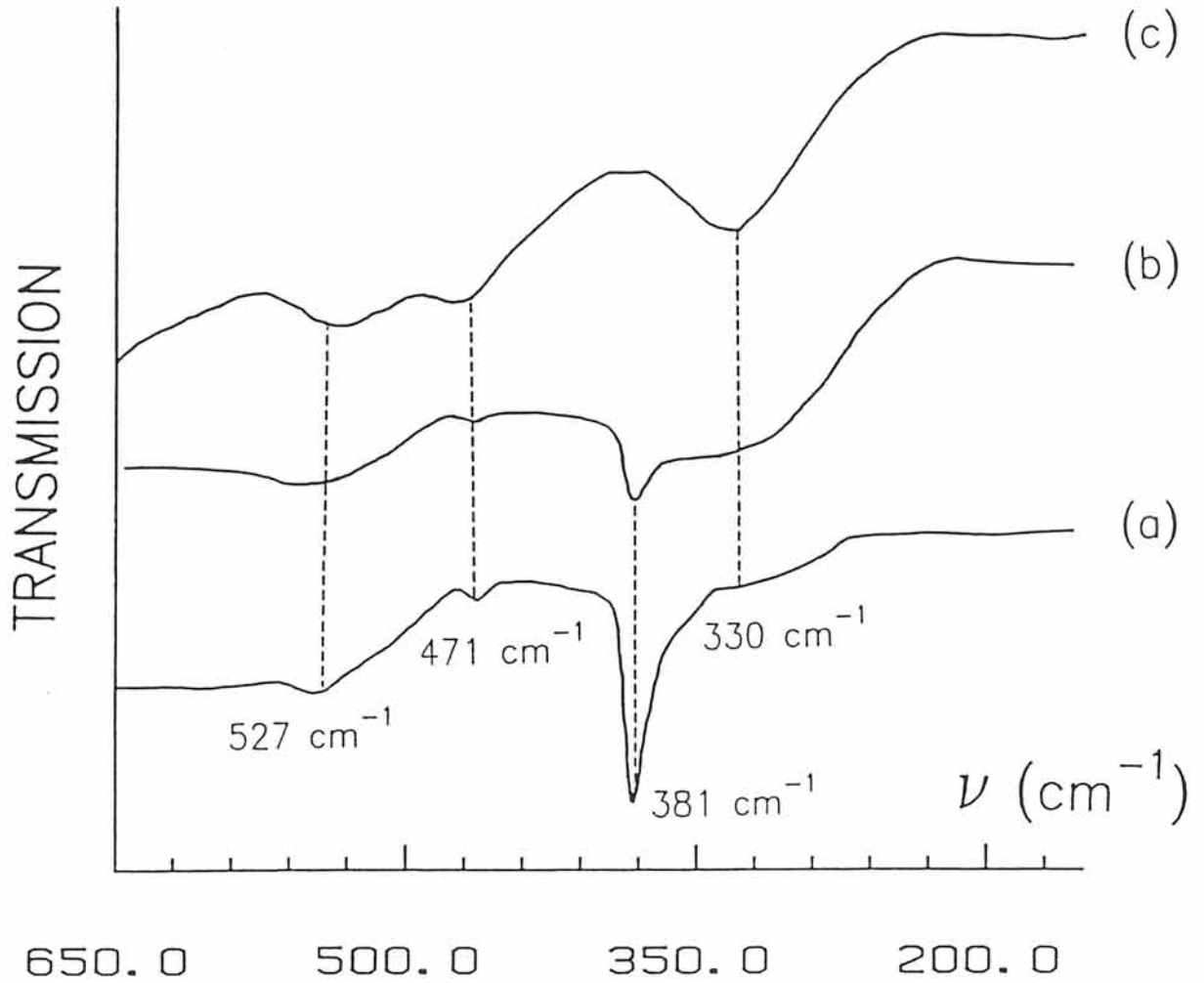


figure III-28 : évolution du spectre infrarouge en fonction de la teneur en oxygène dans les films minces de MoO<sub>y</sub>S<sub>7</sub> :

(a) MoO<sub>0,6</sub>S<sub>2,0</sub>

(b) MoO<sub>0,8</sub>S<sub>1,9</sub>

(c) MoO<sub>1,6</sub>S<sub>1,9</sub>

mixte (oxygène et soufre). De même, on peut envisager que la largeur des bandes est peut-être due au caractère amorphe de ces couches minces et donc à la distribution des fréquences de vibration autour de la valeur normalement trouvée dans le composé cristallisé.

### III-7-PROPRIETES ELECTRIQUES ET OPTIQUES DES FILMS MINCES DE $\text{MoO}_y\text{S}_z$

Les dichalcogénures d'élément de transition du groupe VI (Mo, W) adoptent, sous leur forme cristallisée, des structures dans lesquelles l'élément métallique comporte un environnement trigonal prismatique. Il est nécessaire de rappeler que dans un tel environnement, la levée de dégénérescence des énergies des orbitales 4d du molybdène est représentée par la figure III-29a (25).

Ces dichalcogénures sont caractérisés par un comportement semi-conducteur avec un gap  $E_g$  relativement faible (1 eV environ) entre le niveau plein de la bande de valence,  $d_{z^2}$ , et les niveaux les plus bas de la bande de conduction :  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  (26) (figure III-29b). Les calculs de structure de bandes réalisés par L.F. MATTHEISS (27) sur  $\text{MoS}_2$  sous forme monocristalline laissent apparaître une très forte hybridation entre les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$ .

Les transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie peuvent être observées en utilisant diverses techniques spectroscopiques. Pour les solides, l'émission et l'absorption des rayons X sont les techniques les plus utilisées pour obtenir une information sur les électrons de valence. Une partie de cette information peut également être donnée par la spectroscopie UV-visible.

Il nous a paru intéressant de comparer les caractéristiques électriques et optiques données dans la littérature pour  $\text{MoS}_2$  sous forme monocristalline et polycristalline avec celles obtenues pour les films minces d'oxysulfures de molybdène.

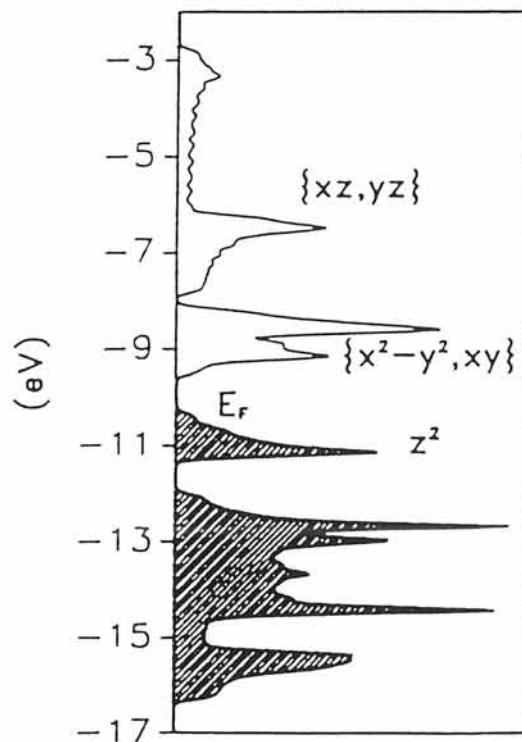
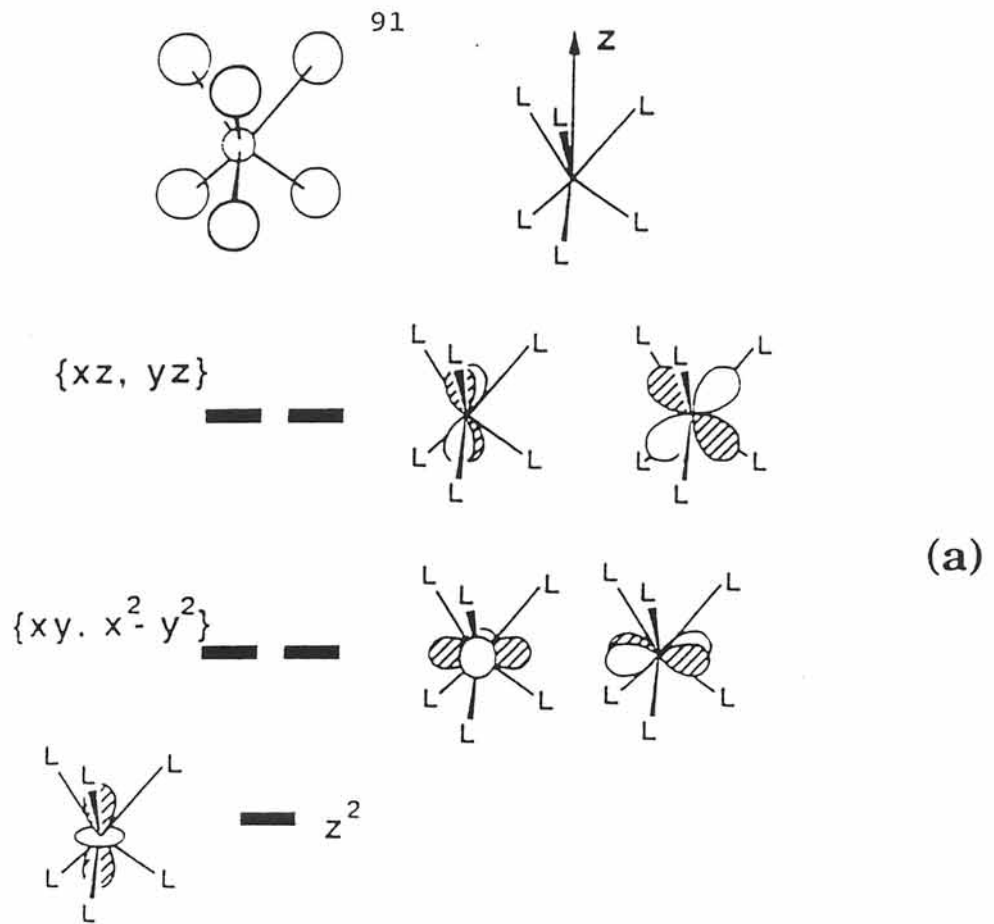


figure III-29 : (a) levée de dégénérescence des énergies des orbitales 4d du molybdène en site trigonal prismatique  
 (b) densité d'états de  $\text{MoS}_2$  (25)

### III-7-1-Propriétés électriques

Des mesures de conductivité électronique ont été réalisées sur des films minces d'oxysulfures de molybdène par la méthode des quatre pointes alignées, technique développée par J. LAPLUME (28), consistant à appliquer un courant  $I$  entre les deux pointes extrêmes et à mesurer la tension  $V$  qui en résulte entre les deux pointes centrales. La valeur de la conductivité électronique  $\sigma$  est donnée par la relation :  $\sigma = KI/V$  où  $K$  est un facteur de forme dépendant des dimensions de l'échantillon (l'écartement des pointes est de 4 mm).

Le film mince, dont l'épaisseur a été déterminée précisément à l'aide d'un profilomètre à stylet, a été déposé sur un substrat isolant (lame de microscope ou silice).

L'évolution du  $\log \sigma$  en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure III-30 pour un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{1,9}$ , pour une pastille de  $\text{MoS}_2$  (poudre CERAC utilisée pour la réalisation de la cible) et pour un monocristal de  $\text{MoS}_2$ . La conductivité de ce dernier a été mesurée perpendiculairement à l'axe  $c$  c'est-à-dire dans le plan des feuillets ce qui explique sa valeur élevée par rapport à celle du  $\text{MoS}_2$  (CERAC) qui est polycristallin.

$\log \sigma$  évolue linéairement avec l'inverse de la température : ce comportement est caractéristique d'un semi-conducteur qui obéit à la loi de Boltzmann :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$$

Il apparaît que les films minces d'oxysulfures de molybdène sont de bien meilleurs conducteurs électroniques que le matériau cible  $\text{MoS}_2$  (CERAC) dont la conductivité électronique, à la température ambiante, est elle-même trente fois plus faible que celle du  $\text{MoS}_2$  monocristallin. Les valeurs de ces conductivités à 298 K et des énergies d'activation pour ces différents composés sont reportées dans le tableau III-13.

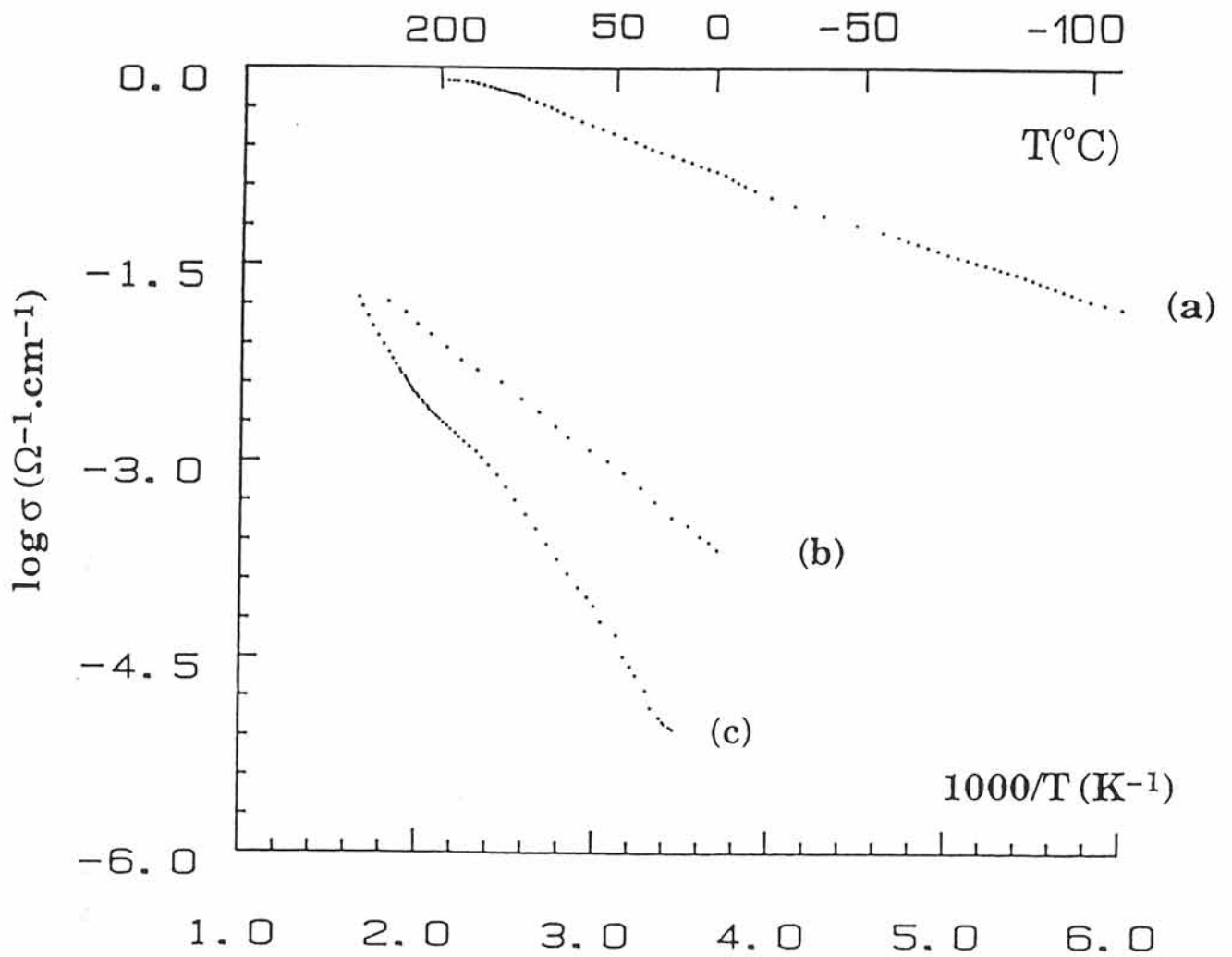


figure III-30 : évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température :

- (a) film mince de composition  $\text{MoO}_{0.5}\text{S}_{1.9}$
- (b) monocristal de  $2\text{H-MoS}_2$
- (c)  $\text{MoS}_2$  polycristallin (CERAC)

composé	$\sigma_{298K} (\Omega^{-1}.cm^{-1})$	$E_a$ (eV)
MoO <sub>0,25</sub> S <sub>1,90</sub>	$1,3.10^{-1}$	0,10
MoS <sub>2</sub> (CERAC)	$1,5.10^{-5}$	0,35
MoS <sub>2</sub> (monocristal) (29)	$5,0.10^{-4}$	0,23

TABLEAU III-13 : valeurs de la conductivité électronique et de l'énergie d'activation (298 K) de quelques sulfures et oxysulfures de molybdène

Des mesures de coefficient thermoélectrique  $\alpha$  par effet Seebeck réalisées à l'aide d'un appareillage mis au point au laboratoire par P. DORDOR (30) nous ont aidé à comprendre l'origine de cette forte différence de conductivité entre les différents matériaux. Il semble en effet que le nombre de porteurs dans la couche mince soit nettement plus élevé que dans MoS<sub>2</sub> cristallisé. A la température ambiante, le coefficient  $\alpha$  est de  $500 \mu V.K^{-1}$  pour MoS<sub>2</sub> polycristallin (dans le cas d'un monocristal, il est de  $600 \mu V.K^{-1}$  : ce n'est donc pas le nombre de porteurs qui est responsable de la différence de conductivité entre ces deux matériaux) alors qu'il est presque nul dans le cas des films minces et ne dépend pas de la température.

Le coefficient  $\alpha$  est directement lié au nombre de porteurs,  $n$ , par la formule de HEIKES, dans le cas où il est indépendant de la température :

$$\alpha = (k/e)\ln [(1-c)/c]$$

avec  $c = n/N$  où  $N$  est le nombre de sites disponibles,  $e$  est la charge des porteurs et  $k$  est la constante de BOLTZMANN.

La valeur de  $\alpha$ , faible et toujours positive, montre que la bande de valence est un peu plus qu'à demi remplie du fait de la présence non négligeable de Mo<sup>5+</sup> (d<sup>1</sup>) et de Mo<sup>6+</sup> (d<sup>0</sup>) (Mo<sup>4+</sup> (d<sup>2</sup>) en faible proportion mais présent) ce qui impose une conduction par trous. Dans le cas de films très riches en oxygène, le coefficient n'a pas pu être mesuré car le matériau est trop isolant.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction dans les films minces de MoO<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, il nous a paru intéressant d'étudier comment évoluait la

conductivité électronique à basse température.

**\* Quelques rappels théoriques (31) :**

Dans un matériau désorganisé, les états électroniques peuvent être décrits par des fonctions d'onde localisées dans l'espace. P.W. ANDERSON a modélisé ce type de matériau en traitant le problème dans un potentiel aléatoire. Celui-ci est constitué d'un ensemble de puits carrés de profondeur différente, centrés aux points géométriques d'un réseau (figures III-31a et III-31b). Leur profondeur varie aléatoirement autour d'une valeur moyenne  $V_0$  avec une largeur de distribution  $\Delta V$  (la généralité de ce traitement vient de ce que l'on ne précise pas la nature du désordre aussi bien chimique que géométrique). Les deux résultats les plus importants de la théorie d'ANDERSON sont les suivants :

- dès que  $\Delta V$  n'est pas nulle, il apparaît des *états localisés*. La **localisation** dite d'ANDERSON tend à diminuer la conductivité électronique à basse température par diminution du nombre de porteurs

- lorsque  $\Delta V$  devient supérieure ou égale à une valeur critique  $V_c$ , *tous les états deviennent localisés*. La transformation correspondante (métal ---> isolant) s'appelle *transition d'ANDERSON*.

Il semble intéressant de s'interroger sur l'incidence de la localisation sur la conduction : il a été mentionné que la localisation donnait lieu à une transition métal-isolant. Ceci est vrai à basse température, mais ces "isolants" à localisation forte présentent généralement une conduction qui, nulle à  $T=0$ , croît avec la température. Il est donc nécessaire de connaître quel est le mécanisme de saut (ou hopping) permettant à l'électron de passer d'un état localisé à un autre.

Soient deux sites de localisation (1) et (2), distants de  $r$ , caractérisés par deux états liés et deux niveaux  $E_1$  et  $E_2$  séparés par une barrière de potentiel  $\Delta E$  (figure III-31c). Un électron se trouvant initialement en (1) peut passer en (2) par effet tunnel, avec une probabilité proportionnelle à :

$$s = \exp(-\Delta E/kT) \cdot \exp(-r/R)$$

où le premier terme représente la probabilité pour que l'agitation thermique modifie



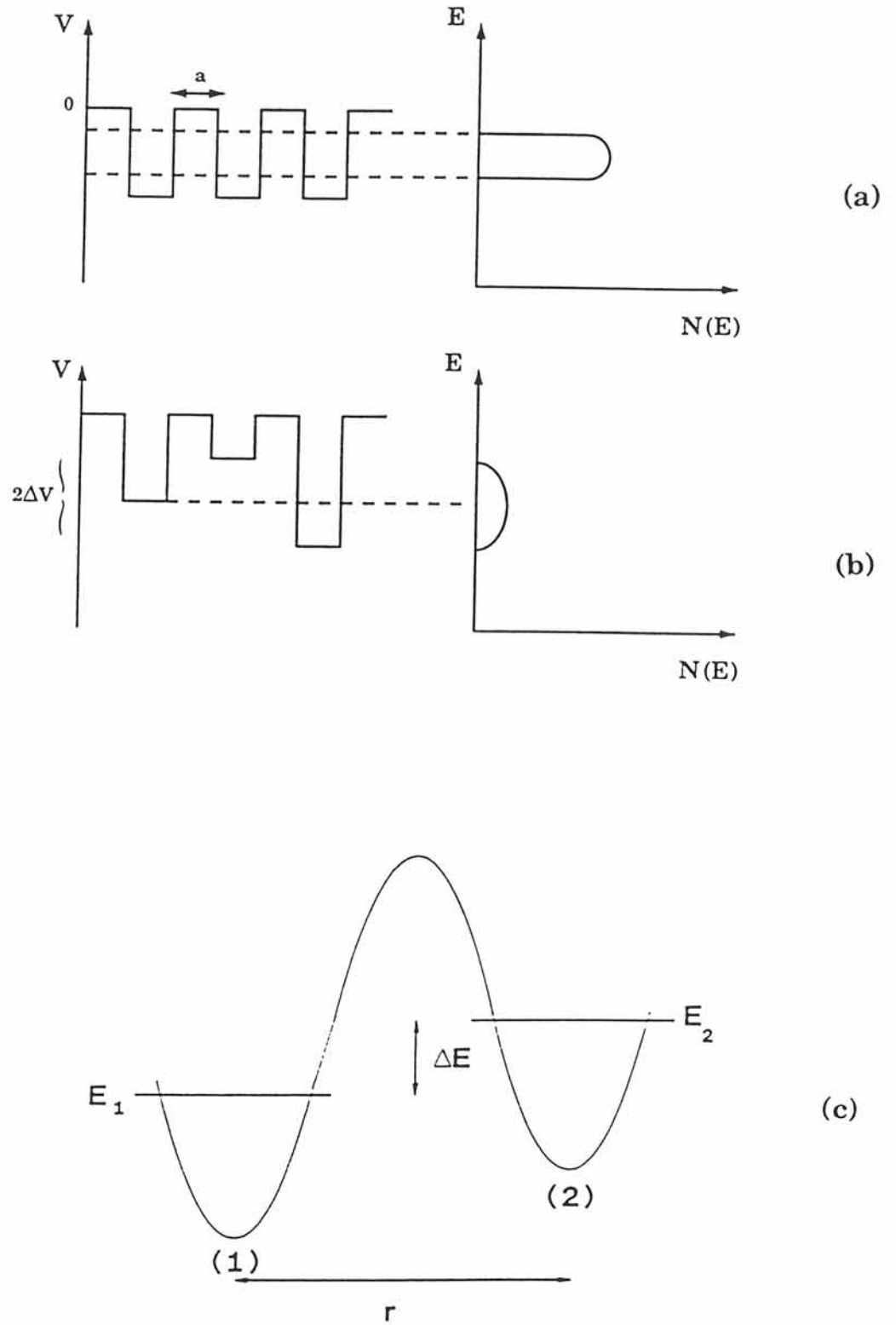


figure III-31 : potentiel périodique d'un réseau cristallin (a) et potentiel aléatoire d'ANDERSON (b)

(c) saut d'un porteur d'un état localisé à un autre

l'environnement de l'un des deux sites ou des deux et égalise les deux niveaux : c'est en effet la condition nécessaire pour que l'électron passe de (1) en (2) par effet tunnel. Le deuxième terme est la probabilité que le saut tunnel se produise ( $R$  dépend de la forme et notamment de la hauteur du potentiel à franchir).

A haute température, le premier terme est élevé autorisant toujours des sauts entre premiers voisins, quel que soit  $\Delta E$ . La conductivité, proportionnelle à  $s$ , varie donc avec la température en  $\exp(-\Delta E/kT)$ .

A basse température, l'électron va avoir intérêt à sauter dans un site d'arrivée plus éloigné que son plus proche voisin si l'écart  $\Delta E$  correspondant s'en trouve suffisamment diminué (il privilégie l'énergie à la distance) : en moyenne, cet écart varie comme l'inverse du volume exploré :  $\Delta E = \beta/r^3$  ( $\beta$  est une constante de proportionnalité). En effet,  $\Delta E$  est lié au nombre d'états de FERMÍ entre  $E$  et  $E + \Delta E$  dans la sphère de rayon  $r$  autour du site d'où part l'électron par la relation :

$$n(r, \Delta E) = 4/3 \pi r^3 n(E_F) \Delta E$$

où  $n(E)$  est la densité d'états localisés. Pour être sûr de disposer d'un site d'arrivée avec l'écart  $\Delta E$ , il est nécessaire que  $n(r, E)$  soit égal à 1, d'où :

$$E = (4/3 \pi n(E_F))^{-1/r^3} = \alpha/r^3$$

ce qui revient à écrire :

$$s = \exp(-\alpha/r^3 kT) \cdot \exp(-r/R)$$

La probabilité  $s$  est maximale pour  $r = (3\alpha R/kT)^{1/4}$  ( $ds/dr=0$ ).

La conductivité est proportionnelle à  $s$  et croît donc comme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-(T_0/T)^{1/4})$$

où  $\sigma_0$  et  $T_0$  sont des constantes (cette loi est connue sous le nom de loi de MOTT).

Cette loi est très souvent observée dans les solides mal organisés.

La figure III-32 représente l'évolution de  $\log \sigma$  en fonction de  $T^{-1/4}$  pour différents films minces : celle-ci est linéaire. La théorie d'ANDERSON s'applique donc bien dans le cas des oxysulfures de molybdène amorphes.

En raison de l'influence de la teneur en oxygène dans les films minces sur la nature et l'importance des sites, il a été nécessaire d'envisager deux cas afin de mieux comprendre le comportement électrique des oxysulfures de molybdène.

**\* films riches en oxygène ( $y > 1, z < 2$ )**

Nous avons vu, lors de l'étude XPS, que, dans ce domaine de composition, l'espèce nettement majoritaire est le  $\text{Mo}^{6+}(\text{d}^0)$  ce qui implique que l'orbitale  $\text{d}_{z^2}$  est très peu remplie et que les transitions électroniques seront quasiment nulles. Le matériau sera donc un très mauvais conducteur : la conductivité électronique est de l'ordre de  $1.10^{-5} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à 298 K.

**\* films pauvres en oxygène ( $y < 1, z > 2$ ) :**

Dans ce cas-ci, les espèces majoritaires sont le  $\text{Mo}^{4+}$  et le  $\text{Mo}^{5+}$ , le  $\text{Mo}^{6+}$  étant en très faible quantité. La bande  $\text{d}_{z^2}$  est donc partiellement ou totalement remplie rendant ainsi possibles les transferts électroniques vers les orbitales  $\text{d}_{x^2-y^2}$  et  $\text{d}_{xy}$ . Le matériau aura un comportement semi-conducteur : sa conductivité électronique est comprise entre  $1.10^{-1}$  et  $5.10^{-1} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à 298 K.

Les résultats obtenus sont donc tout à fait conformes à ce que l'on pouvait attendre pour les couches minces amorphes étudiées. La conductivité électronique, critère important pour une application de ces matériaux comme électrode positive dans des microgénérateurs, s'explique très bien par l'utilisation de considérations simples.

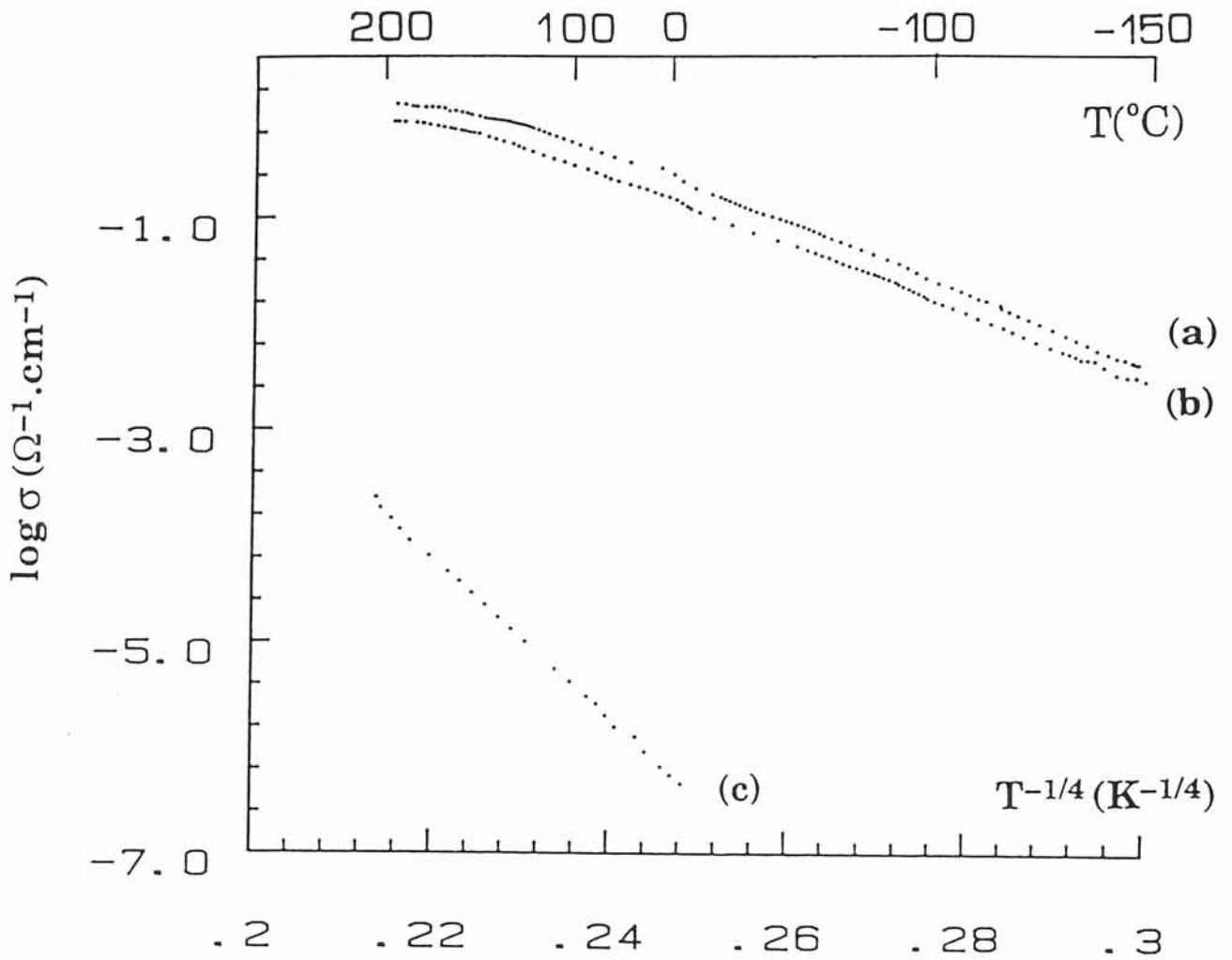


figure III-32 : évolution de la conductivité en fonction de  $T^{-1/4}$

(a) MoO<sub>0,3</sub>S<sub>2,1</sub>

(b) MoO<sub>0,5</sub>S<sub>2,1</sub>

(c) MoO<sub>1,5</sub>S<sub>1,9</sub>

### III-7-2-Propriétés optiques

Certaines transitions électroniques se produisant dans un matériau peuvent être mises en évidence par des mesures d'absorption ou transmission optique dans le domaine de l'UV-visible. Celles-ci permettent de déterminer le seuil d'absorption optique qui lui-même permet de calculer la valeur du gap optique.

Les mesures, effectuées sur un spectrophotomètre CARY 2415 (VARIAN), ont été réalisées à la température ambiante, dans le domaine spectral 190-1500 nm. Les couches minces d'oxysulfures de molybdène ont été déposées sur un monocristal de  $\text{CaF}_2$  (celui-ci a un coefficient d'absorption très faible voire nul dans le domaine spectral étudié) ; leur épaisseur est de l'ordre de 60 nm.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est calculé à partir de la relation :

$$T = [(1-R)^2 \exp(-\alpha d)] / [1 - R^2 \exp(-2\alpha d)] = I_T / I_0$$

où: T est le coefficient de transmission

R est le coefficient de réflexion  $R = (n-1)^2 / (n+1)^2$

(n est l'indice de réfraction)

d est l'épaisseur de la couche

Le terme  $\alpha d$  étant plus grand que 1 dans le cas des films minces, le second terme du dénominateur peut être négligé. Cela revient à écrire :

$$T \approx (1-R)^2 \exp(-\alpha d)$$

Les mesures ayant été faites sur deux échantillons différents d'épaisseur  $d_1$  et  $d_2$ , cela nous a permis de déterminer aisément la valeur de  $\alpha$  :

$$\alpha = 1 / (d_2 - d_1) \cdot \ln(T_1 / T_2)$$

La relation entre le coefficient d'absorption,  $\alpha$ , et l'énergie photonique,  $h\nu$ , correspondant à différentes transitions, permises et interdites, entre les bandes de

valence et de conduction, est donnée dans le tableau III-14 (32).

Type de transition	structure isotrope	structure bidimensionnelle
directe, permise	$(E - E_g)^{1/2}$	
directe, interdite	$(E - E_g)^{3/2}$	$(E - E_g)$
indirecte, permise	$(E - E_g' \pm E_p)^2$	$(E - E_g' \pm E_p)$
indirecte, interdite	$(E - E_g' \pm E_p)^3$	$(E - E_g' \pm E_p)^2$

$E_g$  = gap d'énergie direct

$E_g'$  = gap d'énergie indirect

$E_p$  = énergie du phonon (émis ou absorbé)

**TABLEAU III-14** : dépendance du coefficient d'absorption  $\alpha$   
en fonction de l'énergie photonique ( $h\nu$ )  
pour chaque type de transition

La structure bidimensionnelle de  $\text{MoS}_2$  est caractérisée par un gap d'énergie direct  $E_g$  de 1,6 eV et un gap indirect de  $E_g'$  de 1,1 eV (figure III-33) (25). Le coefficient  $\alpha$  est proportionnel à  $(E - E_g' \pm E_p)^n$  (avec  $n = 1$  ou  $2$ ) dans le cas des transitions indirectes. En extrapolant les courbes  $\alpha^{1/n} = f(h\nu)$  ( $1 < n < 2$ ), il a été trouvé que le gap d'énergie indirect était compris entre 1,13 eV ( $n=2$ ) et 1,23 eV ( $n=1$ ).

La dépendance spectrale du coefficient d'absorption  $\alpha$  pour un film mince d'oxysulfure de molybdène de composition  $\text{MoO}_{0,3}\text{S}_{1,7}$  est représentée par la figure III-34 ( $n=1$ ). L'extrapolation à zéro de la courbe  $\alpha = f(h\nu)$  nous permet d'obtenir la valeur du gap d'énergie indirect (gap intrinsèque) qui est de  $1,05 \pm 0,02$  eV. Cette valeur est un peu plus faible que celle obtenue pour  $\text{MoS}_2$  sous forme monocristalline ( $1,23 \pm 0,01$  eV). Il y aurait un rétrécissement du gap lors du passage de l'état cristallisé à l'état amorphe. En effet, en supposant que les oxysulfures de molybdène possèdent le même type de structure de bandes que  $\text{MoS}_2$ , le schéma des niveaux d'énergie sera caractérisé par un élargissement des bandes d'énergie avec

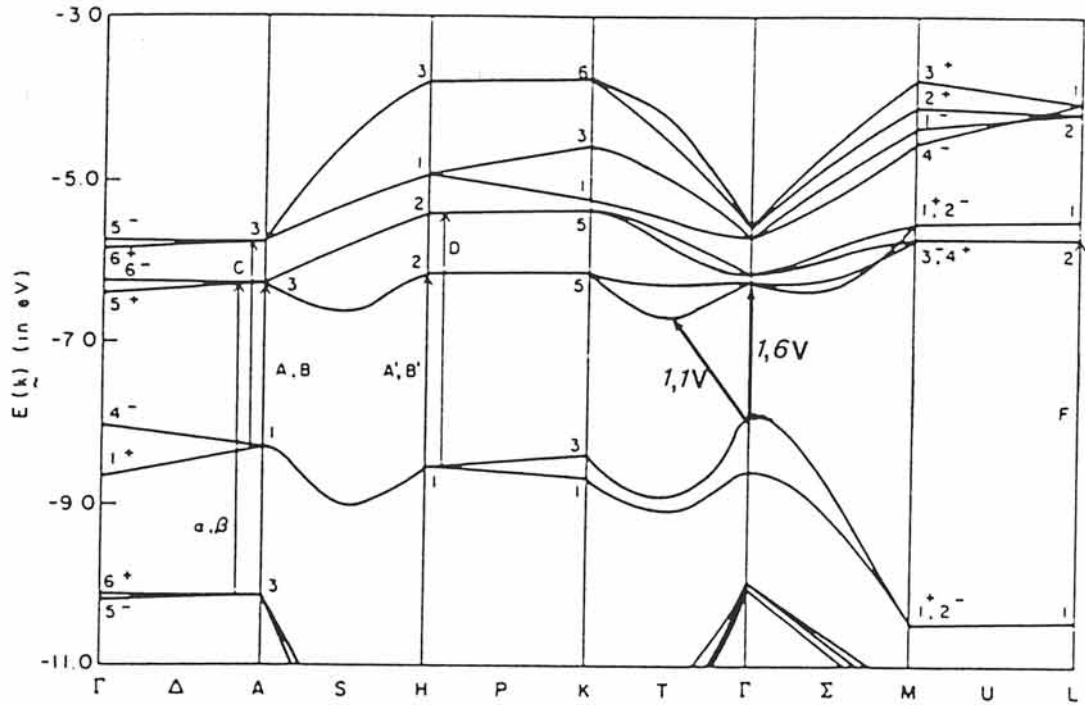


figure III-33 : structure de bandes de MoS<sub>2</sub>

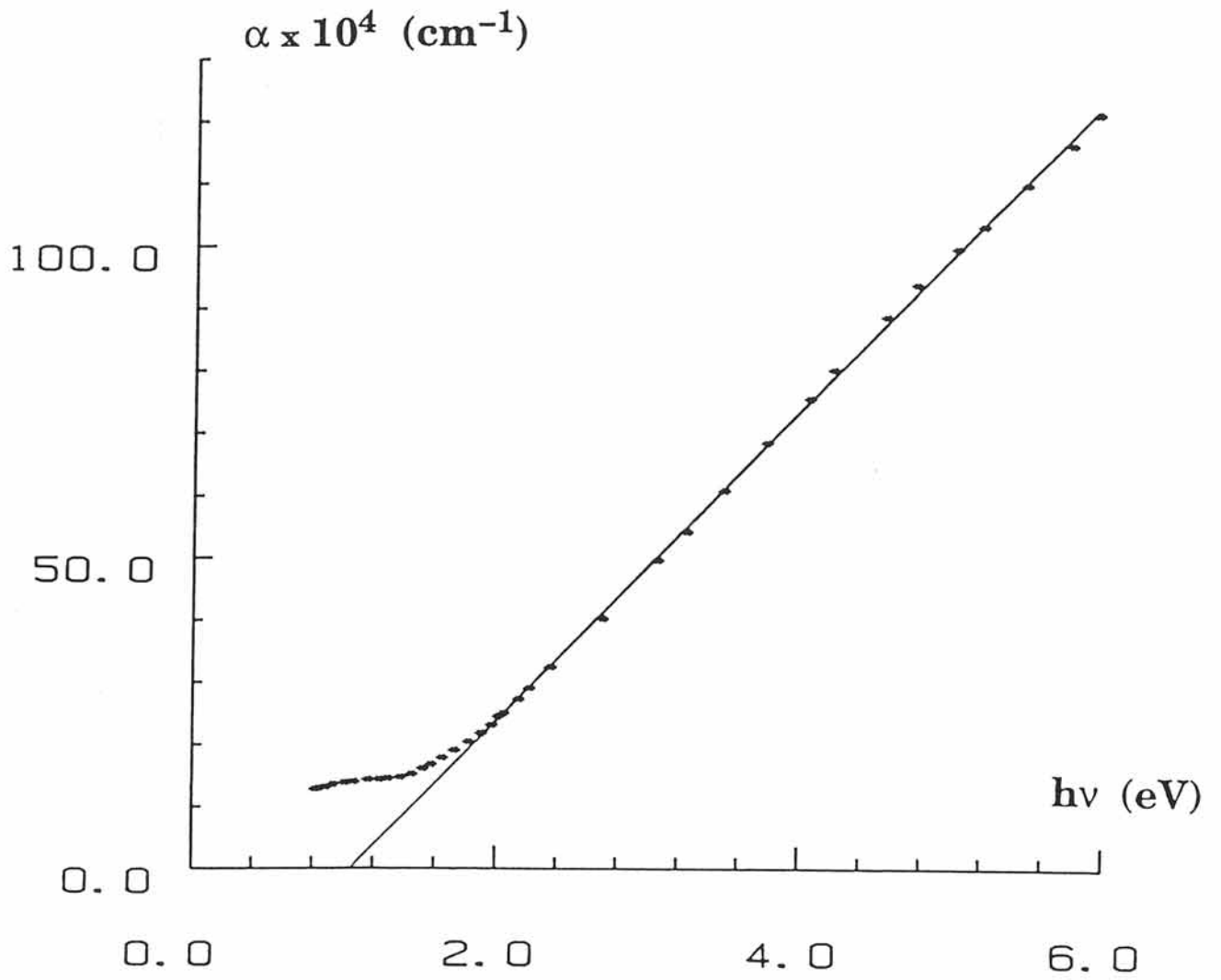


figure III-34 : dépendance spectrale du coefficient d'absorption  $\alpha$  dans un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,3}\text{S}_{1,7}$



éventuellement des queues de bandes dans lesquelles pourront se situer des niveaux localisés entre lesquels se feront les transitions électroniques (33) (figure III-35).

La couche mince de composition  $\text{MoO}_{0,3}\text{S}_{1,7}$  a donc sensiblement le même comportement que le  $\text{MoS}_2$  cristallisé.

### III-8-CARACTERISATION TEXTURALE DES FILMS MINCES D'OXYSULFURES DE MOLYBDENE

Une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur des films minces d'oxysulfures de molybdène d'une épaisseur de  $2\ \mu\text{m}$  environ, déposés sur des lames de tantale suivant les conditions énoncées précédemment. Les diagrammes de diffraction X obtenus sont typiques d'un matériau amorphe ou très mal cristallisé (raies inexistantes ou très larges). Cependant, l'étude par diffraction électronique qui nous donne des informations d'ordre textural et structural a révélé la présence de microdomaines cristallisés désorientés les uns par rapport aux autres : ceux-ci n'ont été observés que pour des films pauvres en oxygène (cf paragraphe III-8-2).

La détermination, après cristallisation, des phases présentes dans un oxysulfure de molybdène pouvait nous permettre de mieux comprendre la nature des domaines ordonnés présents dans un film mince amorphe ou très mal cristallisé. Il nous a donc paru intéressant de cristalliser des couches minces amorphes par des recuits adaptés : celles-ci ont ensuite été caractérisées par diffraction des rayons X et par diffraction électronique.

#### III-8-1-Diffraction des rayons X

Différents recuits rapides ont été réalisés sur des couches minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  de compositions extrêmes ( $0,4 < y < 2,8$  et  $0,6 < z < 2,1$ ) : les échantillons sont amenés très rapidement (entre vingt et trente secondes) à la température souhaitée à laquelle ils sont maintenus environ une minute puis sont refroidis assez rapidement

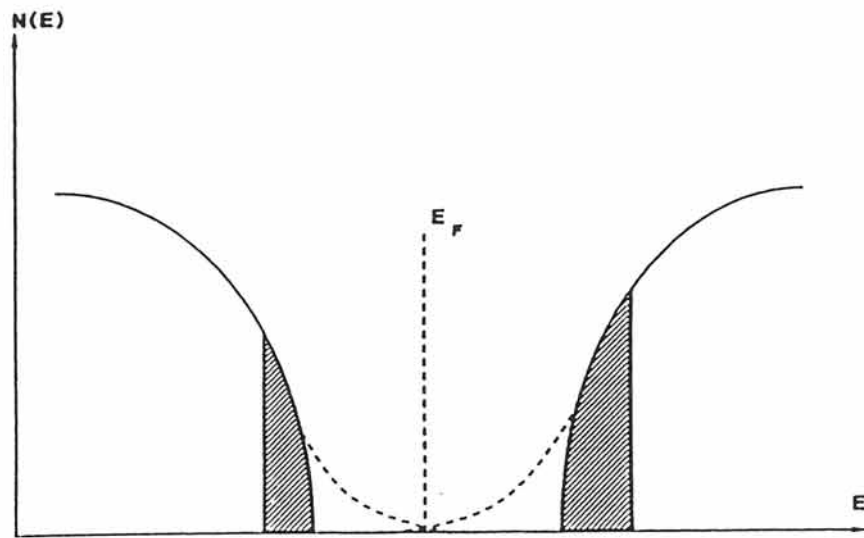


figure III-35 : densité d'états d'un composé désorganisé

jusqu'à la température ambiante. Le chauffage s'effectue à l'aide de six ampoules en quartz, de 1500 W chacune, qui chauffent le tube en silice dans lequel est placé l'échantillon à traiter (la vitesse de chauffe est de l'ordre de  $30 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Tous les recuits ont été réalisés sous flux d'argon ultrapur.

Les diagrammes de diffraction X obtenus après un recuit à 1025 K pour trois films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  de composition différente ( $\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$ ,  $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{2,1}$  et  $\text{MoO}_{2,8}\text{S}_{0,6}$ ) sont donnés par la figure III-36 (a, b, et c). On peut noter, dans les deux premiers cas (diagrammes (a) et (b)), l'apparition de deux raies, (002) et (100), de forte intensité présentes dans le 2H- $\text{MoS}_2$  (diagramme (d)). On constate également, dans le cas des films riches en oxygène, la présence des deux raies intenses de  $\text{MoO}_2$  : (111) et (211) (diagramme (e)). Concernant la présence de  $\text{MoO}_3$ , aucune raie relative à ce dernier n'est observée. Le tableau III-15 rapporte les valeurs de  $d_{hkl}$  obtenues pour les films minces et celles des matériaux cristallisés 2H- $\text{MoS}_2$  et  $\text{MoO}_2$ .

	$d_{002}$	$d_{100}$	$d_{111}$	$d_{211}$
$\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$	6,32	2,71	-	-
$\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{2,1}$	6,32	2,67	3,43	2,43
$\text{MoO}_{2,8}\text{S}_{0,6}$	-	-	3,41	2,43
2H- $\text{MoS}_2$	6,15	2,73	-	-
$\text{MoO}_2$	-	-	3,42	2,43

TABLEAU III-15 : valeurs de  $d_{hkl}$  (Å) dans les sulfures, oxydes et oxysulfures de molybdène

On observe un léger décalage des raies 002 et 100 par rapport à celles de

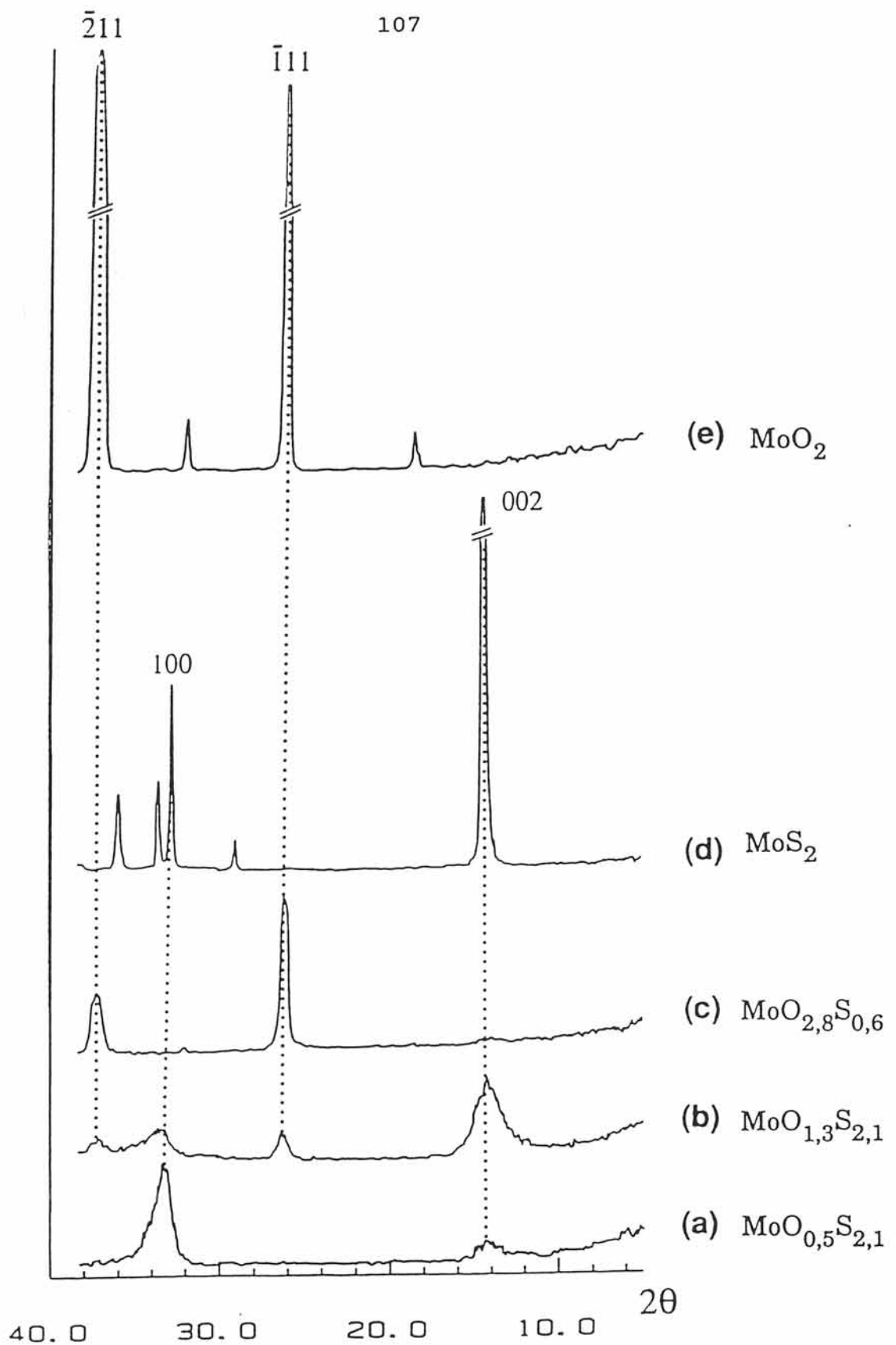


figure III-36 : diagrammes de diffraction X :

- (a) d'un film de composition  $\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$
- (b) d'un film de composition  $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{2,0}$
- (c) d'un film de composition  $\text{MoO}_{2,8}\text{S}_{0,6}$
- (d) de  $\text{MoS}_2$  (polycristallin)
- (e) de  $\text{MoO}_2$  (polycristallin)

2H-MoS<sub>2</sub>. L'évolution de ces distances réticulaires en fonction de la teneur en oxygène est donnée par la figure III-37. On note une légère augmentation des valeurs de  $d_{002}$  avec la quantité en oxygène alors que  $d_{100}$  évolue en sens contraire. Un phénomène semblable a été observé dans une solution solide MoO<sub>x</sub>S<sub>2-x</sub> dont la structure est hexagonale comme celle de 2H-MoS<sub>2</sub> mais légèrement distordue (34). Dans cette solution solide, le paramètre  $a$  diminue et  $c$  au contraire augmente lorsque le taux en oxygène augmente (34-37). Suivant ces auteurs et pour expliquer ce phénomène, il est raisonnable de penser que l'oxygène vient se substituer aux atomes de soufre qui, dans les feuillets, forment un empilement hexagonal compact. Leur substitution par des atomes de taille plus petite provoquera une diminution des distances interatomiques dans les feuillets et donc du paramètre  $a$ . L'oxygène étant plus électronégatif que le soufre, cela modifie la densité électronique des atomes de molybdène ce qui réduit les répulsions électroniques dans les feuillets. Cela a pour conséquence de réduire les angles Mo-S-Mo dans ces derniers. Le cristal se contracte suivant les directions  $(hk0)$  ; un tel mouvement provoque simultanément l'augmentation de l'espace interfeuillelet et donc de  $d_{002}$ .

La concentration en oxygène semble également influencer sur l'orientation des films minces de MoO<sub>y</sub>S<sub>z</sub> par rapport au substrat : en effet, suivant la teneur en oxygène, on observe des modifications des intensités des raies de diffraction X. V. BUCK (35) a mis en évidence l'existence de deux types (I et II) de films minces de MoO<sub>x</sub>S<sub>2-x</sub> (figure III-38). Tous deux diffèrent dans la façon dont sont majoritairement orientés les microcristallites qui les constituent :

- le film de type I (figure III-38a) est caractérisé par des cristallites ayant la même structure que 2H-MoS<sub>2</sub> mais légèrement distordue, où  $a$  est perpendiculaire à la surface du substrat : sur le diagramme de diffraction, cela se traduit par la prédominance de la raie 100 par rapport à la raie 002.

- le film de type II (figure III-38b) est composé de ces mêmes cristallites mais  $a$  est parallèle au plan du substrat : c'est alors la raie 002 qui est la plus importante.

Il semblerait donc que l'augmentation de la teneur en oxygène provoque un changement d'orientation des films d'oxysulfures de molybdène (figure III-36). On peut considérer trois domaines de composition :

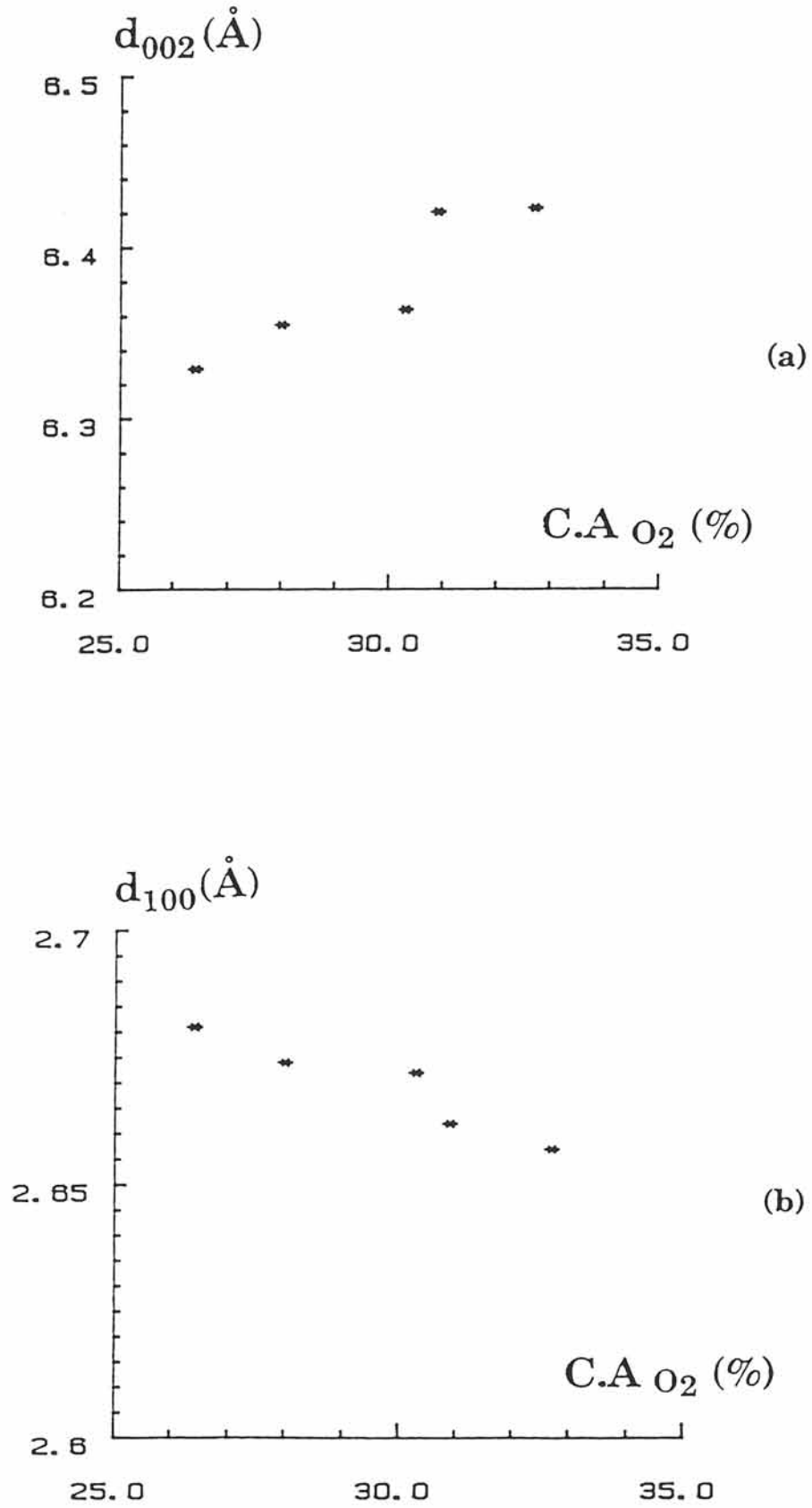


figure III-37 : évolution des distances réticulaires en fonction de la concentration atomique en oxygène (%) :

(a)  $d_{002}$

(b)  $d_{100}$

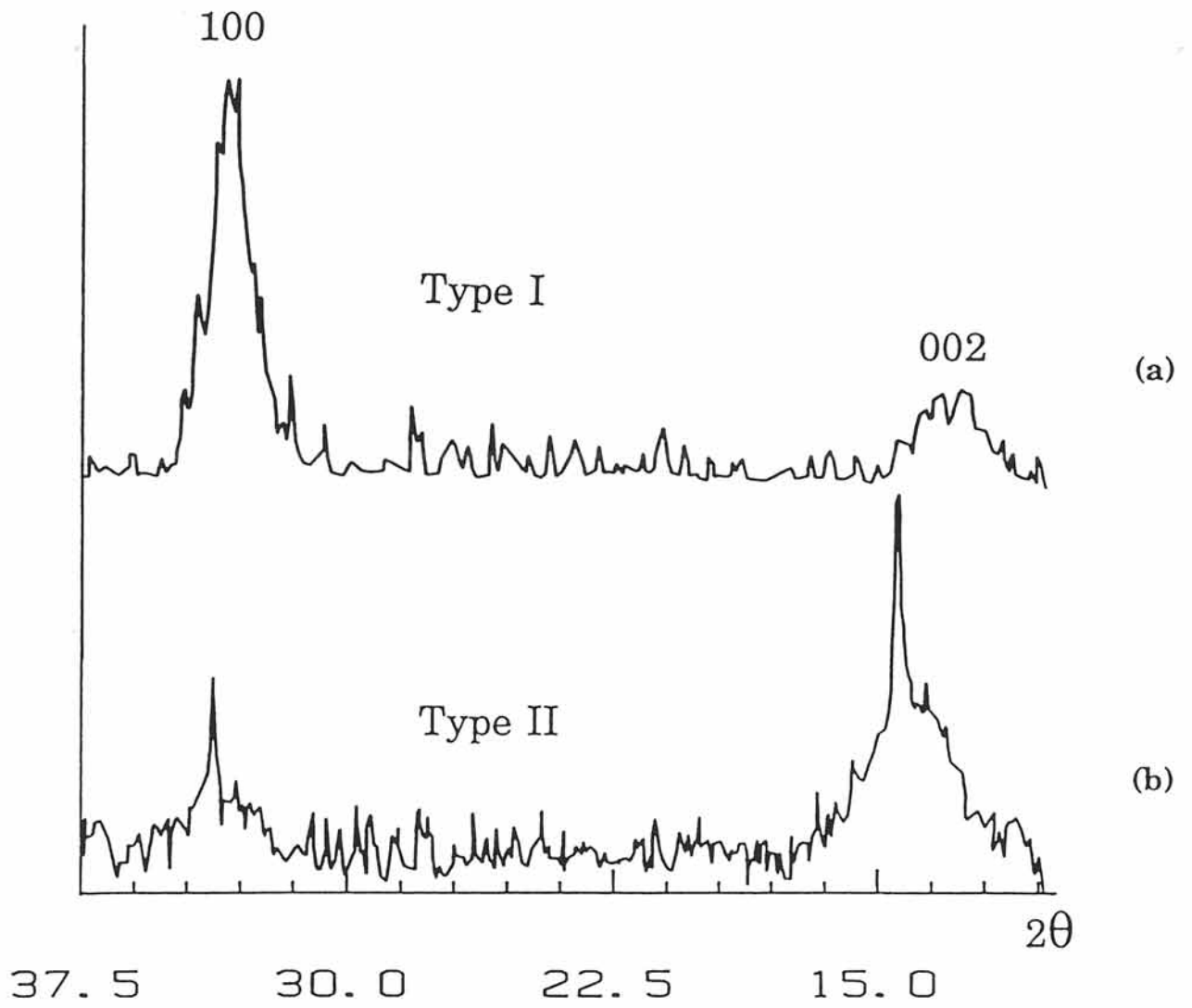


figure III-38 : diagrammes de diffraction X d'un film de type I (a) et d'un film de type II (b)

\*  $y < 1$  et  $z > 2$  : la morphologie du film est du type I (figure III-36a). Une seule phase est présente, semblable à  $\text{MoS}_2$  mais où certains atomes de soufre sont substitués par des atomes d'oxygène.

\*  $1 < y < 2$  et  $1 < z < 2$  : on observe un changement d'orientation du film qui se traduit par une inversion des intensités des raies 002 et 100 relatives à la phase du cas précédent, le film est de type II. De plus, les raies relatives à  $\text{MoO}_2$  commencent à apparaître (figure III-36b)

\*  $y > 2$  et  $z < 1$  : on n'observe plus que les raies de  $\text{MoO}_2$  (figure III-36c). Ceci s'explique par la très faible teneur en soufre par rapport à l'oxygène.

### III-8-2-Diffraction électronique

L'intérêt de la diffraction électronique est la possibilité d'observer l'échantillon sur une très petite surface et donc de mettre éventuellement en évidence un ordre à très courte distance ce qui n'est pas possible avec la diffraction des rayons X qui n'est pas une technique suffisamment sensible.

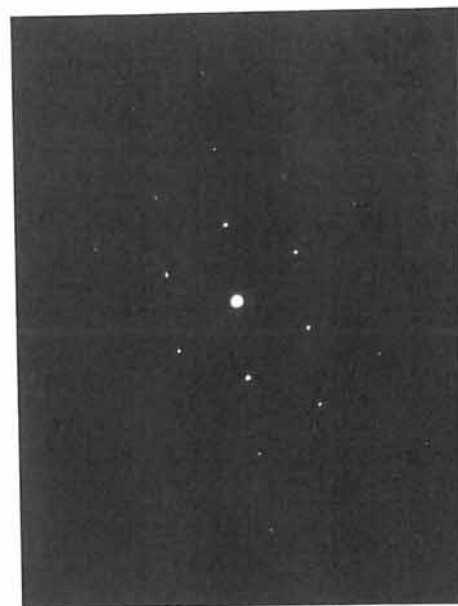
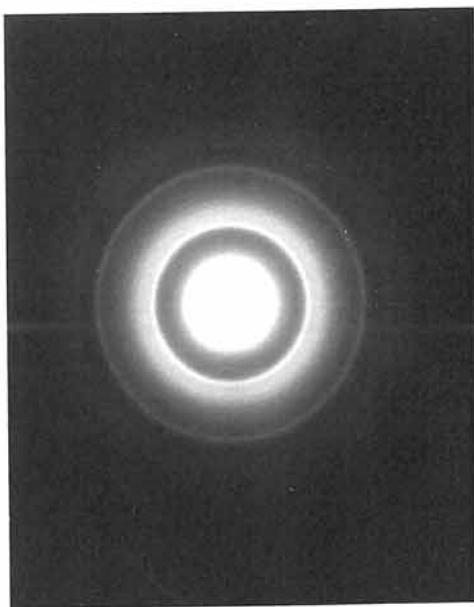
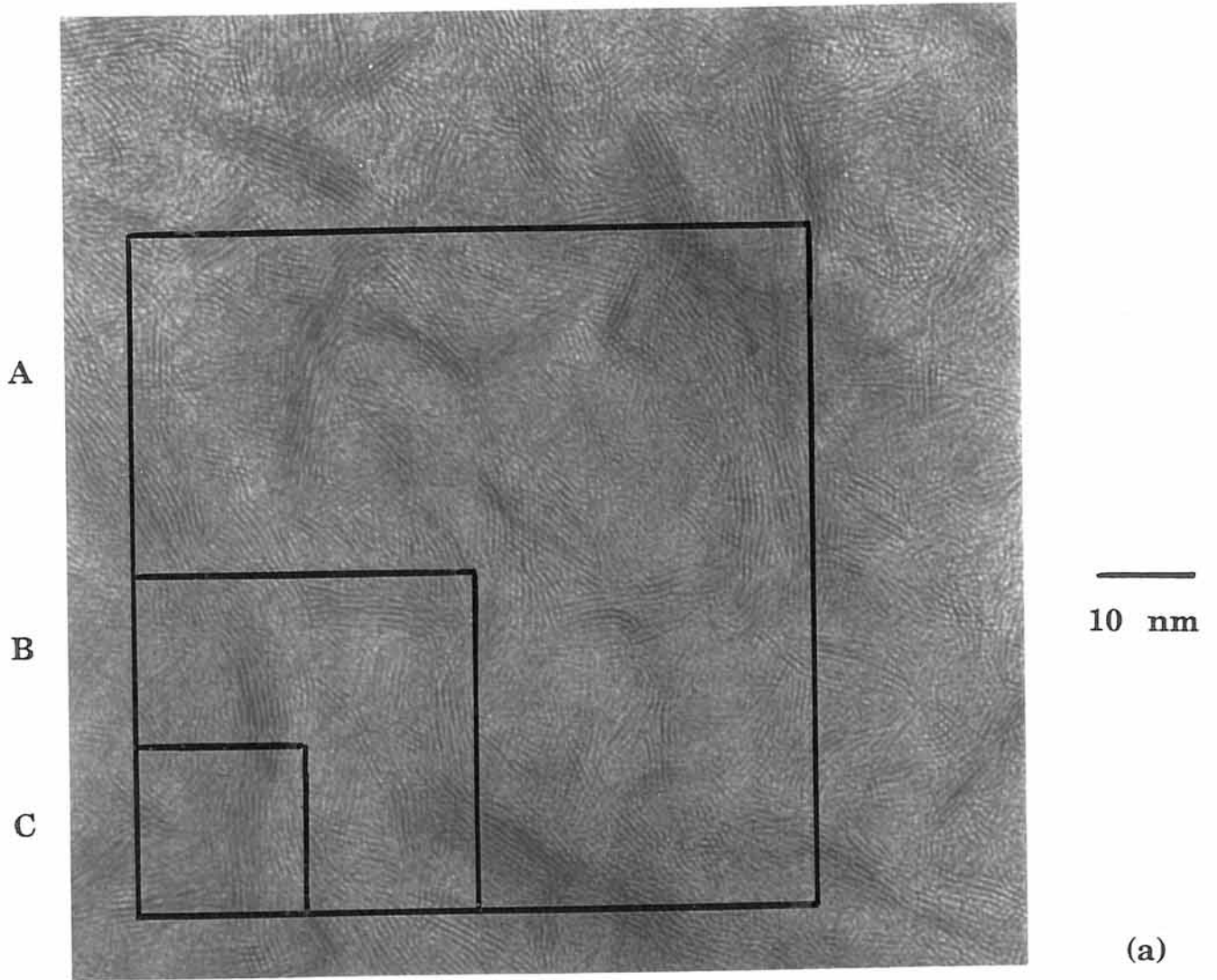
Les films minces ont été déposés sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe. Les films ayant nécessité un recuit ont été réalisés sur une grille en or de façon à éviter toute réaction du substrat avec la couche.

#### III-8-2-1-Couches minces n'ayant pas subi de recuit

Des images, réalisées par microscopie électronique par transmission, nous ont permis d'observer l'existence de petits domaines ordonnés, désorientés les uns par rapport aux autres, constitués de franges espacées d'une distance de  $6,2 \text{ \AA}$  environ (figure III-39a) : cette valeur est du même ordre de grandeur que la distance entre deux feuillettes de la maille de  $2\text{H-MoS}_2$  qui est de  $6,15 \text{ \AA}$  (plan 002).

Il faut noter que ces domaines ne sont visibles immédiatement que dans le cas des films dont la composition est très pauvre en oxygène ( $y < 0,5$ ). Dans le cas des films minces plus riches en oxygène ( $y > 0,5$ ), ils apparaissent progressivement sous l'impact du faisceau électronique (figure III-40). On assiste à une microcristallisation





**figure III-39** : image en transmission (a) et cliché de diffraction électronique (b) d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,2}\text{S}_{1,7}$   
 (c) cliché de diffraction électronique de  $2\text{H-MoS}_2$

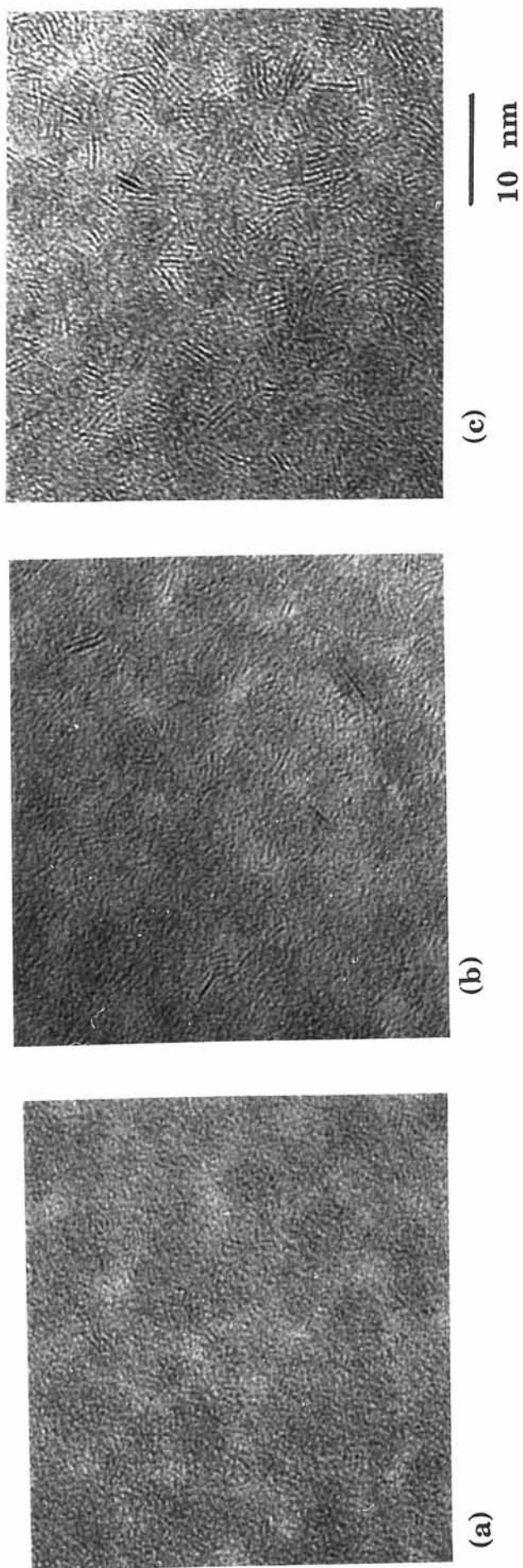


figure III-40 : apparition et évolution des microdomaines dans un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,8}\text{S}_{1,9}$

(a) au début de l'exposition sous le faisceau électronique

(b) après cinq minutes d'exposition

(c) après dix minutes d'exposition

de la couche mince d'oxysulfure de molybdène, initialement amorphe. Le cliché de diffraction relatif à l'ensemble de ces microdomaines est représenté sur la figure III-39b. On peut noter la présence d'anneaux continus tout à fait caractéristiques de  $2H\text{-MoS}_2$  : ils correspondent aux plans (100) et (110) de la figure III-39c qui représente le cliché de diffraction de  $\text{MoS}_2$  polycristallin.

Ces microdomaines ont été étudiés plus en détail grâce à un traitement informatique permettant d'obtenir un cliché de diffraction optique à partir d'un cliché de microscopie électronique par l'intermédiaire d'un faisceau laser (38). Rappelons que, la matière étant constituée d'éléments discontinus (atomes assemblés de manière plus ou moins ordonnée), une onde qui entre en contact avec elle la voit nécessairement comme un ensemble de points discontinus. De même que dans le cas des rayons X et de la lumière, il s'agit de grains de densité électronique, dans celui des électrons, il s'agit de grains de potentiel électrique. Lorsqu'elle peut entrer en interaction avec l'onde incidente, chaque particule ainsi définie fournit une figure de diffraction qui correspond à sa transformée de Fourier. Cette dernière est le résultat de l'image d'un objet à travers une lentille convergente (montage classique en optique représenté par la figure III-41) : on peut ramener les franges à l'infini (première transformée de Fourier) au plan focal image (plan d'Abbe) d'une lentille convergente. L'espace objet est ensuite restitué dans le plan de l'image optique (plan de Gauss) par l'interférence de tous les faisceaux diffractés (première condition de formation des interférences). Les ondelettes émises par chaque "grain" de matière se composent alors en phase pour former l'image agrandie de l'objet (deuxième transformée de Fourier) qui restitue la structure granulaire de départ. Dans le cas des électrons, on dispose de la lentille objectif du microscope électronique par transmission. Dans le cas des photons (laser), c'est l'image agrandie par le microscope électronique qui est utilisée comme objet. Elle est placée au-delà du foyer d'une lentille convergente et éclairée par un faisceau laser. Il se produit alors des phénomènes exactement similaires à ceux décrits ci-dessus (première transformée de Fourier ou diagramme de diffraction optique dans le plan d'Abbe de la lentille, puis seconde transformée de Fourier restituant l'image dans le plan de Gauss). Il est donc possible, à partir d'une image de microscopie électronique par transmission, d'obtenir le diagramme de diffraction optique correspondant.

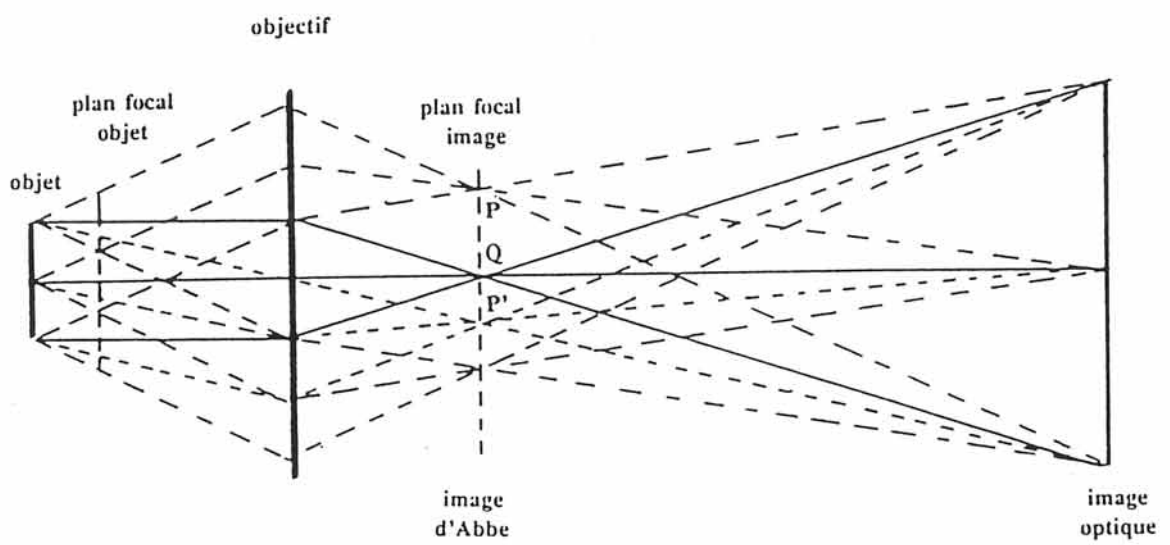


figure III-41 : trajet des rayons dans le cas d'une lentille convergente

La figure III-42 représente les résultats obtenus par cette méthode à partir du cliché de la figure III-39a et, cela, pour différentes surfaces d'analyse. Le cliché de diffraction optique réalisé sur un grand domaine (zone A de la figure III-39a) est caractéristique d'un composé amorphe (figure III-42a). Cependant, si on considère un domaine deux fois plus petit (zone B), un anneau de diffraction commence à apparaître (figure III-42b). Pour un domaine quatre fois plus petit que le premier (zone C), on voit apparaître deux taches de diffraction situées dans un plan perpendiculaire aux franges considérées (figure III-42c). Ainsi, suivant la taille du domaine considéré, on observe soit un état amorphe (microdomaines désorganisés les uns par rapport aux autres, zone A), soit un état pseudocristallisé lorsqu'un seul microdomaine est observé (zone C). On retrouve là, bien évidemment, le fondement même de l'existence de matériaux amorphes : absence d'ordre à grande distance mais localement ordonné.

Le même genre d'étude a été réalisé sur le graphite et des résultats similaires ont été obtenus (38) confirmant ainsi la fiabilité de la méthode.

Afin de mieux approfondir l'identification des microdomaines, l'étude s'est poursuivie sur des films minces cristallisés après recuit donc plus stables sous le faisceau électronique.

### III-8-2-2-Films recuits

Pour déterminer l'existence éventuelle d'une cristallisation, des recuits ont été réalisés sur des films minces d'oxysulfures de molybdène riches en oxygène ( $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,7}$ ) par la méthode décrite dans le paragraphe III-8-1. Les températures de recuit sont 1025 K et 670 K.

La figure III-43 représente le cliché de microscopie électronique par transmission et le diagramme de diffraction correspondant obtenus pour le film recuit à 1025 K : on observe, d'une part, quelques microdomaines dispersés dans un fond amorphe et, d'autre part, des cristaux qui viennent se superposer à l'ensemble. Le diagramme de diffraction est caractérisé par un mélange d'anneaux continus semblables à ceux observés sur la figure III-39b et d'anneaux composés de taches de

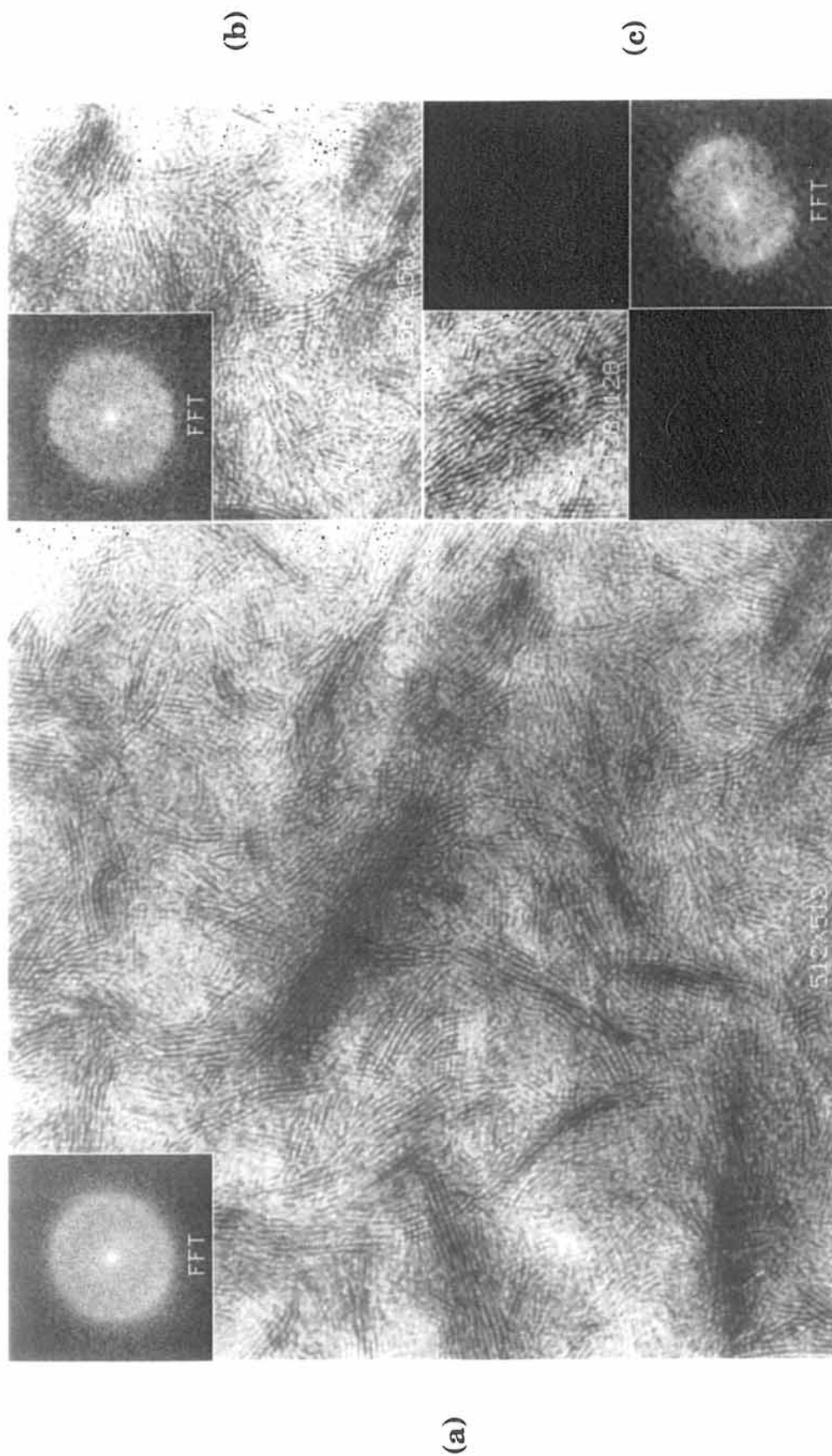
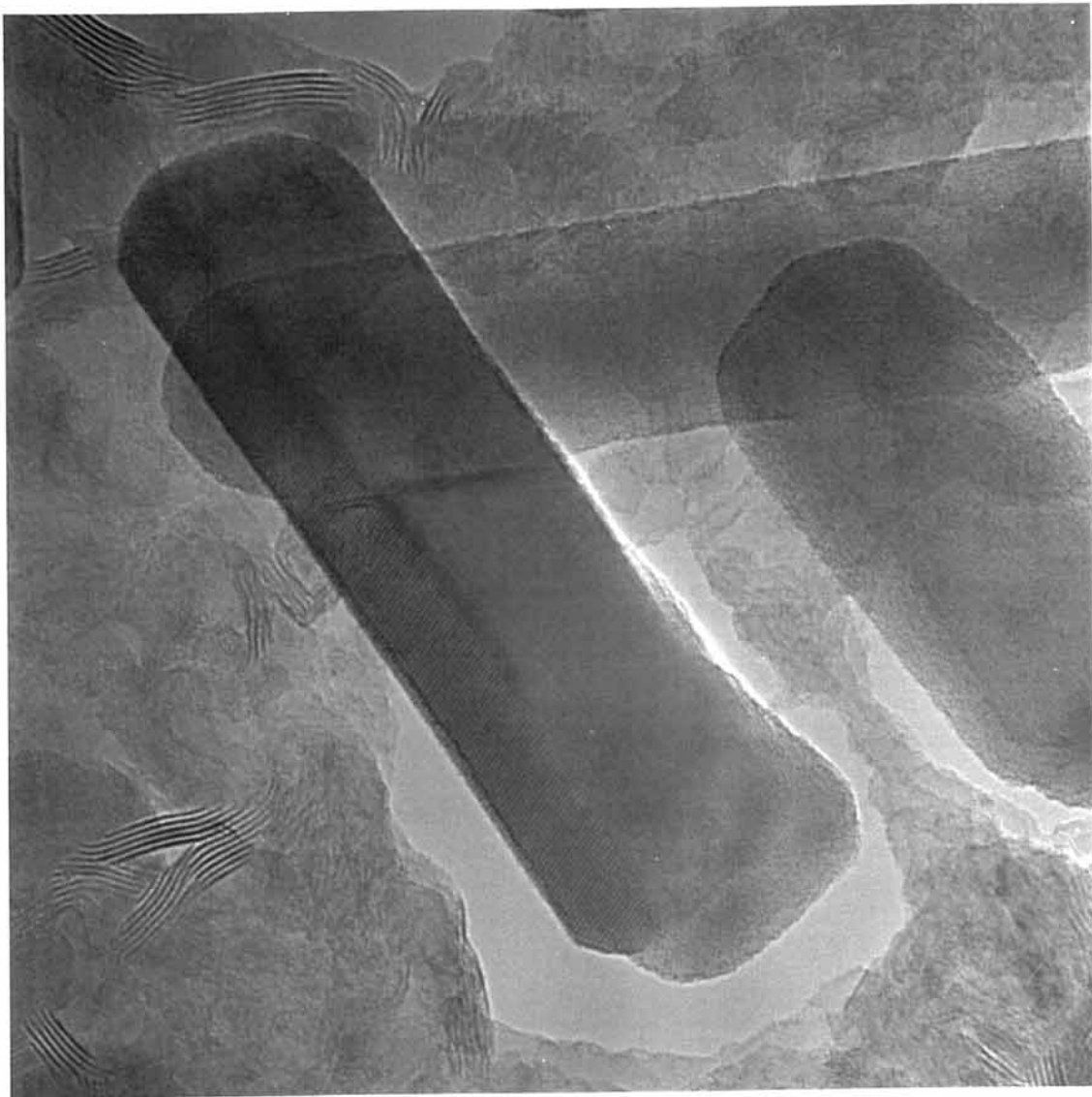
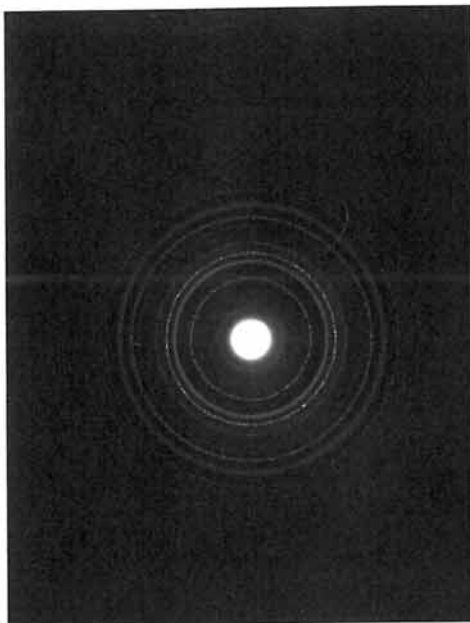


figure III-42 : cliché de diffraction optique obtenus pour différentes surfaces d'analyse de la figure III-39 :

- (a) zone A
- (b) zone B
- (c) zone C



10 nm (a)



(b)

figure III-43 : film mince de composition  $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,7}$  recuit à 1025 K :

(a) image en transmission

(b) cliché de diffraction électronique

diffraction correspondant aux monocristaux sous différentes orientations. Le cliché de diffraction de l'un des monocristaux, constitué de plans successifs, est donné par la figure III-44 : il a été identifié comme étant du MoO<sub>2</sub>. Les plans observés sont les plans ( $\bar{1}11$ ) pour lesquels  $d_{\bar{1}11}=3,38 \text{ \AA}$  ( $d_{111}$  dans MoO<sub>2</sub> monocristallin est égal à  $3,42 \text{ \AA}$ ).

Dans le cas du film recuit à plus basse température, 670 K, les microdomaines ordonnés sont prédominants (figure III-45). Quelques taches sombres sont également visibles qui correspondent probablement aux monocristaux en cours de croissance.

Afin d'approfondir l'étude concernant l'identification des microdomaines, le même travail que celui effectué par diffraction optique à faisceau laser (paragraphe III-8-2-1) a été réalisé directement sur le film mince à l'aide de la diffraction électronique. Le film mince sur lequel nous avons travaillé est le film recuit à 670 K qui comporte un grand nombre de domaines. Le cliché de diffraction de la partie du film comprenant une quantité importante de microdomaines (partie A de la figure III-45 de surface  $60 \times 60 \text{ nm}^2$ ) est celui donné par la figure III-39b. Si on considère maintenant une zone deux fois plus petite (partie B de surface  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ), on commence à distinguer des anneaux formés de plusieurs taches de diffraction très larges (figure III-46a). Pour une zone encore deux fois plus petite (partie C de surface  $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ), on distingue bien des taches de diffraction (figure III-46b) semblables à celles observées dans le cas de MoS<sub>2</sub> polycristallin (figures III-39c).

Le tableau III-16 compare les valeurs des  $d_{hkl}$  obtenus par diffraction des rayons X et par diffraction électronique pour les films minces de composition MoO<sub>2,0</sub>S<sub>1,7</sub> avec celles données pour 2H-MoS<sub>2</sub>.

L'écart sur les valeurs obtenues pour MoS<sub>2</sub> sous forme monocristalline est dû, comme nous l'avons observé lors de l'étude par diffraction des rayons X, à la présence de l'oxygène.

Les résultats obtenus par microscopie électronique par transmission et par diffraction électronique confirment nos conclusions précédentes quant à l'existence d'au moins une phase de structure semblable à celle de 2H-MoS<sub>2</sub> mais légèrement déformée du fait de la présence de l'oxygène.



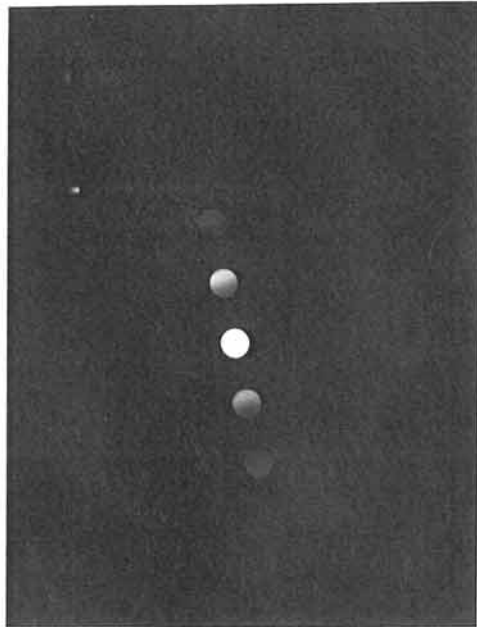


figure III-44 : cliché de diffraction électronique d'un monocristal de  $\text{MoO}_2$

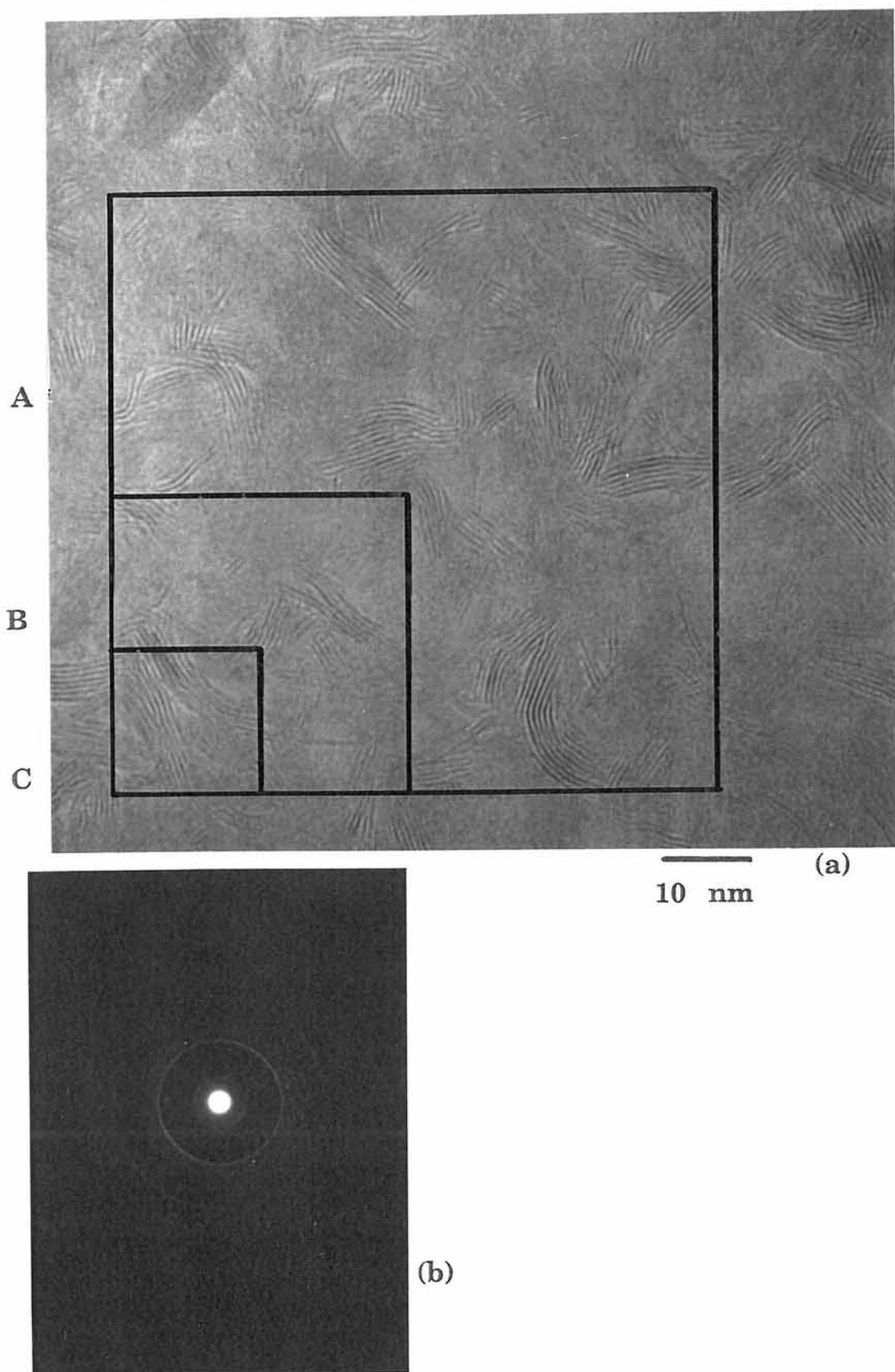


figure III-45 : film mince de composition  $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,7}$  recuit à 670 K :

(a) image en transmission

(b) cliché de diffraction électronique

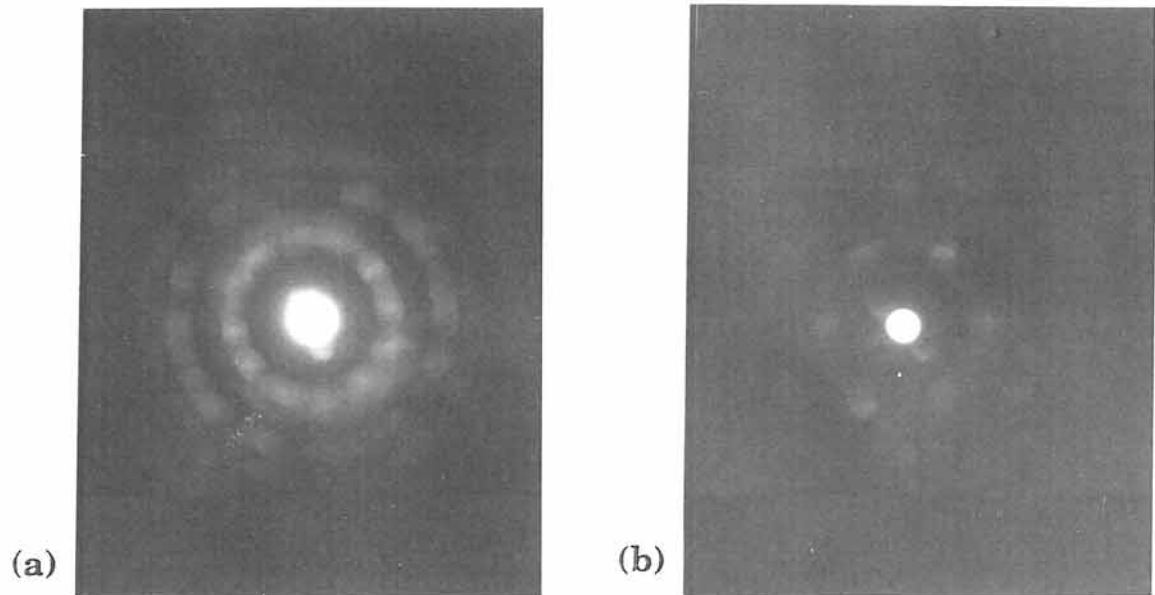


figure III-46 : cliché de diffraction électronique du film de composition  $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,7}$  recuit à 670 K pour différentes surfaces d'analyse :

(a) zone B ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ )

(b) zone C ( $15 \times 15 \text{ nm}^2$ )

hkl	diffraction des rayons X	diffraction électronique	référence 2H-MoS <sub>2</sub>
002	6,42	6,60	6,15
100	2,65	2,63-2,70	2,74
110	1,57	1,56	1,58

TABLEAU III-16 : comparaison des valeurs de  $d_{hkl}$  (Å) observées par diffraction des rayons X et par diffraction électronique pour les films minces de MoO<sub>y</sub>S<sub>z</sub>

### III-9-CARACTERISATION DES FILMS MINCES D'OXYSULFURES DE MOLYBDENE PAR ABSORPTION D'UN RAYONNEMENT X

Dans ce travail, la spectroscopie d'absorption des rayons X a été utilisée d'une part pour la détermination de la masse volumique des films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  et d'autre part pour l'approche de l'étude de la structure locale des matériaux par EXAFS.

#### III-9-1-Principe de l'absorption d'un rayonnement X

A la traversée d'un matériau d'une épaisseur  $e$ , un faisceau incident de rayons X d'intensité  $I_0$  se trouve atténué suivant une loi exponentielle de telle sorte que l'intensité  $I$  émergente devient :

$$I = I_0 \exp(-(\mu/\rho) \cdot \rho \cdot e)$$

où :  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire du matériau

$\rho$  est la masse volumique du matériau

$e$  est l'épaisseur de l'échantillon

$\mu/\rho$  est le coefficient d'absorption massique exprimé en  $\text{cm}^2/\text{g}$  ; celui-ci est indépendant de l'état physique du matériau mais varie avec la longueur d'onde du rayonnement incident. Des tables nous donnent la valeur de ce coefficient pour un élément et un rayonnement monochromatique donnés.

#### III-9-2-Détermination de la masse volumique de différents films minces de $\text{MoO}_y\text{S}_z$

La raie  $K\alpha$  du cuivre a été choisie comme rayonnement monochromatique incident.

Il est nécessaire, dans un premier temps, de déterminer l'absorption

film de polyterephthalate d'éthylène (mylar) de  $6\ \mu\text{m}$  d'épaisseur qui a été utilisé comme substrat.

L'épaisseur des films est de  $1,5\ \mu\text{m}$ . Pour déterminer les intensités  $I_0$  et  $I$  de la façon la plus précise possible, il nous a été nécessaire d'effectuer plusieurs comptages de 10 ou 20 secondes chacun et de faire ainsi une moyenne des valeurs obtenues.

Le tableau III-17 nous donne les valeurs des masses volumiques obtenues pour différentes compositions accompagnées de celles de quelques sulfures et oxydes de molybdène cristallisés.

composition	$\text{MoO}_{0,2}\text{S}_{1,8}$	$\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{2,0}$	$\text{MoO}_{0,8}\text{S}_{1,9}$	$\text{MoS}_2$	$\text{MoO}_2$	$\text{MoO}_3$
$d\ (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$2,9\pm 0,1$	$2,5\pm 0,1$	$3,2\pm 0,1$	4,99	6,46	4,71

TABLEAU III-17 : valeurs des densités obtenues pour quelques oxysulfures de molybdène et pour les sulfures et oxydes de molybdène cristallisés

La masse volumique des films minces d'oxysulfure de molybdène est dans tous les cas inférieure à celle des sulfures et oxydes de molybdène cristallisés. Il faut noter qu'un composé amorphe (ou très mal cristallisé) possède toujours une masse volumique inférieure à celle du composé cristallisé de même composition. Ce résultat est tout à fait semblable à celui obtenu pour les oxysulfures de titane (cf thèse R. DORMOY). Ceci est un élément favorable à la bonne réversibilité des réactions d'intercalation et de désintercalation du lithium qui pourra s'insérer plus facilement dans un matériau peu dense sans entraîner de variation de volume dans ce dernier. A.J. JACOBSON (39) et J.J. AUBORN (40) ont observé ce type de comportement avec du  $\text{MoS}_2$  amorphe sous forme de poudre, mais ceci sera détaillé ultérieurement dans le chapitre IV.

### III-9-3-Etude de la structure locale dans les films minces de $\text{MoO}_y\text{S}_z$ par EXAFS

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une technique spectroscopique permettant de déterminer la structure locale à courte distance autour d'un élément, c'est-à-dire le nombre de ses proches voisins, leur distribution radiale autour de l'atome excité. Elle est basée sur l'étude de la structure fine des oscillations apparaissant sur plusieurs centaines d'électron-volts après le seuil d'absorption d'un élément donné.

#### III-9-3-1-Remarques préliminaires

Le point de départ de toute étude par spectroscopie EXAFS est le spectre d'absorption  $\log I/I_0=f(E)$ . Celui-ci présente un seuil d'absorption sur un fond continu décroissant avec l'énergie. La spectroscopie EXAFS s'intéresse à la structure fine quelques centaines d'eV après ce seuil. Elle est due à un phénomène d'interférences entre l'onde sortante associée à l'électron éjecté et l'onde rétrodiffusée par les voisins qui provoquent des oscillations du coefficient d'absorption. L'amplitude et la fréquence de ces oscillations dépendent de la nature des voisins et de leur distance par rapport à l'atome absorbeur.

Les principales étapes de traitement du signal EXAFS sont représentées par la figure III-47 :

- ◆ 1- enregistrement du spectre d'absorption  $\log I/I_0=f(E)$  où E représente l'énergie du faisceau de rayons X incident (figure III-47a).
- ◆ 2- conversion du spectre  $\log I/I_0=f(E_0)$  en signal EXAFS :  $k.\chi(k)=f(k)$  où k est le vecteur d'onde, égal à  $(2m/\hbar^2(E-E_0))^{1/2}$  ( $E_0$ =seuil d'absorption) et  $\chi(k)$  est le coefficient d'absorption normalisé obtenu après soustraction de l'absorption continue (figure III-47b).
- ◆ 3- extraction de la fonction de distribution radiale du spectre mesuré ainsi converti représentée par le module de la transformée de Fourier (figure III-47c).
- ◆ 4- calcul de la transformée de Fourier inverse de chacun des pics de la

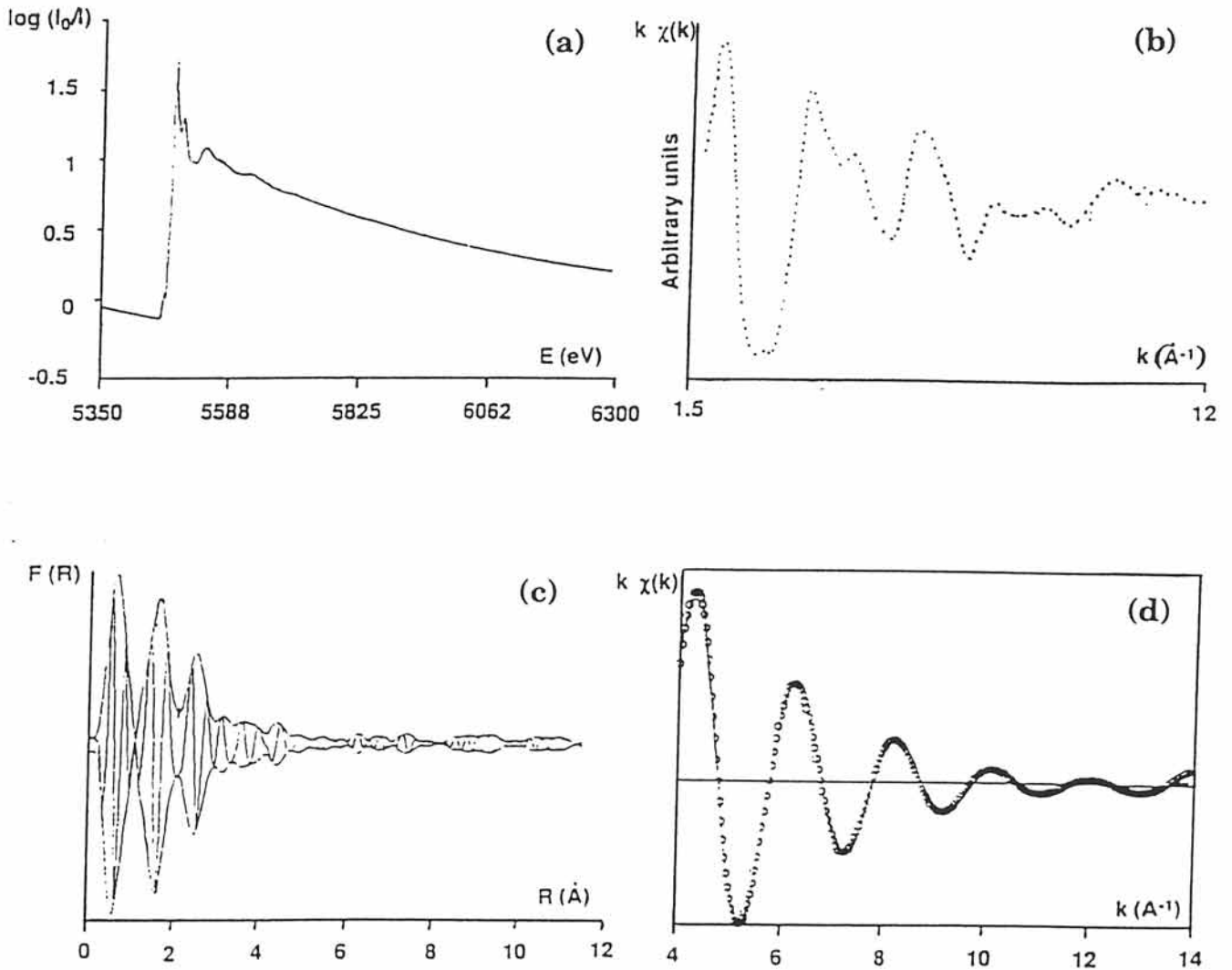


figure III-47 : différentes étapes du traitement d'un signal EXAFS

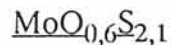


figure III-47c correspondant aux premiers voisins (figure III-47d).

Du point de vue instrumentation, l'acquisition du spectre  $\log I/I_0=f(E)$  nécessite :

- une source de rayons X polychromatique intense que seul le rayonnement synchrotron peut fournir.
- un monochromateur de résolution suffisante qui sélectionne une énergie  $E_0$  et la fait varier linéairement.
- un détecteur de rayons X.
- un système d'acquisition et de traitement de données.

### III-9-3-2-Analyse d'un film mince de composition



Le film mince d'une épaisseur de  $8 \mu\text{m}$  a été déposé sur une lame de verre (lame de microscope) n'absorbant pas les rayons X. Les mesures en transmission, au seuil K du molybdène ( $E = 20 \text{ keV}$ ), ont été réalisées au L.U.R.E. (Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) par E. FARGIN.

La figure III-48 représente la transformée de Fourier obtenue à partir du spectre d'absorption enregistré pour un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,1}$ . On a également représenté la transformée de Fourier relative au  $2\text{H-MoS}_2$  sous forme polycristalline. Cette dernière est caractérisée par deux pics correspondant l'un à la distance Mo-S, l'autre à la distance Mo-Mo dont les valeurs respectives sont de  $2,41 \text{ \AA}$  et  $3,16 \text{ \AA}$  : ces valeurs sont données pour les plus proches voisins.

Le traitement du signal EXAFS obtenu pour le film mince a été réalisé en supposant deux types de voisins pour le molybdène : l'oxygène et le soufre.

La première partie du traitement a consisté en l'analyse détaillée des deux premiers pics (A et B, premiers voisins), les plus importants, situés aux environs de  $2 \text{ \AA}$  : ils correspondent à la première sphère de coordination autour du Mo. La

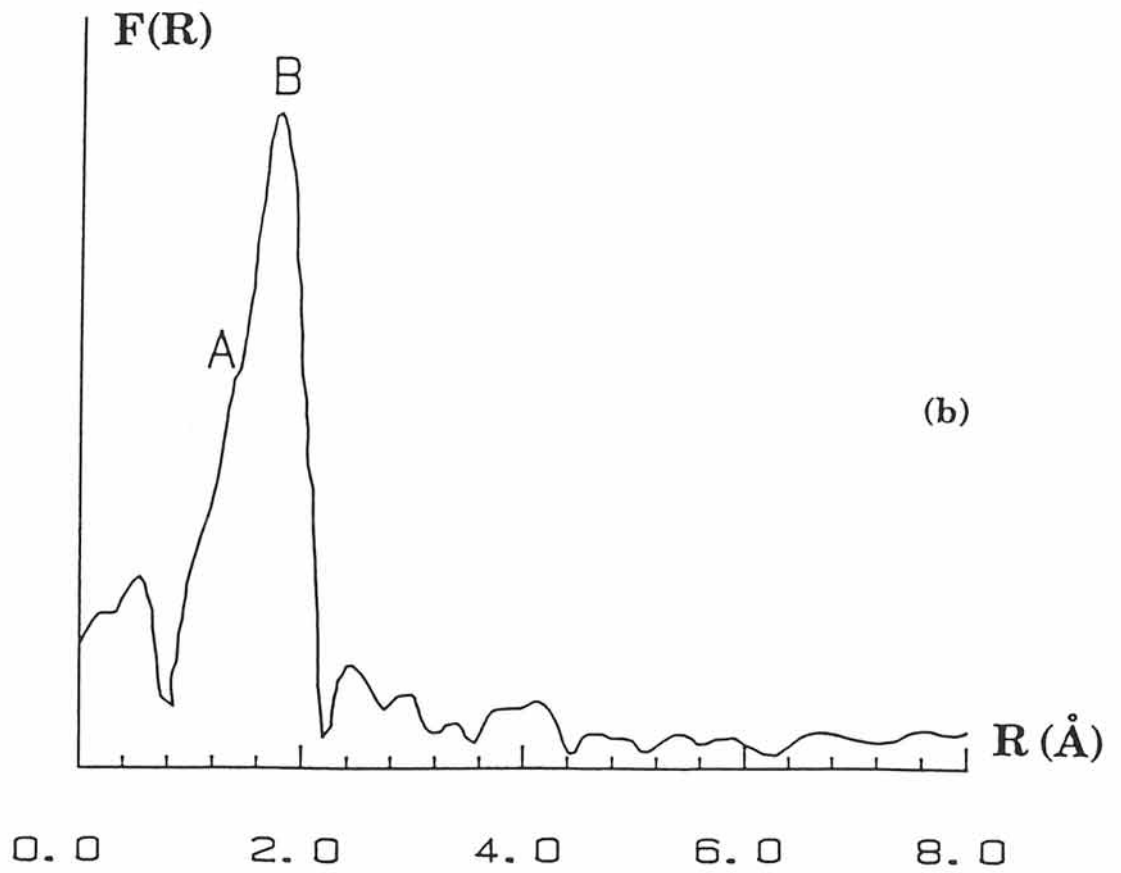
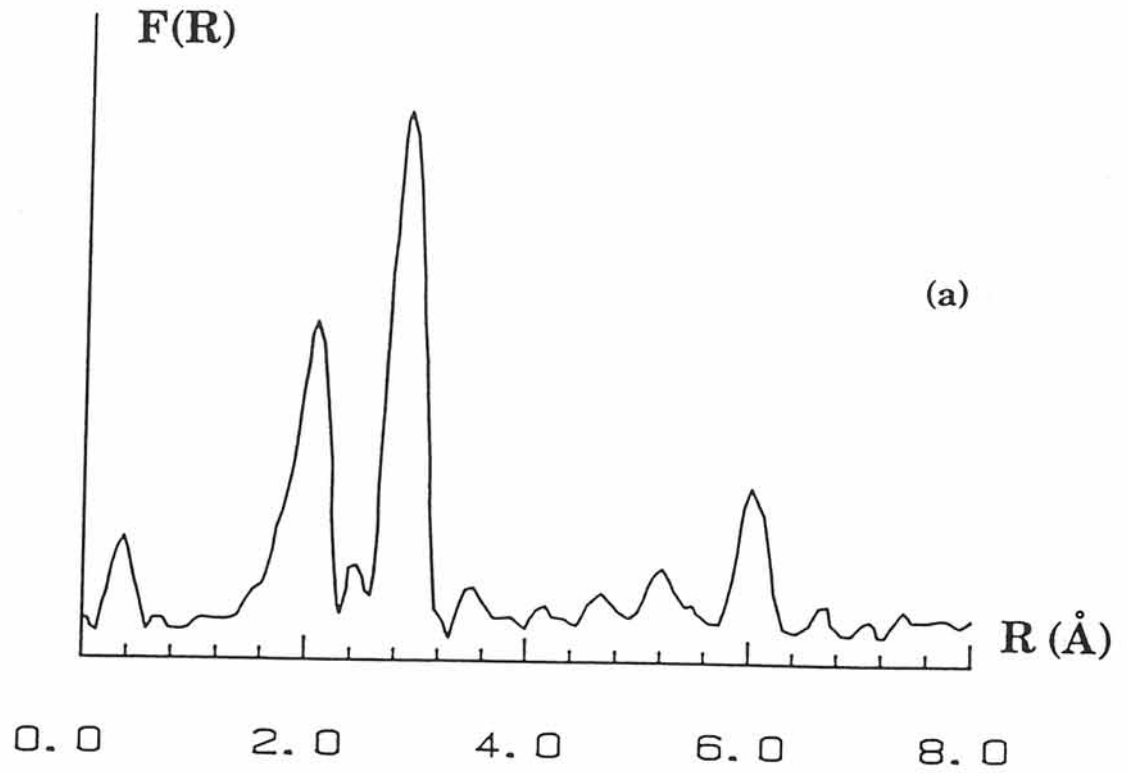


figure III-48 : signaux EXAFS de  $\text{MoS}_2$  polycristallin (a) et d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{0.6}\text{S}_{2.1}$  (b)

Mo. La figure III-49a représente les courbes  $k\chi(k)$  théorique et expérimentale : on constate que la courbe expérimentale est très proche de la courbe théorique. Cela donne pour un atome de molybdène un environnement constitué de 4,7 atomes de soufre situés à  $2,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$  et 1,3 atome d'oxygène situé à  $2,10 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Les valeurs respectives des coefficients de DEBYE-WALLER,  $\sigma$ , sont de  $0,073 \text{ \AA}$  et  $0,1 \text{ \AA}$ .  $\sigma$  traduit le désordre structural régnant dans le composé. La seconde valeur,  $0,1 \text{ \AA}$ , indique une dispersion non négligeable des distances ou de la taille des microcristallites.

En raison de leur très faible intensité, il est impossible d'affirmer si les deux signaux situés aux environs de  $3 \text{ \AA}$  après les signaux A et B correspondent à la deuxième sphère de coordination autour du molybdène excité comme c'était le cas pour le 2H-MoS<sub>2</sub>.

D'après la valeur de  $2,40 \text{ \AA}$  obtenue pour la distance Mo-S dans le film mince de composition MoO<sub>0,6</sub>S<sub>2,1</sub>, il est possible de supposer, en la comparant à celle obtenue pour le MoS<sub>2</sub> sous forme polycristalline ( $2,41 \text{ \AA}$ ), que le film mince est constitué d'au moins une phase dont la structure est très peu différente de celle de 2H-MoS<sub>2</sub>.

La distance supplémentaire (Mo-O de  $2,1 \text{ \AA}$ ) qui ne correspond à aucune distance atomique dans MoS<sub>2</sub> semble indiquer qu'il existe une seconde phase constituée d'atomes de soufre, d'oxygène et de molybdène : cette distance est du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans MoO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub> ; dans MoO<sub>2</sub>, elle est comprise entre  $1,9 \text{ \AA}$  et  $2,1 \text{ \AA}$  et dans MoO<sub>3</sub>, elle est comprise entre  $1,8 \text{ \AA}$  et  $2,5 \text{ \AA}$ . Cependant, la distance Mo-Mo la plus faible dans ces deux composés est respectivement de  $2,5 \text{ \AA}$  et  $3,4 \text{ \AA}$ , valeurs qui ne correspondent pas exactement aux distances déterminées par EXAFS.

Toutes ces observations nous permettent d'envisager, dans les films minces d'oxysulfures de molybdène, l'existence de deux environnements différents pour le molybdène : l'un très sensiblement identique à celui rencontré dans MoS<sub>2</sub>, le second étant constitué par du soufre et de l'oxygène, correspondant à l'espèce mixte observée par XPS dans laquelle le molybdène, au degré d'oxydation +5, est placé

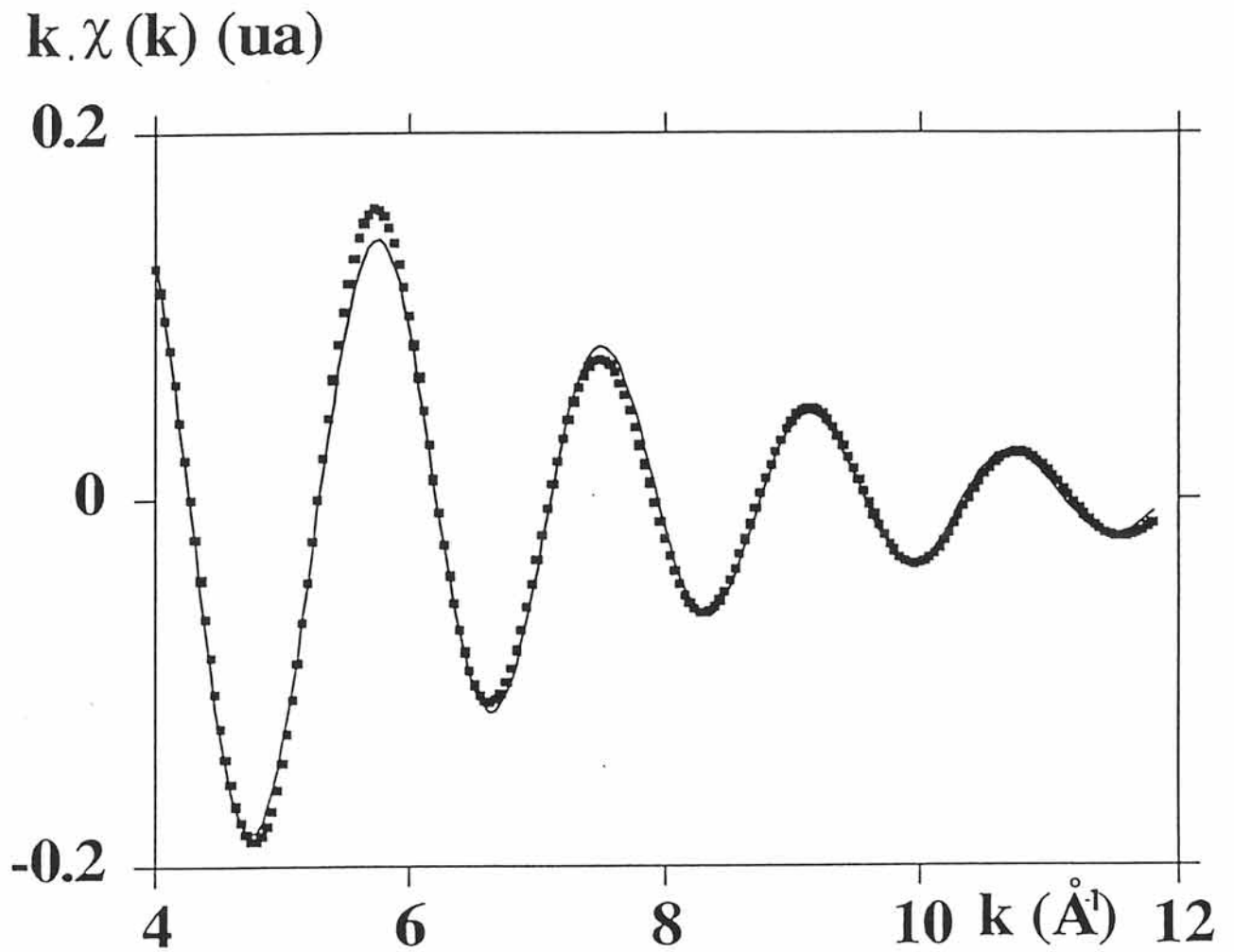


figure III-49 : transformée de Fourier filtrée du spectre EXAFS expérimental comparée au spectre théorique : première sphère de coordination (signaux A et B)

dans un environnement soufre-oxygène, caractérisé par la présence de paires disulfures  $S_2^{2-}$ .

CHAPITRE IV  
 ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE  
 DES FILMS MINCES D'OXYSULFURES DE MOLYBDENE

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'oxydoréduction mis en jeu lors de l'intercalation-désintercalation du lithium dans les films minces d'oxysulfures de molybdène ainsi que les éventuels changements structuraux, il est nécessaire de connaître le comportement des générateurs électrochimiques réalisés à partir de matériaux massifs tels que MoS<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> (polycristallins) et MoS<sub>3</sub> (amorphe). Leur comportement pourra ainsi être comparé à celui des générateurs électrochimiques réalisés à partir de films minces.

IV-1-SYSTEME Li/ELECTROLYTE LIQUIDE/MoS<sub>2</sub>  
POLYCRISTALLIN

MoS<sub>2</sub> est un des dichalcogénures d'élément de transition les plus intéressants en raison de son aptitude à intercaler-désintercaler le lithium. Il permet la réalisation de générateurs électrochimiques secondaires (41).

Lors de l'intercalation-désintercalation du lithium, il se produit la réaction électrochimique suivante :



L.S. SELWYN et al. (42) et M.A. PY et al. (43) ont mis en évidence, durant la première décharge, une modification structurale irréversible aux environs de 1,1 V (x=0,1) (figure IV-1) : le composé passe de la structure 2H-MoS<sub>2</sub> (phase α) à la structure 1T-MoS<sub>2</sub> (phase β). Il se produit un changement de symétrie autour du molybdène qui passe de la coordination trigonale prismatique (2H-MoS<sub>2</sub>) à la coordination octaédrique (1T-MoS<sub>2</sub>). Une telle transformation modifie les propriétés

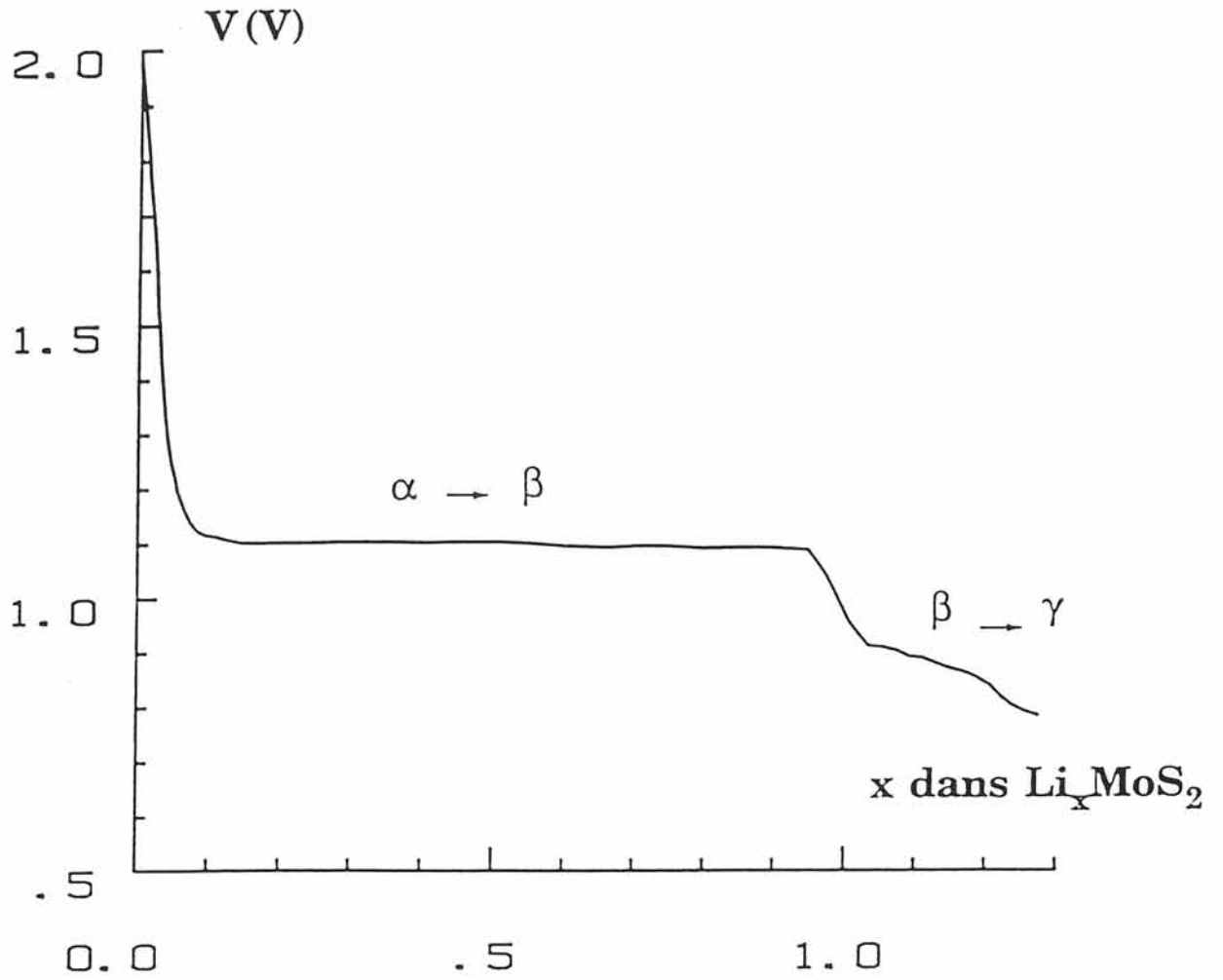


figure IV-1 : courbe de première décharge en continu  
d'un générateur  $\text{Li}/\text{MoS}_2$  (cristallisé) d'après SAMARAS et al. (44)

électroniques du composé qui devient métallique (45,46). Après ce changement structural irréversible, les réactions d'intercalation et de désintercalation du lithium suivantes sont réversibles et ainsi un grand nombre de cycles peut être réalisé (43).

Au-delà de  $x=1$ , il se forme une phase instable,  $-Li_xMoS_2$ , qui tend à se décomposer en un mélange de Mo et de  $Li_2S$  lorsque  $x$  augmente : cette seconde transformation est irréversible (19).

P.J. MÜLHERN (47) a synthétisé du  $Li_xMoS_2$  (phase  $\beta$ , 1T-MoS<sub>2</sub>, cristallisée), pour différentes valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 1, à partir de  $Li_2S$ , Mo et S. A l'issue des réactions électrochimiques, le composé 1T- $Li_xMoS_2$  peut adopter différentes structures cristallines : lorsqu'il est chargé jusqu'à 2,7 V ( $x=0$ ), il se transforme très progressivement en 2H-MoS<sub>2</sub> alors que lorsqu'il est déchargé jusqu'à 0,6 V, la phase apparaît. Pour  $0 < x < 1$ , la présence du lithium perturbe la structure hôte causant ainsi des distorsions monocliniques et tricliniques. Pour  $0,75 < x < 1$ , la structure est constituée d'un seul feuillet alors que, pour  $0,1 < x < 0,75$ , elle en contient deux. Un tel système est capable d'effectuer une centaine de cycles dans le domaine  $0 < x < 1$ .

La présence des modifications structurales se produisant dans le matériau cristallisé 2H-MoS<sub>2</sub> justifie l'intérêt d'un matériau amorphe : en effet, A.J. JACOBSON et al. (39) et J.J. AUBORN et al. (40) ont observé une meilleure réversibilité du système dans le cas de MoS<sub>2</sub> amorphe et cela dès le premier cycle (figure IV-2) permettant ainsi au système de cycliser réversiblement sur une plus grande quantité de lithium : plus de 500 cycles peuvent être réalisés.

#### IV-2-SYSTEME Li/ELECTROLYTE LIQUIDE/MoS<sub>3</sub> AMORPHE

MoS<sub>3</sub>, matériau amorphe, présente une diffusion locale isotrope des ions  $Li^+$  : il était supposé être un bon matériau d'électrode positive dans des générateurs électrochimiques secondaires. En réalité, le cyclage est limité en raison des modifications structurales locales se produisant dans le matériau lors de



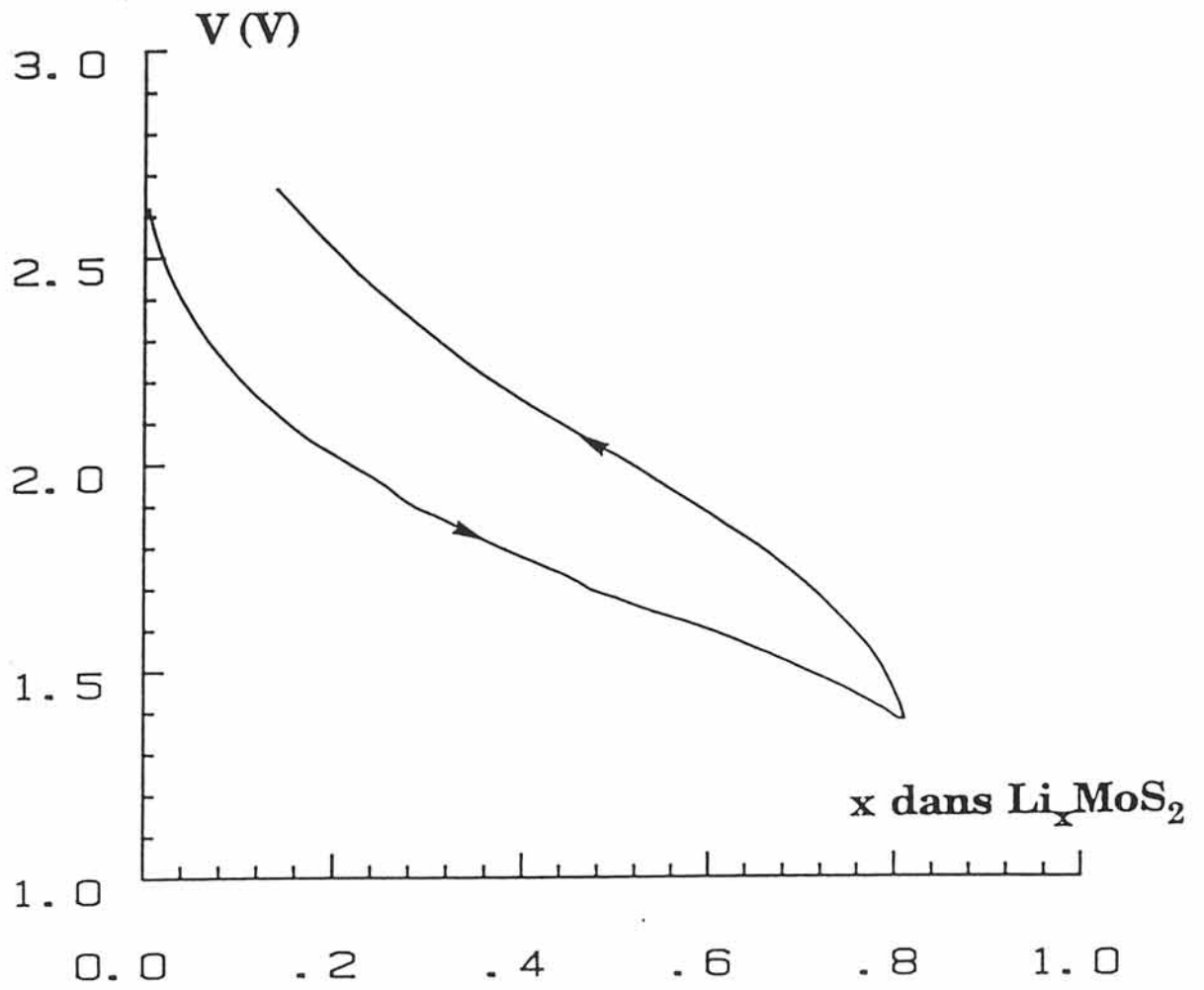


figure IV-2 : courbe de cyclage en continu d'un générateur  $\text{Li//MoS}_2$  (amorphe)  
d'après JACOBSON et al. (39)

l'intercalation du lithium comme c'était le cas pour le 2H-MoS<sub>2</sub>. MoS<sub>3</sub> ne semble donc être intéressant que dans des générateurs primaires.

Il a été montré que, chimiquement (par réaction avec le n-butyllithium, agent réducteur), il pouvait réagir jusqu'à 4 ions lithium dans MoS<sub>3</sub> (48) :



La figure IV-3 représente la courbe de décharge continue obtenue pour un générateur Li/LiClO<sub>4</sub>-dioxolane/MoS<sub>3</sub>.

Une étude EXAFS a montré que, dès que plus d'un ion lithium est introduit dans la structure hôte, il se produit des modifications structurales. Lors de l'intercalation du lithium, deux possibilités peuvent être envisagées pour l'électron libéré :

- soit il réduit le molybdène +5.
- soit il réduit l'ion disulfure S<sub>2</sub><sup>2-</sup> entraînant ainsi la rupture des paires S-S.

En réalité, la réduction de MoS<sub>3</sub> se fait en deux étapes :

\* pour  $0 \leq x < 2$ , l'intercalation entraîne préférentiellement la rupture des liaisons S-S (réduction de S<sub>2</sub><sup>2-</sup>) qui ne peuvent pas ensuite se recombinaison. Cette réaction semble être irréversible.

\* pour  $2 \leq x < 4$ , l'intercalation se poursuit par la réduction du molybdène +5 et l'apparition de clusters de molybdène (figure IV-4) (49).

#### IV-3-SYSTEME Li/ELECTROLYTE LIQUIDE/MoO<sub>3</sub> POLYCRISTALLIN

MoO<sub>3</sub> est caractérisé par une très bonne activité électrochimique. Au début de l'intercalation du lithium dans Li<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> ( $0 < x < 1$ ), il se produit une réaction irréversible se traduisant par une réorganisation des groupements octaédriques [MoO<sub>6</sub>] les uns par rapport aux autres. Lorsque l'intercalation du lithium se poursuit dans la structure distordue ( $x > 1$ ), les modifications structurales deviennent

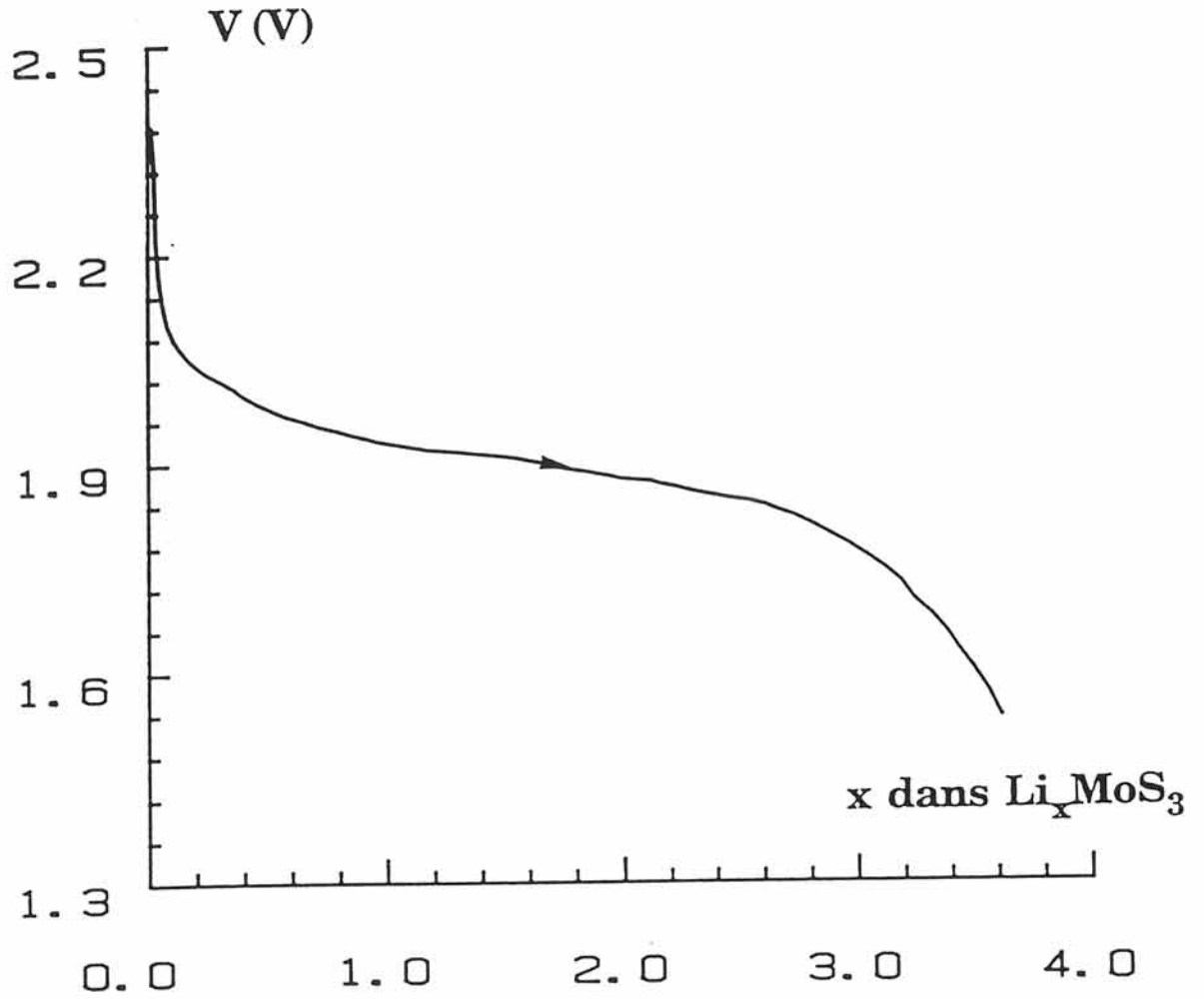


figure IV-3 : courbe de décharge en continu d'un générateur  
 Li/LiClO<sub>4</sub>-dioxolane/MoS<sub>3</sub> (amorphe)  
 d'après JACOBSON et al. (48) ( $J=0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ )

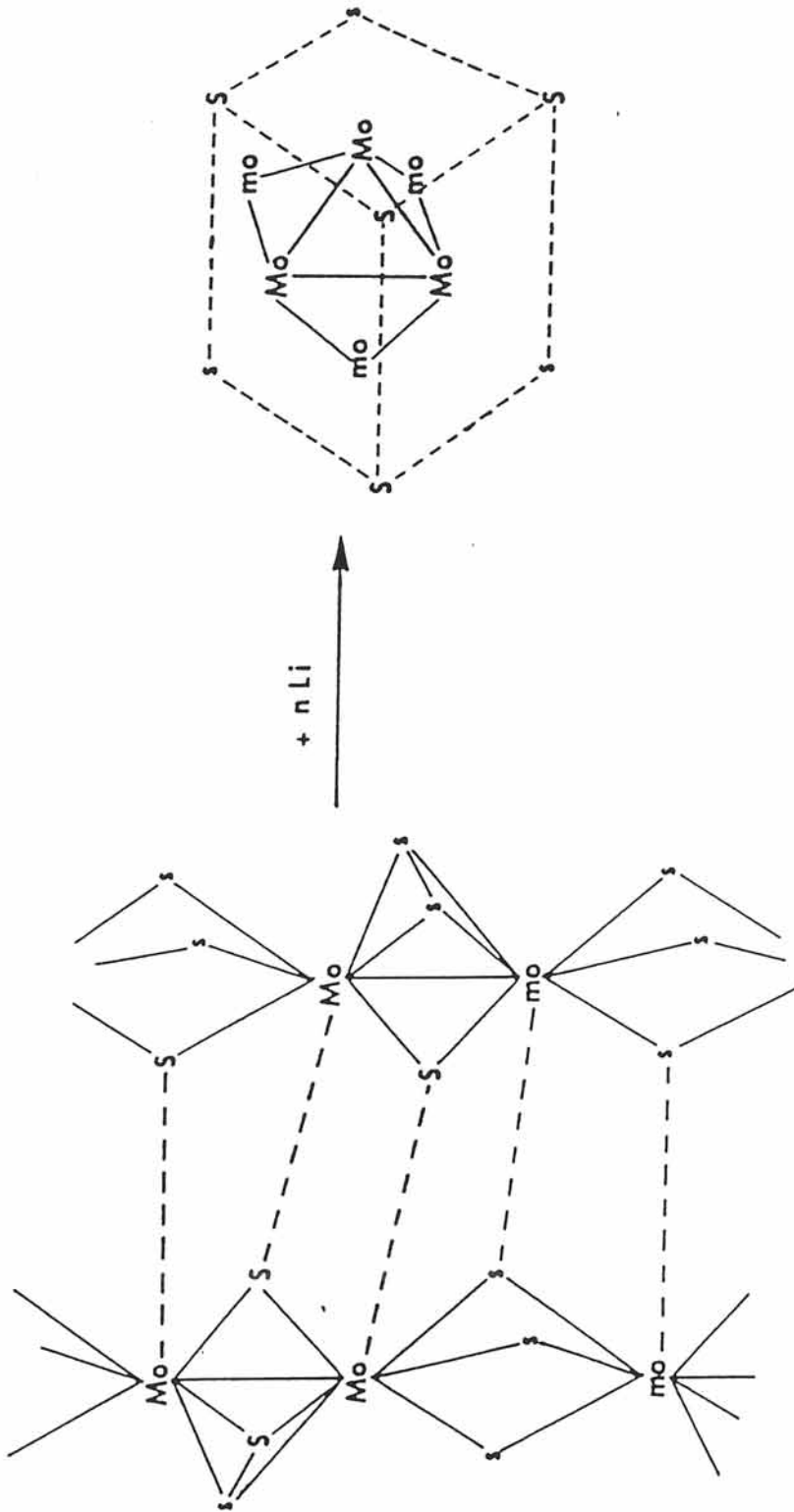


figure IV-4 : formation de clusters de molybdène lors de l'intercalation du lithium dans MoS<sub>3</sub> d'après (49)

réversibles (50). La figure IV-5 représente la courbe de cyclage intensiostatique obtenue pour un générateur Li/LiClO<sub>4</sub>-CP/MoO<sub>3</sub> : ce dernier a été réalisé à partir de 90 mg de poudre mélangés à une certaine quantité de graphite fortement divisé, ketjenblack (13 % en masse). La courbe est caractérisée par des plateaux correspondant aux différentes modifications structurales.

#### IV-4-SYSTEME Li/ELECTROLYTE LIQUIDE/MoO<sub>y</sub>S<sub>z</sub> (FILM MINCE)

Un grand nombre de générateurs électrochimiques a été réalisé. Notre but était de comparer leurs performances électrochimiques respectives en fonction de la teneur en oxygène de l'électrode positive MoO<sub>y</sub>S<sub>z</sub>. En effet, rappelons que les résultats obtenus lors de l'étude XPS ont révélé que la présence de certains degrés d'oxydation du molybdène ou du soufre dépendait de manière importante de la composition des films minces ce qui bien entendu influe sur les performances du générateur (capacité, densité d'énergie,...).

##### IV-4-1-Courbes de cyclage électrochimique de différents générateurs électrochimiques Li/E.L./MoO<sub>y</sub>S<sub>z</sub>

La figure IV-6 représente les courbes de cyclage électrochimique de quelques générateurs réalisés à partir de films minces de différentes compositions. Tous les cyclages ont été effectués dans les mêmes conditions c'est-à-dire à une densité de courant de 3 μA.cm<sup>-2</sup> sur un domaine de potentiel compris entre 3 V et 1,6 V. En dehors de ces bornes, on observe une polarisation très importante du système. Chaque décharge et charge est suivie d'une relaxation de soixante minutes. La tension OCV (Open Circuit Voltage) initiale des générateurs est comprise entre 2,9 V et 3,1 V suivant la composition de l'électrode positive ; la tension est d'autant plus élevée que la teneur en oxygène est importante.

Les films relativement riches en oxygène ( $y > 1$ ) sont ceux qui se prêtent le

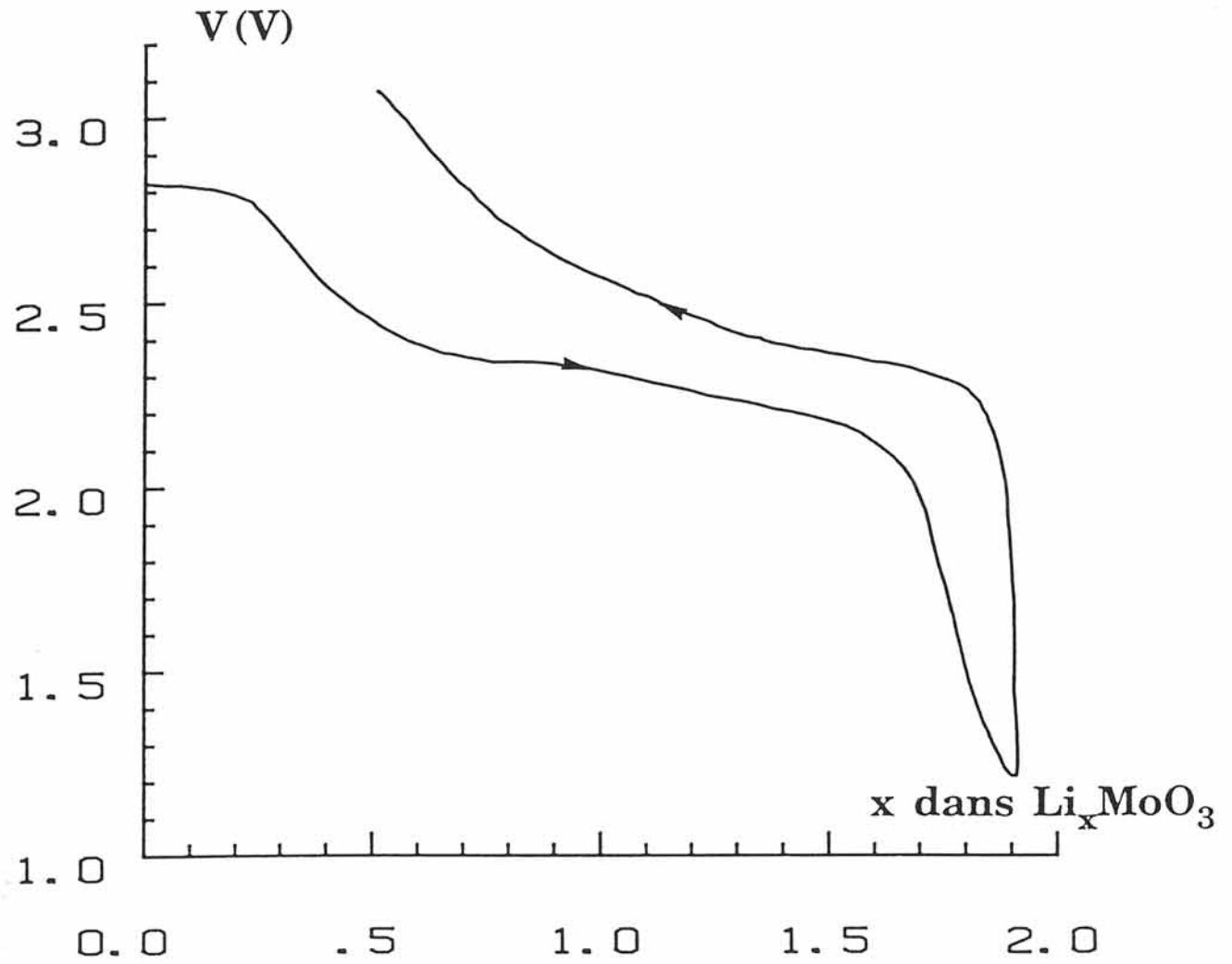


figure IV-5 : courbe de cyclage en continu d'un générateur  $\text{Li}/\text{LiClO}_4\text{-PC}/\text{MoO}_3$   
( $J=50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , seuil haut=3 V, seuil bas=1,2 V)

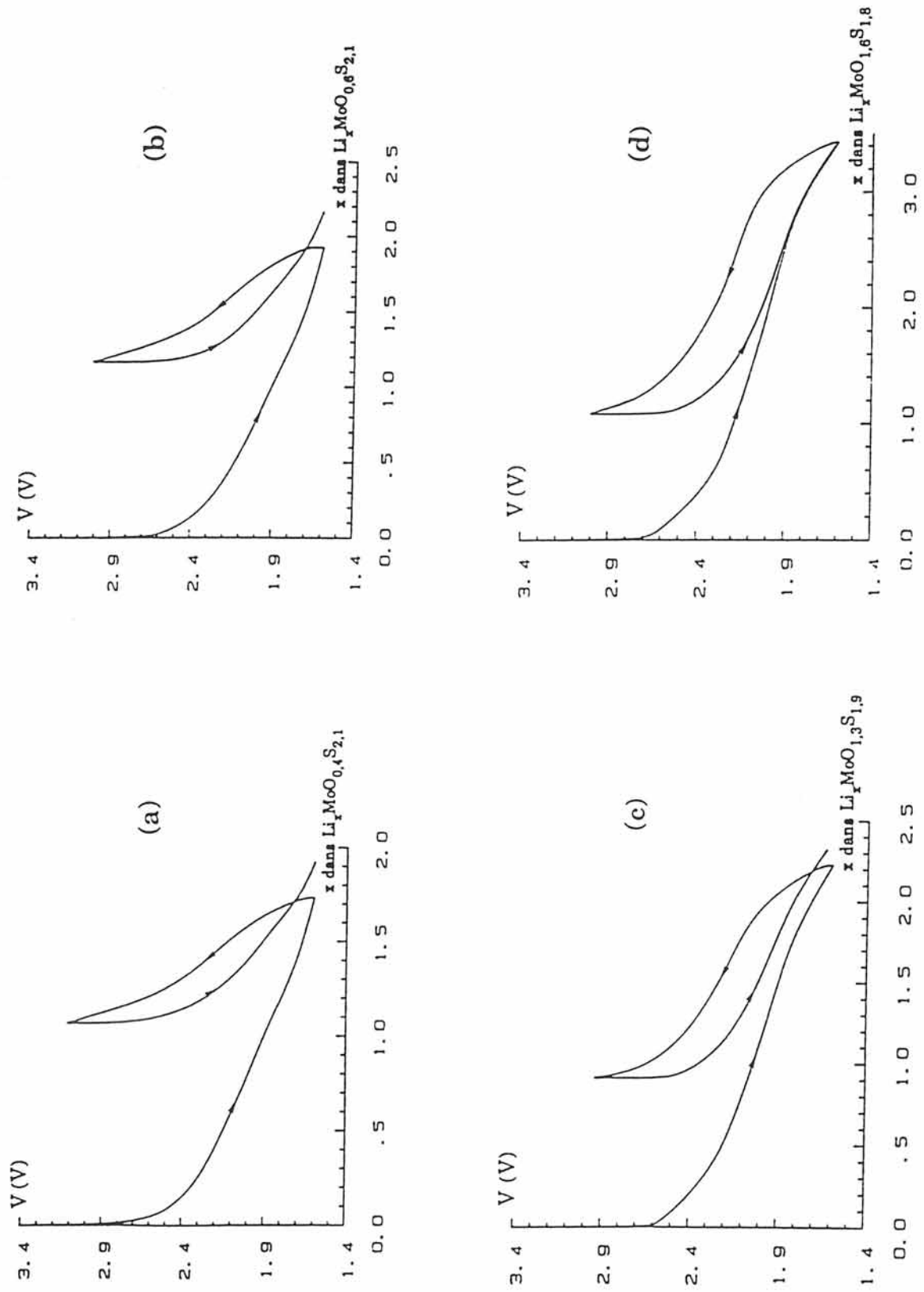


figure IV-6 : courbes de cyclage électrochimique de différents générateurs  
 $\text{Li}/\text{LiAsF}_6\text{-EC-PC-DME}/\text{MoO}_y\text{S}_z$  ( $J = 3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

mieux aux réactions d'intercalation et de désintercalation du lithium. A la première décharge, jusqu'à 3,5 lithium peuvent être intercalés dans un film de composition  $\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,8}$  (figure IV-6d) alors que seulement 1,7 lithium sont intercalés dans les mêmes conditions, dans un film de composition  $\text{MoO}_{0,4}\text{S}_{2,1}$  (figure IV-6a). Dans le premier cas, 68 % de la capacité initiale est recouverte à la fin de la deuxième décharge alors que dans le second cas, le système a perdu 50 % de sa capacité lors du deuxième cycle.

Lors de l'étude XPS, il a été observé que le molybdène +6 et le soufre sous forme de paires disulfures  $\text{S}_2^{2-}$  étaient les espèces chimiques qui étaient réduites. Or, dans les films pauvres en oxygène ( $y < 1$ ), ces espèces sont en minorité. A l'issue des résultats XPS, nous en avons déduit qu'il se produisait une réaction irréversible à la surface de l'électrode positive : le potentiel mesuré est en réalité le potentiel de surface, le matériau n'ayant pas la possibilité de s'homogénéiser.

Pour un taux d'oxygène supérieur ( $y > 1$ ), le molybdène +6 et les paires  $\text{S}_2^{2-}$  commencent à apparaître en quantité importante, permettant ainsi aux réactions d'oxydoréduction de se produire plus facilement. Le lithium peut s'intercaler et se désintercaler avec plus de facilité que dans les films pauvres en oxygène.

Il est important de noter que dans les trois premiers cas (figures IV-6a, IV-6b et IV-6c), la quantité de lithium intercalé au cours des décharges successives est toujours supérieure à celle du lithium désintercalé lors des charges : cela se traduit par un décalage des cycles (figure IV-7) ce qui permet d'expliquer l'augmentation de la capacité massique observée sur les courbes (a) et (b) de la figure IV-8. Jusqu'à 10 ions lithium peuvent réagir, phénomène qu'il nous est actuellement impossible d'expliquer. L'oxydation est plus difficile que la réduction : elle l'est d'autant plus que le nombre de cycles augmente. A chaque décharge, il se produit une réaction irréversible (le domaine dans lequel se produit cette dernière est sensiblement le même quelle que soit la composition du film mince : il correspond à l'intervalle dans lequel  $x$  est compris entre 0 et 1) de telle sorte que le système finit par être saturé en lithium et le cyclage électrochimique devient impossible, imposant ainsi un nombre limité de cycles ( $< 50$ ) alors que les films riches en oxygène permettent la réalisation de plus de 200 cycles mais, dans ce cas, le système perd 50 % de sa capacité initiale (figure IV-9).



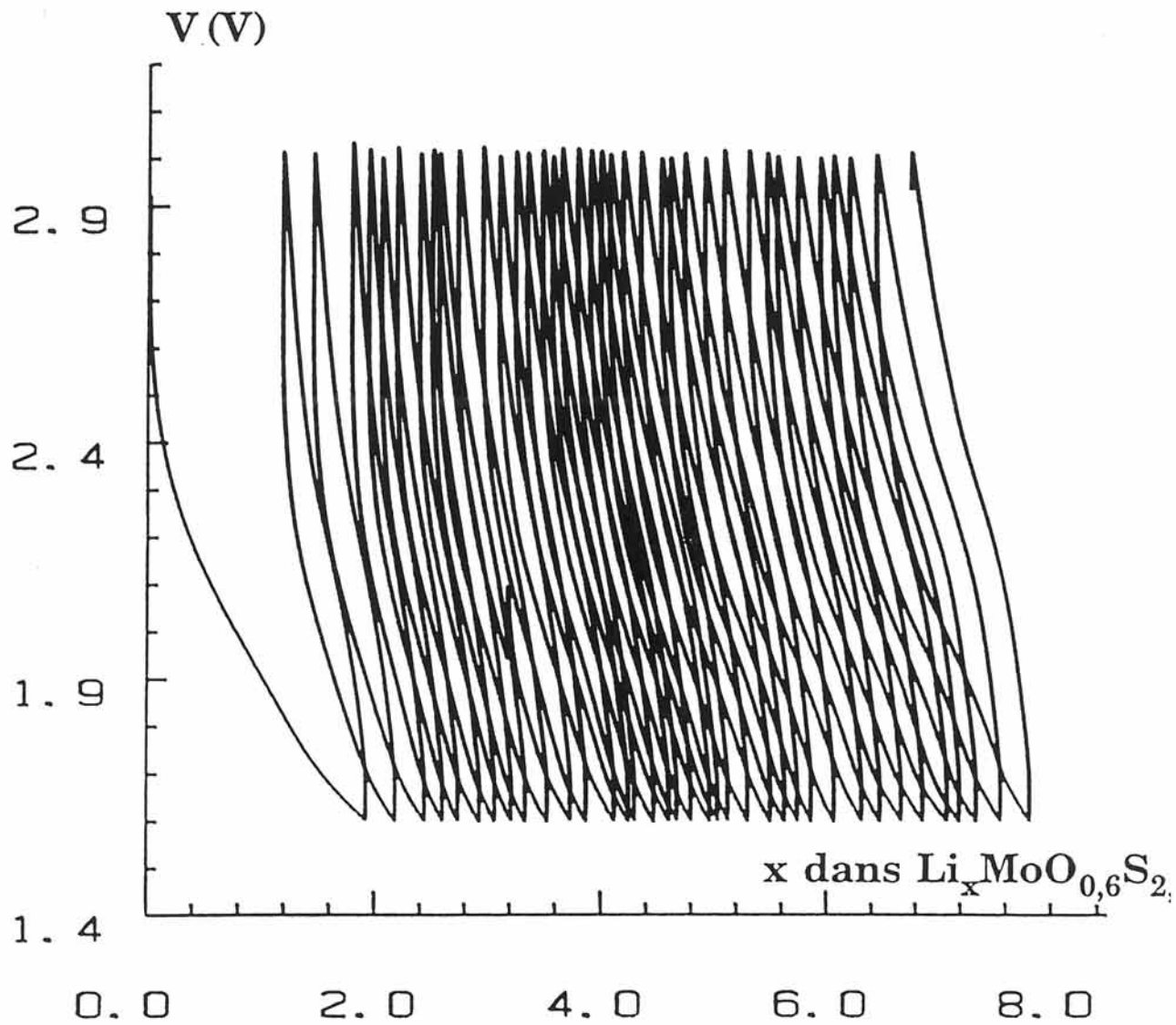


figure IV-7 : courbe de cyclage électrochimique d'un générateur  
 $\text{Li}/\text{LiAsF}_6\text{-EC-PC-DME}/\text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,0}$  ( $J=3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

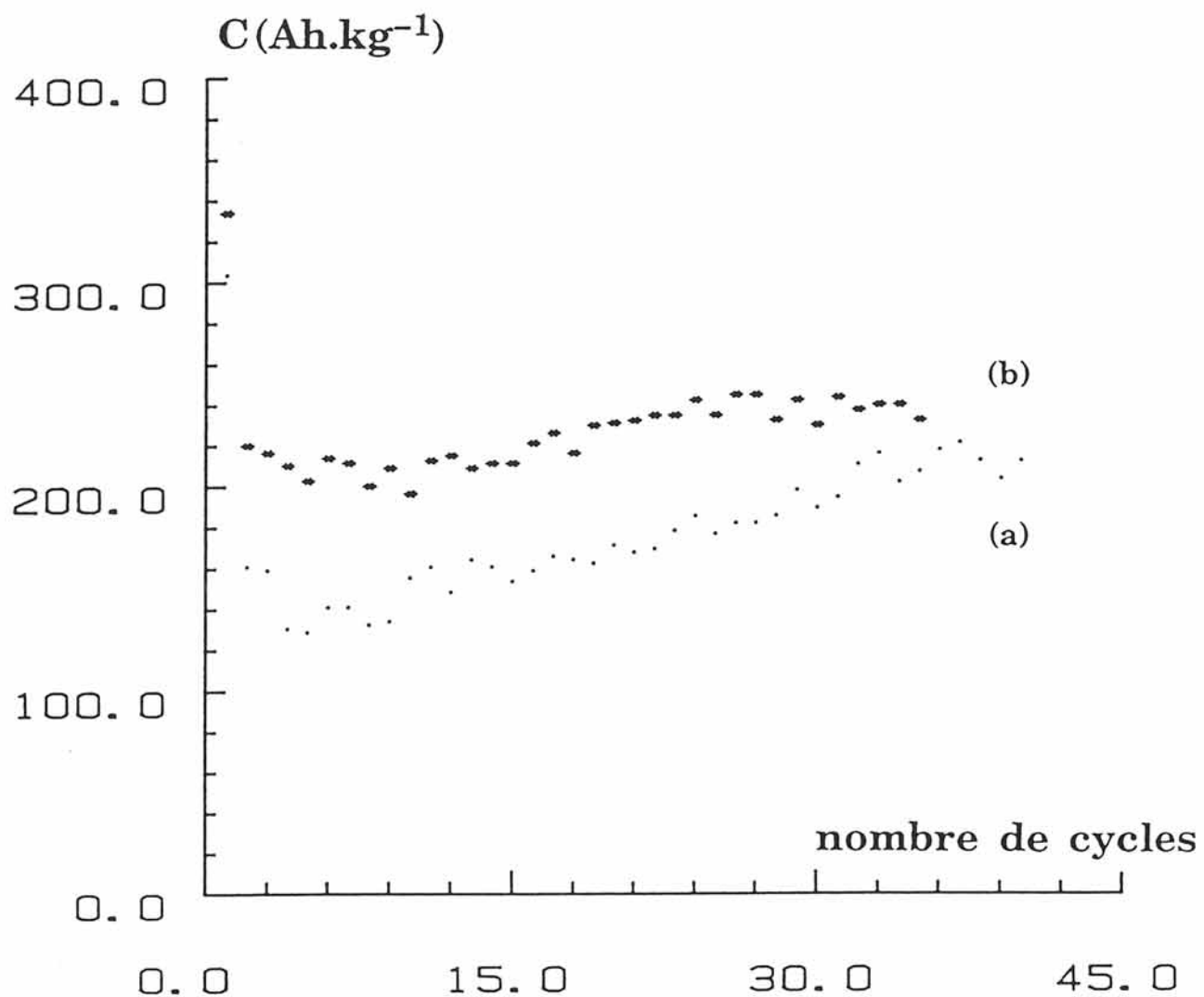


figure IV-8 : évolution de la capacité massique de quelques électrodes de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  en fonction du nombre de cycles :  
 (a)  $\text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,1}$   
 (b)  $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{1,9}$

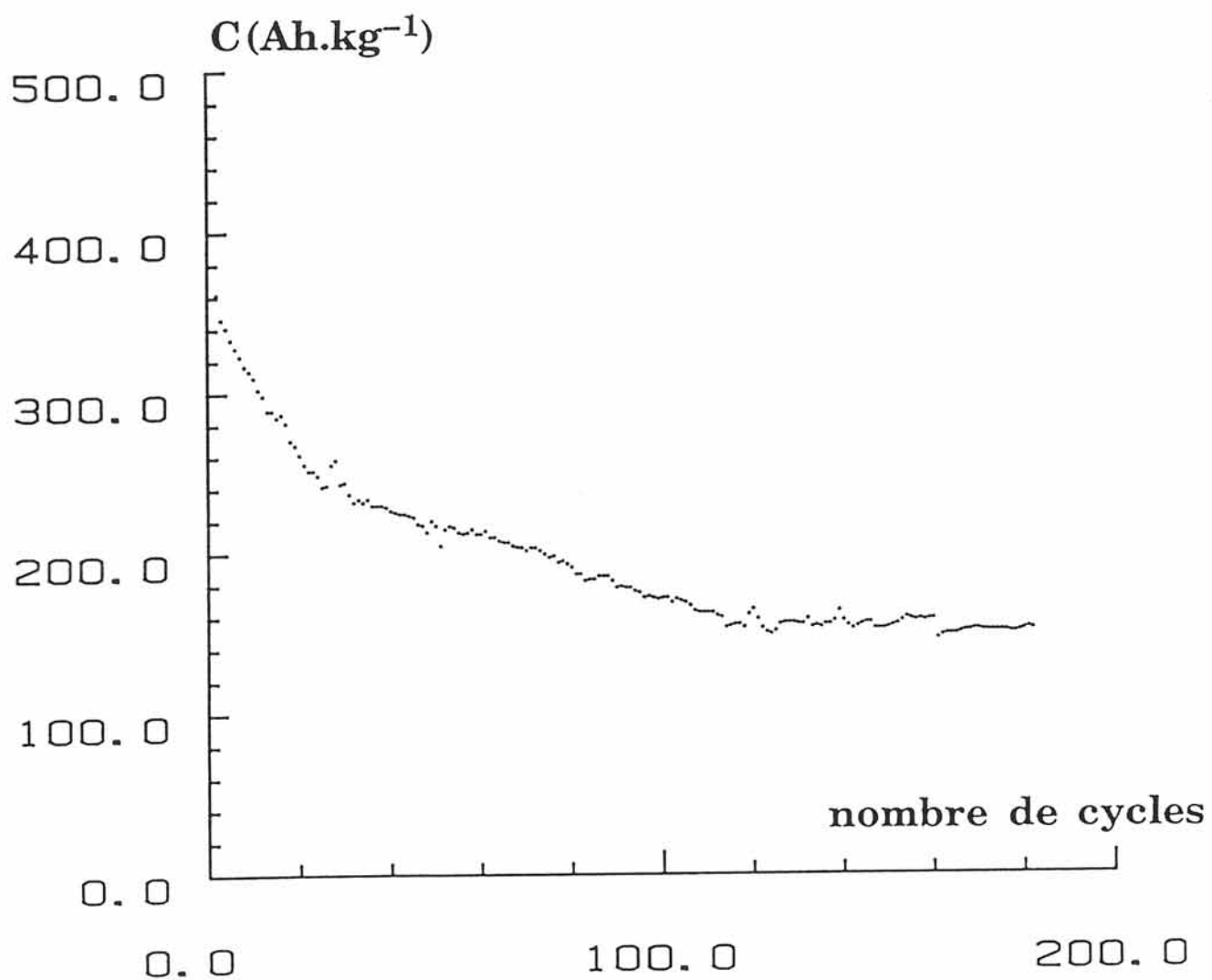


figure IV-9 : évolution de la capacité massique d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,8}$

#### IV-4-2-Etude par voltamétrie cyclique

Une étude par voltamétrie cyclique nous a aidé à déterminer à quel stade de la décharge et de la charge se produisaient les réactions d'oxydoréduction mises en évidence lors de l'étude par XPS.

La voltamétrie cyclique est une technique permettant de réaliser des réactions d'oxydoréduction à potentiel  $V$  contrôlé et de mesurer le courant  $I$  résultant de ces réactions : on obtient alors des courbes  $I=f(V)$ . Par convention, le courant anodique est positif alors que le courant cathodique est négatif.

Les cyclages potentiostatiques sont étroitement liés aux cyclages intensiostatiques. En effet nous avons vu dans le chapitre I que :

$$dQ = I.dt \quad (1)$$

$$dQ = (F.m/3600.M).dx \quad (2)$$

où  $F$  est le nombre de FARADAY,  $dx$  la quantité de lithium intercalé,  $m$  la masse active et  $M$  la masse molaire du matériau d'électrode positive.

Cela revient à écrire que :

$$dx/dt = 3600.I.M/F.m \quad (3)$$

D'autre part :

$$(dx/dt) = (dx/dV).(dV/dt) \quad (4)$$

où  $(dV/dt)$  est la vitesse de balayage en potentiel qui est maintenue constante, ce qui donne :

$$(dx/dt) = A (dx/dV)$$

Il est alors possible de trouver une relation entre  $dx/dV$  et le courant  $I$  :

$$dx/dV = (3600.M/F.m.A).I \quad (5)$$

Ainsi, la variation  $I=f(V)$  enregistrée par voltamétrie cyclique est proportionnelle à celle  $dx/dV=f(V)$  obtenue par dérivation de la courbe intensiostatique  $V=f(x)$  :  $dx/dV$  est appelée capacité incrémentale. Afin de satisfaire aux conventions prises quant au signe de courant, la capacité incrémentale est prise égale à  $-dx/|dV|$ .

A titre d'exemple, afin de confirmer l'analogie entre les résultats obtenus par chacune des deux méthodes, la figure IV-10a représente le voltamogramme obtenu pour le système  $Li/LiAsF_6\text{-}EC\text{-}PC\text{-}DME/MoO_{1,6}S_{1,8}$ . La vitesse de balayage est de  $30 \text{ mV.h}^{-1}$ . Le domaine de potentiel balayé correspond à un cycle (décharge-charge). On a également représenté la courbe dérivée :  $-dx/|dV|=f(V)$  obtenue dans les mêmes conditions pour le même système (figure IV-10b). L'analyse de ces courbes montre que trois pics sont visibles lors de la première décharge (2,55 V, 2,2 V et 1,95 V) correspondant à trois réactions de réduction distinctes. En revanche, lors de la charge, un seul pic d'oxydation est observé. Lors de la deuxième décharge, un pic demeure nettement visible (2,0 V) ; un second pic (2,55 V) est encore très faiblement observable, le troisième (2,2 V) ayant totalement disparu. Le pic d'oxydation est beaucoup moins important. Le pic situé à 2,55 V en réduction est probablement masqué, en oxydation, par le pic intense situé à 2,2 V : on peut déceler en léger épaulement à la droite de ce dernier.

Cette évolution confirme l'existence d'une réaction irréversible lors de la première décharge. Les cycles suivants sont parfaitement identiques.

Une étude de l'évolution de la courbe  $-dx/|dV|=f(V)$  a été réalisée en fonction de la composition des films minces de  $MoO_yS_z$  (figure IV-11). L'allure des courbes est totalement différente suivant la concentration en oxygène :

◆ pour  $y < 1$  (figures IV-11a et IV-11b), les deux pics de la première réduction (2,0 V et 2,25 V) dominant très nettement lors du premier cycle et sont quasiment inexistantes lors de la deuxième décharge (figure IV-11b). Le pic de

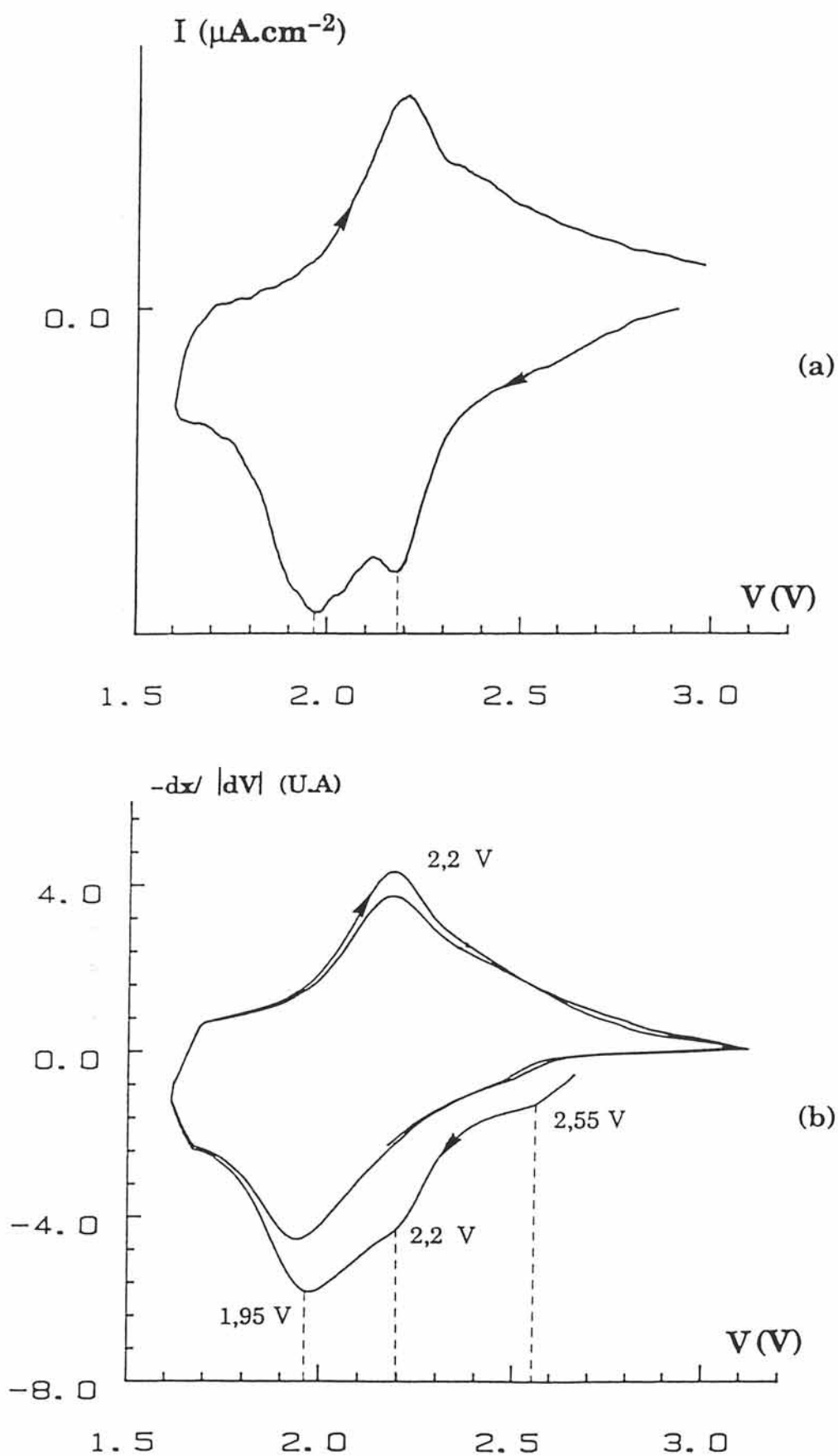


figure IV-10 : comparaison entre la courbe de voltamétrie cyclique (a) et la variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel pour le système  $\text{Li/LiAsF}_6\text{-EC-PC-DME/MoO}_{1.6}\text{S}_{1.8}$  (b)

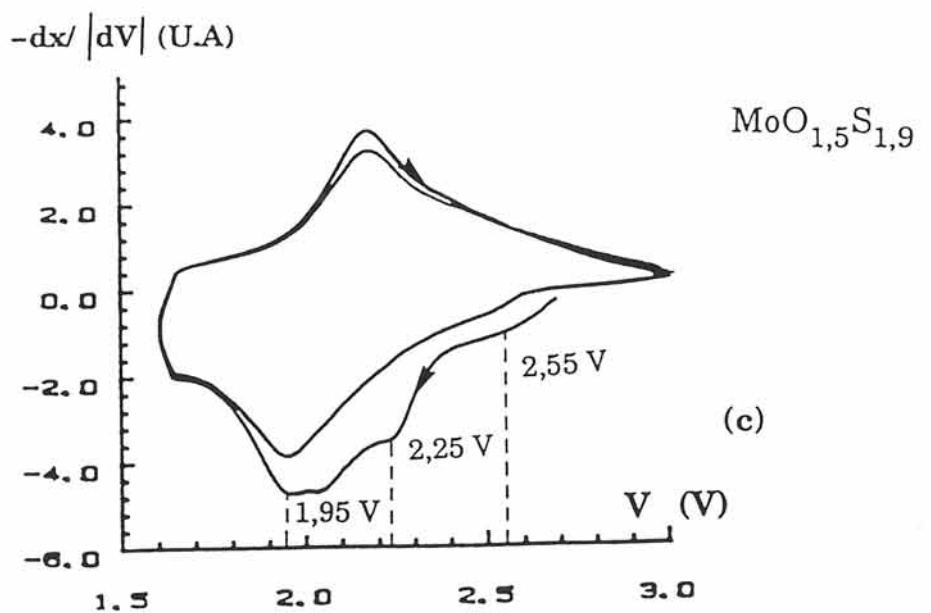
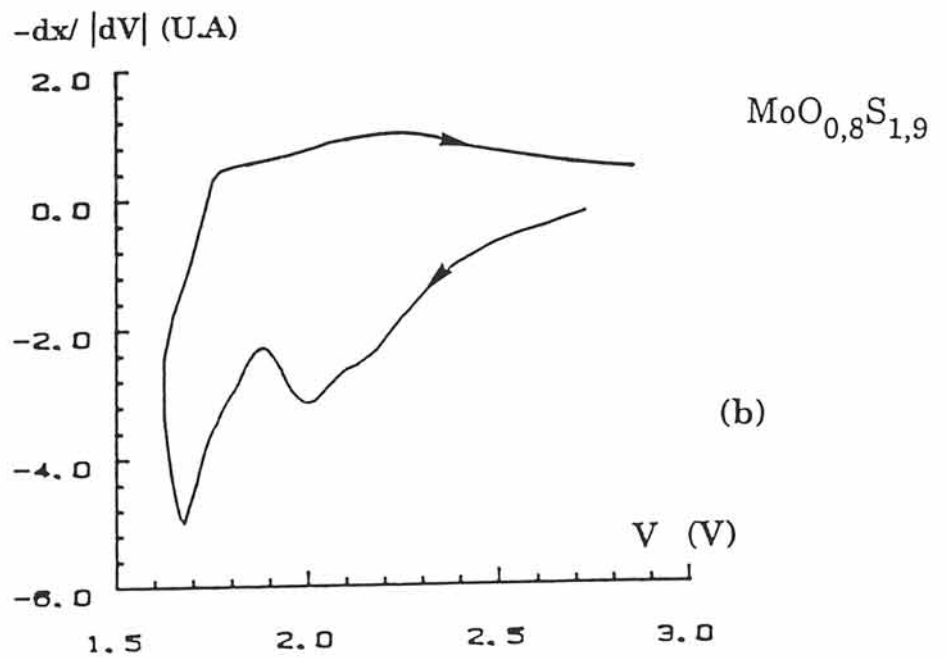
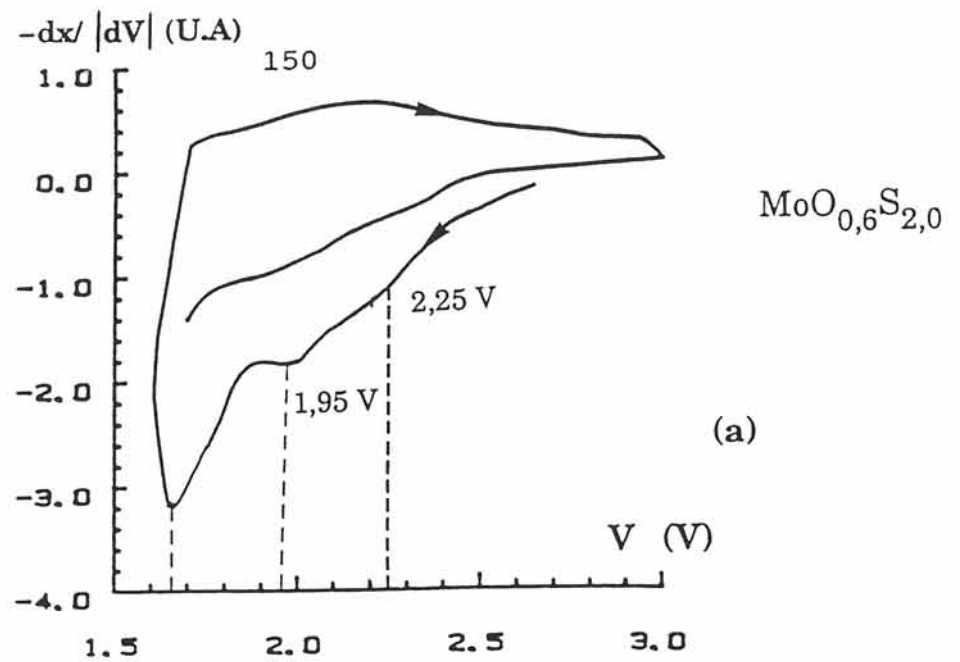


figure IV-11 : variation de de la capacité incrémentale avec le potentiel obtenue pour quelques générateurs  $\text{Li}/\text{LiAsF}_6\text{-EC-PC-DME}/\text{MoO}_y\text{S}_z$

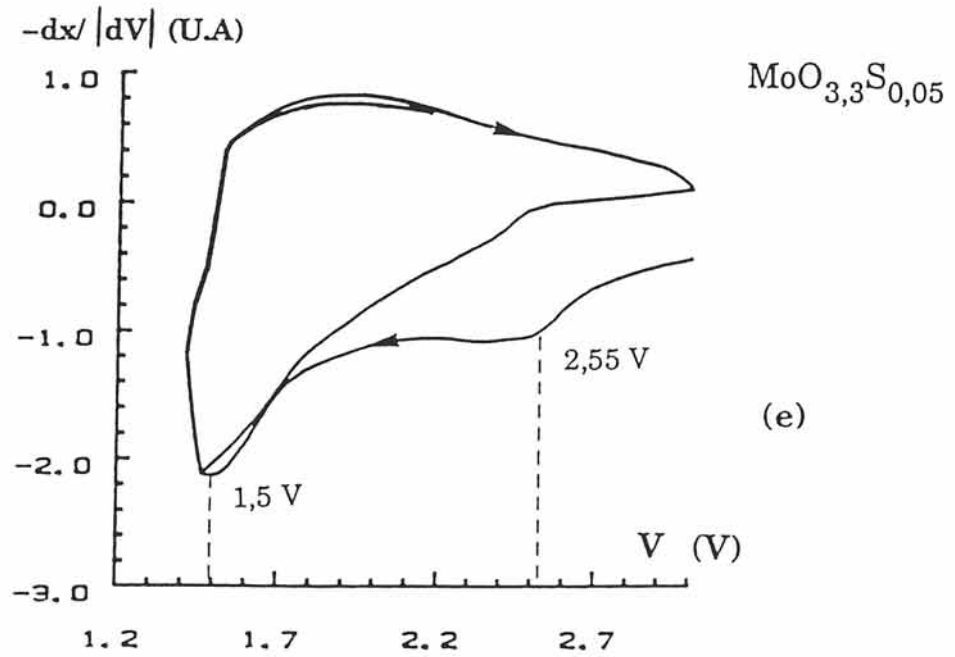
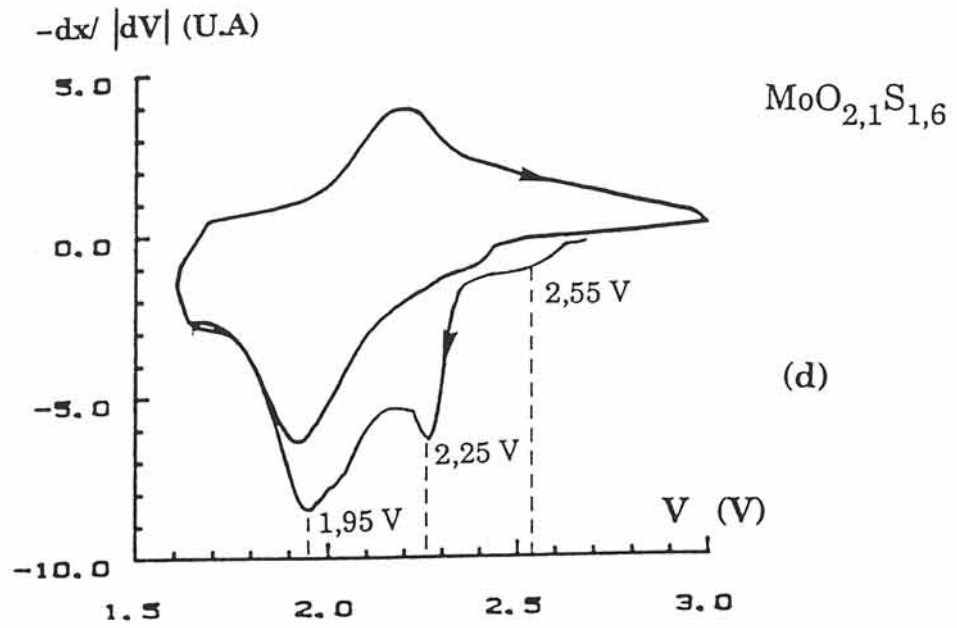


figure IV-11 : variation de de la capacité incrémentale avec le potentiel obtenue pour quelques générateurs Li/LiAsF<sub>6</sub>-EC-PC-DME/MoO<sub>y</sub>S<sub>z</sub>



réoxydation est quant à lui très large. On observe également un pic important à 1,65 V pouvant être attribué à la réaction irréversible constatée sur les courbes de cyclage (paragraphe IV-4-1, figures IV-6a et IV-6b). Ce comportement confirme la faible réversibilité des matériaux ayant cette composition.

◆ pour  $1 < y < 2$  (figures IV-11c et IV-11d), comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, il y a toujours une réaction irréversible mais le pic de réoxydation est beaucoup plus net. Le pic à 1,65 V est dans ce cas inexistant.

◆ pour  $y > 3$ , correspondant à une couche où le taux de soufre est quasiment nul (figure IV-11e), aux deux pics de la première réduction (2,0 V et 1,5 V) correspond un pic de réoxydation très large et mal défini.

Suivant les résultats d'XPS (figure III-24) montrant l'évolution du soufre et du molybdène au cours du cyclage électrochimique et les observations faites précédemment sur les courbes dérivées, une attribution de certains pics peut être envisagée. Le pic situé à 2,55 V peut déjà être attribué à la réduction (en grande partie irréversible) du  $\text{Mo}^{6+}$ . L'intensité des pics de réduction situés à 2,25 V et 2,0 V semble augmenter avec la teneur en oxygène : ils pourraient donc concerner des espèces chimiques dont la présence est très fortement liée à la concentration en oxygène et, en particulier, la réduction des paires disulfures ainsi que les autres types de molybdène. En effet, à ces potentiels, correspond un taux d'intercalation compris entre 1 et 2 suggérant que de nombreux ions peuvent être impliqués. Une attribution plus précise des pics est, à ce stade de l'étude, impossible.

## IV-5-PROPRIETES CINETIQUES DES OXYSULFURES DE MOLYBDENE

### IV-5-1-Méthode de détermination du coefficient de diffusion du lithium dans les films minces d'oxysulfures de molybdène

Cette méthode, élaborée par A. HONDERS et al. (51), consiste à imposer au générateur des décharges ou des charges, systématiquement suivies de périodes de

relaxation limitées par un critère de stabilité en temps et pouvant donc être très longues. On obtient ainsi l'évolution réelle du potentiel OCV (Open Circuit Voltage) avec le taux d'intercalation  $x$  du lithium.

A partir de la deuxième loi de FICK, qui n'est valable que dans le cas d'une solution solide, il est possible de déterminer la variation  $\Delta E$  correspondant à la différence entre le potentiel  $E(t)$  à un instant  $t$  de la relaxation et le potentiel  $E(0)$  à la fin de la décharge ou de la charge :

$$\Delta E = (A.k_t/S).(2\sqrt{t/\pi D} - t/\delta) \quad (1)$$

où :  $A$  est une constante

$S$  est la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte

$k_t$  est égal à  $d \ln a / d \ln c$  où  $a$  est l'activité de l'ion inséré et  $c$  sa concentration

$\delta$  est l'épaisseur de l'électrode

$D$  est le coefficient de diffusion chimique de l'ion inséré.

Cette différence  $\Delta E$  représente l'homogénéisation de la concentration du lithium dans toute l'épaisseur de la couche. L'expression (1) peut se décomposer en deux parties : une partie linéaire dépendant de  $k_t \sqrt{t/D}$  et un second terme dépendant de  $k_t t$ .

La première étape de la méthode consiste à porter cette différence  $\Delta E$  en fonction de  $\sqrt{t}$  (figure IV-12b). Pour des valeurs de  $t$  très faibles, le terme en  $t/\delta$  sera négligeable devant le terme en  $\sqrt{t/D}$ . La variation  $\Delta E$  pourra donc être assimilée à une droite  $D'$  de pente :

$$p' = (A k_t / S) . (2\sqrt{1/\pi D}) \quad (2)$$

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe  $\Delta E = f(\sqrt{t})$  permet de calculer la valeur de la chute ohmique  $RI$  qui dépend de la résistivité du matériau d'électrode positive.

La deuxième étape de la méthode (figure IV-12c) consiste à calculer la

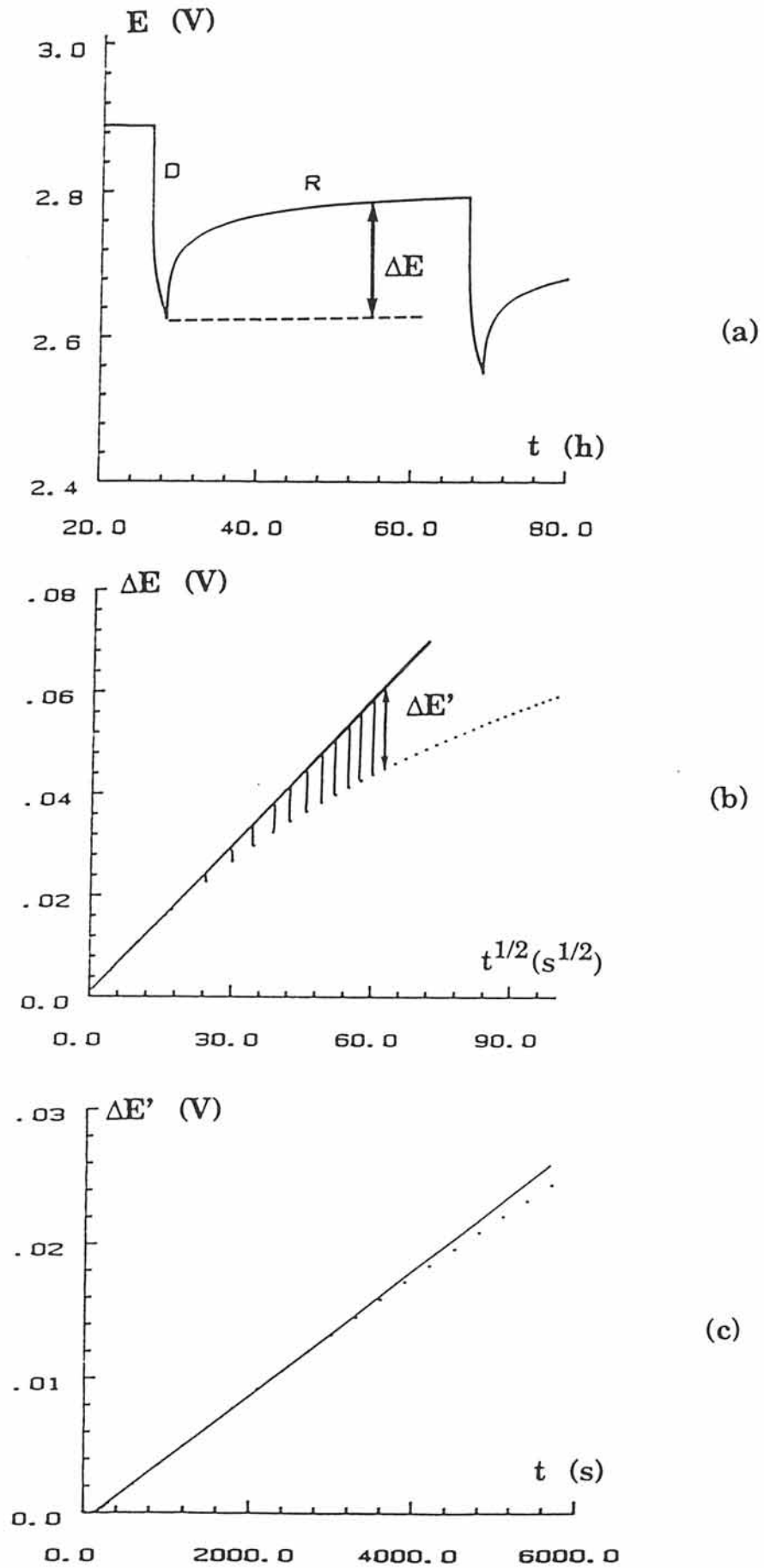


figure IV-12 : illustration des différentes étapes de calcul du coefficient de diffusion chimique  $D$

différence  $\Delta E'$  entre la courbe  $\Delta E = f(\sqrt{t})$  et l'extrapolation de sa partie linéaire, cette variation est une fonction linéaire:  $\Delta E' = (Ak_t/S\delta).t$  de pente :

$$p'' = Ak_t/S\delta \quad (3)$$

Le rapport des deux pentes obtenues  $p''/p'$  nous permet d'éliminer les inconnues telles que A,  $k_t$ , S. Le coefficient de diffusion D peut être aisément déduit à partir de l'égalité :

$$D = (p''/p' \cdot \delta \cdot 2/\sqrt{\pi})^2 \quad \text{en cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4)$$

Certaines conditions sont à respecter à savoir les durées de décharge (ou charge) et de relaxation respectivement  $t_p$  (durée de passage de courant) et t. En effet, il faut que :

$$t_p > 0,25\delta^2/D$$

$$t < 0,25\delta^2/D$$

t représente la durée de la validité de l'expression (1).

#### IV-5-2-Diffusion du lithium dans les films minces d'oxysulfures de molybdène

L'évolution du coefficient de diffusion, D, aux divers stades de la décharge a été déterminée : il a ainsi été possible de corréler cette évolution à la forme des courbes de première décharge en continu de générateurs de même composition.

Il est important de noter que les observations qui vont suivre concernent les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  riches en oxygène ( $y > 1$ ). En effet, dans les films pauvres en oxygène ( $y < 1$ ), les coefficients de diffusion ne peuvent pas être calculés par la méthode décrite précédemment : la courbe correspondant à la figure IV-12b ne présente pas de partie linéaire ; rappelons que dans ce type de films,

le lithium ne diffuse quasiment pas mais reste à la surface de l'électrode positive.

La figure IV-13 représente la variation de  $\log D$  en fonction du taux d'intercalation  $x$  observée pour un film mince de composition  $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,6}$  accompagnée de la décharge en OCV réalisée pour un film mince de même composition : le temps de décharge est de 2 heures pour une densité de courant de  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et la relaxation est limitée par un critère de stabilité de  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$  : entre deux et six jours de relaxation sont nécessaires pour atteindre le seuil de stabilité imposé (figure IV-14). La courbe  $V_{\text{OCV}} = f(x)$  ne présente aucun palier ce qui signifie qu'il n'y a pas de domaines biphasés pour les valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 1,3.

Au début de la décharge, le coefficient de diffusion du lithium est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , valeur qui est très peu différente de celles observées par différents auteurs dans  $\text{MoS}_2$  cristallisé ou amorphe sous forme de poudre et dans les films minces de  $\text{MoS}_2$  (52-55) (tableau IV-1).

La figure IV-13 indique que la diffusion du lithium dans l'électrode positive dépend du taux d'intercalation  $x$ . On pourrait considérer trois domaines de composition :

- \* zone I :  $0 < x < 1,0$  où  $2,25 \text{ V} < V < 2,9 \text{ V}$
- \* zone II :  $1,0 < x < 1,3$  où  $2,2 \text{ V} < V < 2,25 \text{ V}$
- \* zone III :  $1,3 < x < 3,0$  où  $1,85 \text{ V} < V < 2,2 \text{ V}$

Dans la zone I, le coefficient de diffusion augmente avec  $x$  ce qui peut s'expliquer par le fait qu'un grand nombre de sites sont disponibles permettant ainsi au lithium de se déplacer facilement. De plus, rappelons que, pour  $x < 1$ , les sites majoritaires sont des sites octaédriques coexistant avec des sites trigonaux prismatiques et des bipyramides à base triangulaire ce qui favorise la diffusion du lithium.

Dans la zone II, le coefficient de diffusion diminue or c'est dans ce domaine de composition que commencent à apparaître les nouvelles espèces chimiques ( $\text{Mo}^0$  et  $\text{S}^{2-}$  semblable à celui rencontré dans  $\text{Li}_2\text{S}$ ). Dans la zone III, la forme des courbes de relaxation n'obéit plus à la loi de FICK :  $\text{Mo}^0$  et  $\text{S}^{2-}(\text{Li}_2\text{S})$  sont

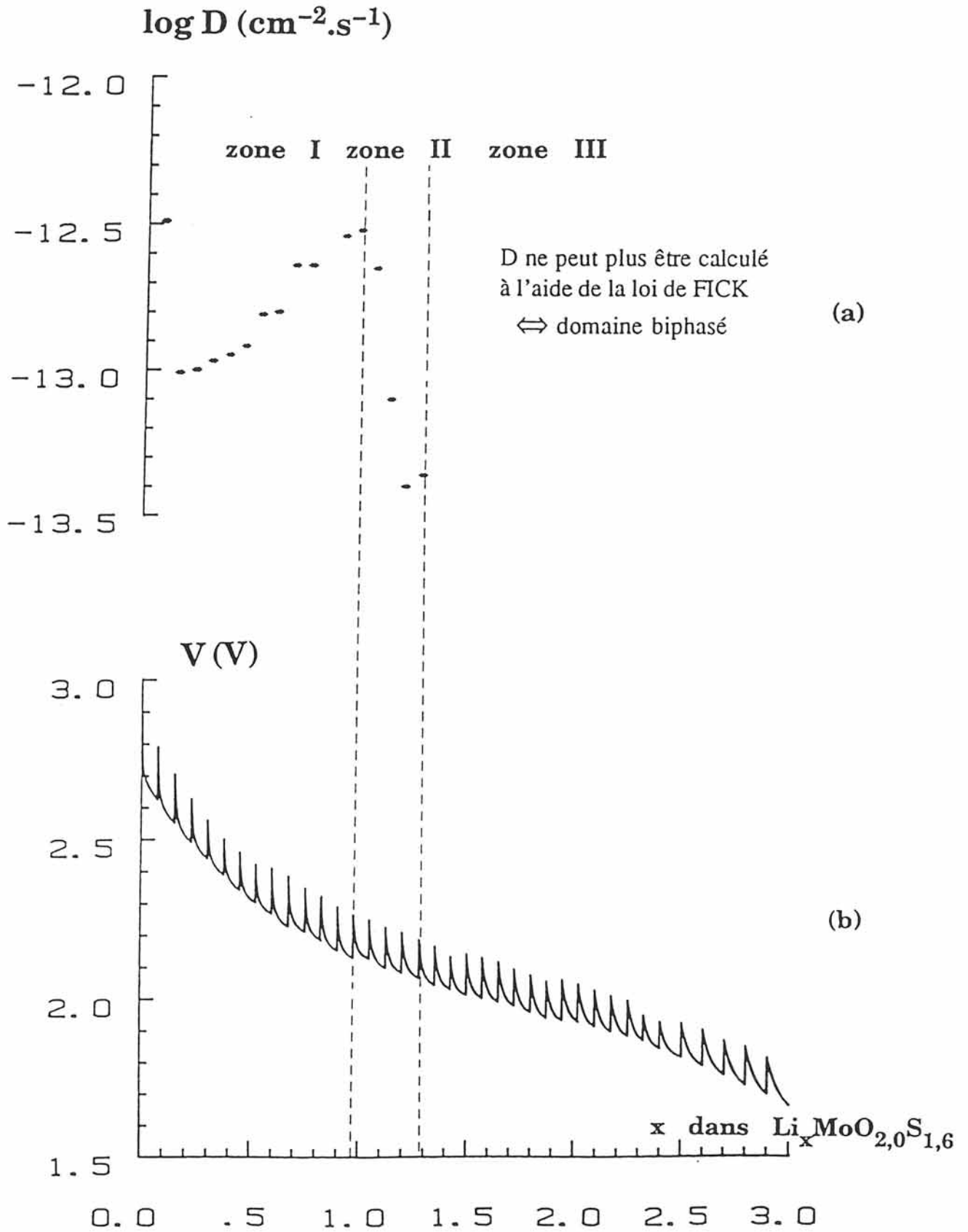


figure IV-13 : (a) évolution du logarithme du coefficient de diffusion chimique du lithium dans un film mince de composition  $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,6}$   
 (b) évolution du potentiel thermodynamique (OCV) en fonction du taux de lithium dans  $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,6}$

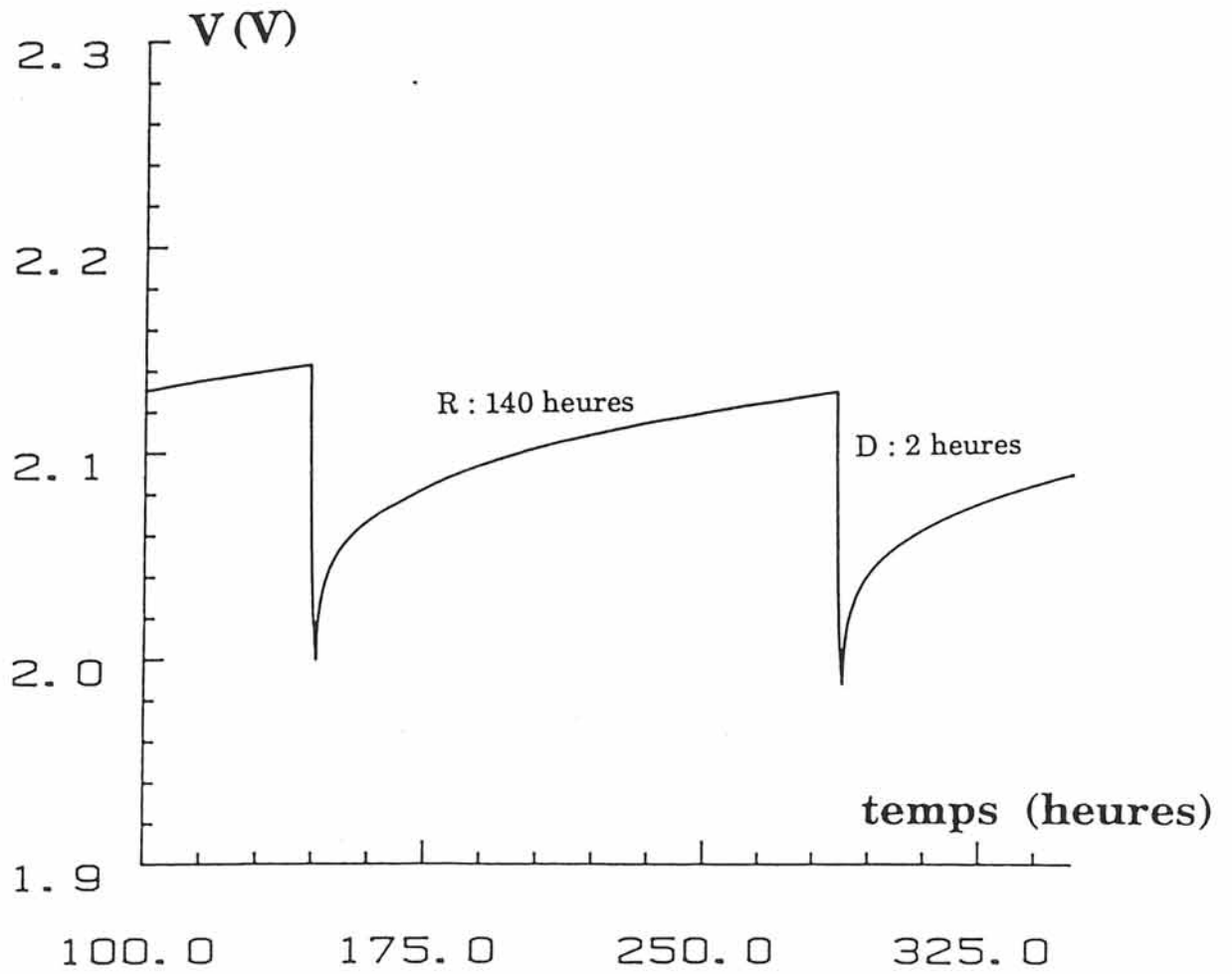


figure IV-14 : évolution du potentiel d'un générateur  $\text{Li/E.L/MoO}_{2,0}\text{S}_{1,6}$  en fonction du temps

chaîne électrochimique	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	technique de détermination	réf.
Li/E.L/MoS <sub>2</sub> (cristallisé) MoS <sub>2</sub> sous forme de poudre	10 <sup>-11</sup>	méthode galvanostatique (impulsion électrique de courte durée)	(52)
Li/E.L/MoS <sub>2</sub> MoS <sub>2</sub> sous forme de couche mince	5.10 <sup>-12</sup>	méthode potentiostatique	(53)
Li/E.L/MoS <sub>2</sub> (désordonné) MoS <sub>2</sub> sous forme de poudre	10 <sup>-7</sup>	méthode galvanostatique par titration (GITT)	(54)
Li/E.L/MoO <sub>3</sub> MoO <sub>3</sub> sous forme de couche mince	5.10 <sup>-12</sup>	méthode galvanostatique par titration (GITT)	(55)
Li/E.L/MoO <sub>y</sub> S <sub>z</sub> (désordonné) MoO <sub>y</sub> S <sub>z</sub> sous forme de couche mince	10 <sup>-13</sup> 10 <sup>-12</sup>	méthode galvanostatique (impulsion électrique de courte durée)	ce travail

TABLEAU IV-1 : coefficients de diffusion du lithium dans différents sulfures et oxydes de molybdène



majoritaires : on assiste à une réorganisation structurale du matériau se traduisant par la formation de Mo et de  $\text{Li}_2\text{S}$ .

#### IV-6-CONCLUSION

Le comportement électrochimique des films minces d'oxysulfures de molybdène est sensiblement différent de celui des sulfures et oxydes de molybdène. Si la première partie de la première décharge est irréversible (réduction de  $\text{Mo}^{6+}$  en  $\text{Mo}^{5+}$  et  $\text{Mo}^{4+}$ ), par contre la deuxième partie, réversible, est d'autant plus grande que le taux en oxygène est important (avec un taux de soufre voisin de 2). Ce phénomène a été relié d'une part aux paires disulfures  $\text{S}_2^{2-}$  dont la présence semble directement liée à celle de l'oxygène, d'autre part aux espèces  $\text{Mo}^{5+}$  et  $\text{Mo}^{4+}$  qui peuvent être réduites jusqu'au degré 0.

Les films minces d'oxysulfures de molybdène ont des propriétés cinétiques très peu différentes de celles des matériaux massifs tels que  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ , ... : les coefficients de diffusion chimique du lithium dans le matériau d'électrode positive sont du même ordre de grandeur.

## CONCLUSION GENERALE

Le but du travail présenté dans ce mémoire consistait en l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxysulfures d'élément de transition . Le choix du molybdène s'est rapidement imposé pour deux raisons essentielles :

- la première est que de larges variations de degrés d'oxydation sont possibles avec cet élément

- la seconde est l'existence de nombreuses études électrochimiques de référence concernant les oxydes et les sulfures de molybdène

Les couches minces d'oxysulfures de molybdène ont été réalisées à la température ambiante, par pulvérisation cathodique RF à partir d'une cible de  $\text{MoS}_2$  (CERAC) et une pression partielle d'oxygène dans le gaz de décharge.

La majeure partie de ce travail a concerné la caractérisation des films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  qui a permis de mettre en évidence un certain nombre de points importants.

Une étude par RBS, microsonde électronique, spectroscopie AUGER a permis de montrer que l'oxygène est toujours présent dans les films minces et que cette présence augmente avec sa pression partielle dans le gaz de décharge. Cet élément joue un rôle primordial quant à la présence d'autres espèces,  $\text{S}_2^{2-}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  en particulier, présence qui permettra d'expliquer les propriétés électrochimiques de ces nouveaux matériaux.

Une étude XPS a été menée afin de déterminer quelles étaient les espèces chimiques présentes dans les films ainsi que les différents environnements du molybdène : elle a révélé que les résultats dépendaient étroitement de la composition des films. L'un des points les plus importants a été la mise en évidence de l'existence de paires disulfures  $\text{S}_2^{2-}$  et d'une espèce de molybdène au degré +5 placé dans un environnement mixte soufre-oxygène (résultat observé dans le cas de films de

$\text{MoO}_y\text{S}_z$  appartenant au domaine de composition dans lequel  $0,5 < y < 3,0$  et  $1,0 < z < 2,0$ ). Ces deux éléments jouent un rôle considérable lors des réactions d'oxydoréduction (le soufre est réduit comme le molybdène lors de l'intercalation du lithium) et sont donc indispensables à un bon fonctionnement du système électrochimique.

L'étude des propriétés électriques et optiques a montré que les films minces d'oxysulfures de molybdène avaient un comportement semi-conducteur obéissant aux lois classiques rencontrées dans le cas des solides mal organisés.

L'étude texturale, réalisée à l'aide de la diffraction électronique et de la microscopie électronique par transmission et effectuée sur des films non recuits et recuits (dans ce cas, ils sont partiellement cristallisés), a permis de mettre en évidence un ordre local à courte distance se traduisant par l'existence de microdomaines ordonnés identifiés comme étant un composé proche de  $\text{MoS}_2$ . Ceux-ci sont inexistant dans le cas de films riches en oxygène.

Du point de vue électrochimique, seuls les films de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  suffisamment riches en oxygène ( $1,0 < y < 2,0$ ,  $z \approx 2$ ) possèdent des propriétés intéressantes. Le système Li/électrolyte liquide/ $\text{MoO}_y\text{S}_z$  présente dans ce cas une excellente réversibilité. Un grand nombre de cycles peut être réalisé avec cependant une perte de 50 % de la capacité initiale après une centaine de cycles (sur les cycles suivants, la capacité ne varie plus).

## ANNEXE : LA SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONNEMENT X (XPS OU ESCA)

La spectroscopie des photoélectrons consiste à analyser en énergie les électrons émis d'une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X (XPS ou ESCA) ou UV (UPS). Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des couches profondes (de coeur et dont l'énergie de liaison est inférieure à 20 eV) et de valence.

L'énergie de liaison d'un niveau de coeur est spécifique de l'atome (cela permet son identification et son dosage) et renseigne sur l'état chimique des composés. La distribution en énergie des électrons de valence donne des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du système.

La méthode est non destructive et applicable à tous les éléments: il s'agit d'une analyse superficielle.

### A-I-PRINCIPE DE BASE DE LA TECHNIQUE XPS

La cible à analyser est bombardée par un flux de photons énergétiques d'énergie  $h\nu$  (raie  $K\alpha$  de l'aluminium :  $h\nu = 1,486$  keV ou du magnésium :  $h\nu = 1,253$  keV). La figure A-1 présente les processus impliqués lors de l'éjection d'un photoélectron : l'XPS induit le départ d'un électron de coeur. Il y a également production d'électrons Auger pouvant compliquer l'interprétation des spectres XPS.

Les photoélectrons mesurés sont caractérisés par leur énergie cinétique  $E_C$  qui est donnée par la relation :

$$E_C = h\nu - E_B - e\Phi_{sp} \quad (1)$$

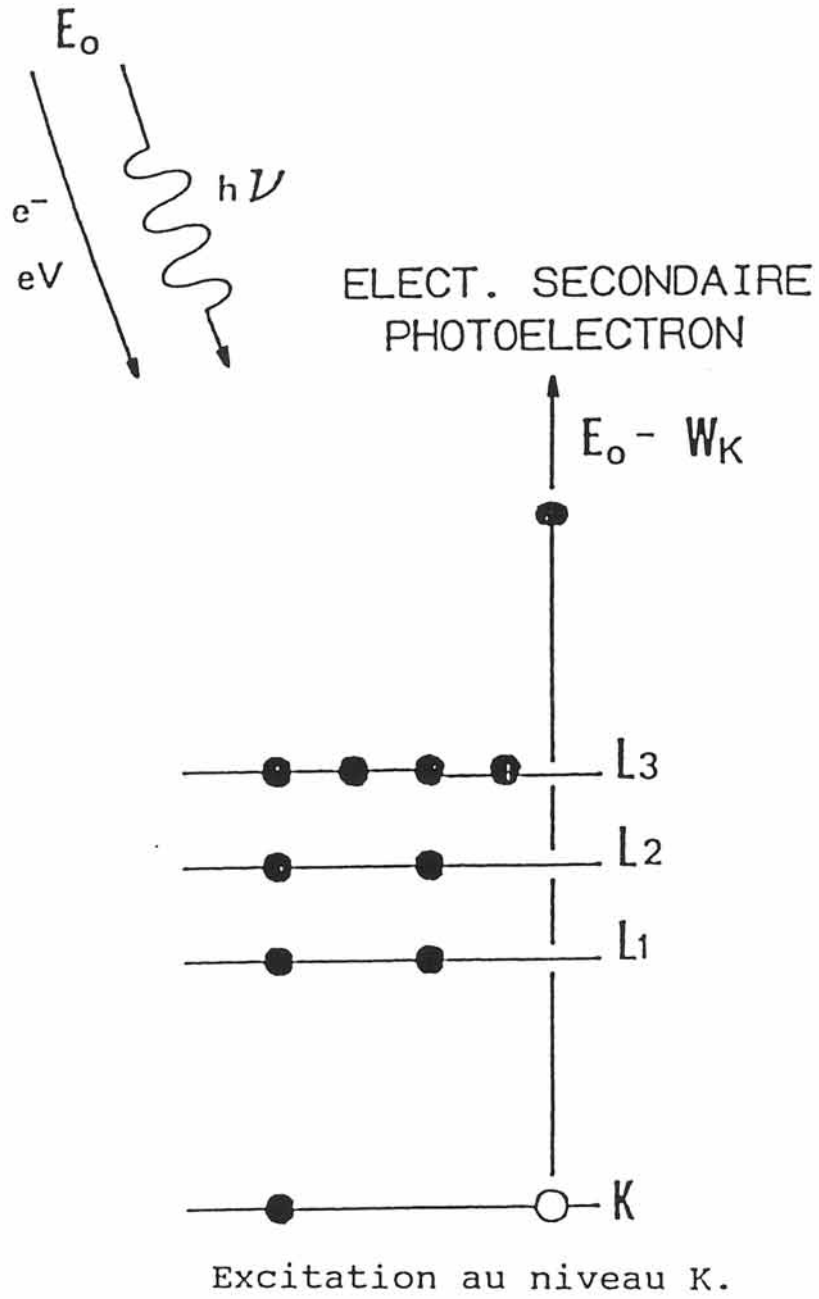


figure A-1 : processus impliqués lors de l'éjection d'un photoélectron

où  $E_B$  représente l'énergie de liaison de l'électron émis et  $e\Phi_{sp}$  est le travail d'extraction de l'électron pour quitter la surface de l'échantillon (caractéristique du spectromètre).

Si l'énergie  $h\nu$  et le travail d'extraction  $e\Phi_{sp}$  sont connus, il est possible de déterminer directement l'énergie de liaison  $E_B$  des atomes se trouvant dans la couche du matériau d'épaisseur  $l_m$ . L'énergie des niveaux variant avec l'état de liaison de l'atome, on dispose d'une technique qui, outre l'identification des atomes, permet l'étude de leurs liaisons. On enregistre les courbes  $N=f(E_B)$  représentant la variation du nombre de photoélectrons émis  $N$  en fonction de l'énergie de liaison  $E_B$ .

## A-II-INFORMATION SPECTRALE

Le processus de photoémission traduit par la relation (1) correspond à une transition entre un état initial et un état final. En réalité, il peut y avoir des transitions vers plusieurs états finals (un état fondamental et des états excités). En effet, si un électron célibataire est dans une orbitale dégénérée (p, d, f, ...), le moment angulaire de spin  $S$  et le moment angulaire orbital  $L$  peuvent se coupler pour former de nouveaux états dont le moment magnétique résultant  $J$  sera égal à  $L \pm S$  ( $L = 0, 1, 2, \dots$ ,  $S = 1/2$ ). Pour chaque valeur de  $L$ ,  $J$  peut prendre deux valeurs distinctes : on observe alors deux raies dont l'intensité est proportionnelle à  $2J + 1$ .

## A-III-DEPLACEMENT CHIMIQUE

L'XPS est une technique permettant de distinguer, pour un élément donné, le ou les environnements chimiques dans lequel il se trouve. Cela s'explique par le fait qu'en plaçant un atome dans un environnement chimique, dans un état d'oxydation ou dans un site structural différents, cela se traduit par une modification des énergies de liaison des électrons des niveaux de coeur. En se rapportant à la position des pics donnés par des éléments purs pris comme témoins, la mesure du déplacement d'un pic, dit déplacement chimique, apporte des informations sur les états de liaison de surface d'un solide, par exemple le degré d'oxydation de métaux, la coordinence, etc...

Un modèle souvent utilisé, appelé modèle à potentiel électrostatique, permet de rationaliser et même de fournir des directives simples pour déduire le sens et l'ordre de grandeur des déplacements chimiques des niveaux de coeur. Il est possible, par exemple, de prédire que l'énergie de liaison croît algébriquement avec le degré d'oxydation ou plus précisément avec la charge partielle des photoélectrons de l'élément (pour un même environnement atomique considéré).

#### A-IV-TRAITEMENT NUMERIQUE DES DONNEES XPS

Le spectre des photoélectrons enregistré sur un ordinateur se présente sous une forme digitalisée et échantillonnée. Il est la résultante d'opérations de convolution schématisée de la façon suivante.

$$\begin{array}{ccccccc} \vdots & & & & & & \\ \left[ \begin{array}{c} \text{fonction} \\ \text{d'excitation} \end{array} \right] * \left[ \begin{array}{c} \text{distribution des} \\ \text{électrons dans} \\ \text{le solide} \end{array} \right] * \left[ \begin{array}{c} \text{fonction} \\ \text{pertes} \\ \text{d'énergie} \end{array} \right] * \left[ \begin{array}{c} \text{fonction} \\ \text{spectromètre} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{spectre} \\ \text{théorique} \end{array} \right] \\ (E) & & (F) & & (S) \\ (1) & (2) & (3) & & (4) \end{array}$$

Les méthodes de traitement numérique ont pour but de restituer avec le plus de précision possible la fonction (2), distribution des électrons dans le solide, qui contient les informations physiques intéressantes.

Différentes procédures peuvent être distinguées :

- opération de lissage
- soustraction du bruit de fond
- convolution ou résolution d'un spectre en plusieurs composantes
- comparaison, addition, soustraction de spectres expérimentaux
- calcul de dérivées

Les programmes de simulation de spectres développés par le groupe "informatique" de "Surface Science Instrument" ont été utilisés.

Il convient de souligner que l'appareil XPS sur lequel les mesures ont été effectuées présente une source monochromatisée (seule la raie  $K\alpha$  à 1486,6 eV de l'aluminium est conservée) ce qui permet de minimiser la contribution expérimentale liée à la source d'excitation et au spectromètre.

Dans ce travail aucune opération de lissage (pouvant entraîner certaines distorsions) n'a été effectuée. De plus, afin d'extraire la contribution réelle d'un signal, il faut toujours éliminer les contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastique des électrons dans le solide ; dans ce but, un bruit de fond non linéaire (proportionnel à la surface) a été soustrait dans tous les cas, conformément à la proposition faite initialement par SHIRLEY (\*).

Ces opérations ayant été réalisées, l'exploitation finale d'un spectre requiert, lorsqu'il existe plusieurs composantes qui se recouvrent, l'estimation des caractéristiques de chacune d'elles (intensité, énergie...).

La procédure générale consiste au départ :

- à préciser la nature de la fonction décrivant chaque composante ainsi que les paramètres associés (position énergétique, largeur de bande à mi-hauteur dans le cas de doublet, écart entre les composantes du doublet)
- à définir le nombre de composantes
- à effectuer une synthèse de ces pics pour obtenir un spectre théorique qui sera comparé au spectre expérimental.

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussien, dérivé de la fonction du spectre, et à caractère lorentzien venant du processus photoélectronique lui-même (largeur naturelle du niveau associé au temps de vie de l'état ionisé) ; un mélange 80 % de fonction gaussienne, 20 % de fonction lorentzienne a été adopté conformément aux tests réalisés au L.P.C.M. (PAU). Le spectre théorique a été ajusté sur le spectre expérimental par une procédure de moindres carrés.

Le choix des différents paramètres ainsi que le nombre de composantes est guidé au départ par différents critères comme nous allons le montrer sur l'exemple suivant qui correspond au film mince  $\text{MoO}_{1,0}\text{S}_{2,0}$ .



L'allure du spectre expérimental permet de pressentir le nombre minimal de composantes à introduire au départ ; dans l'exemple ci-dessous, associé au pic  $Mo3d_{5/2-3/2}$ , il est aisé de distinguer au moins deux doublets. Les positions énergétiques des 3 maxima permettent de plus, d'après les données de référence obtenues sur les oxydes et sulfures de molybdène, de repérer :

- $Mo^{6+}$  dans le même environnement que  $MoO_3$
- $Mo^{4+}$  dans le même environnement que  $MoS_2$  (et  $MoO_2$ )

Ces doublets sont donc introduits (figures A-2a et A-2b) en tenant compte des largeurs de bandes relatives obtenues pour les références, de l'écart entre les composantes de chaque doublet ainsi que de leur rapport d'intensité ( $\approx 1,5$  pour un doublet  $3d_{5/2-3/2}$ ) et de l'allure de la bande expérimentale. Ces largeurs peuvent varier en fonction de l'état de surface (poudre, pastille, film...) et il faut le plus souvent travailler en comparatif (largeur plus importante pour le doublet de  $MoO_3$  que pour celui de  $MoS_2$ ).

Une synthèse effectuée à partir de ces deux seuls doublets conduit à un résultat non acceptable en raison de la largeur de bande nettement trop importante et de rapports d'intensité trop élevés (figure A-3), d'où la nécessité d'introduire un troisième doublet qui permet d'atteindre un spectre théorique convenable (figure A-4).

S'il est bien évident que ce type de synthèse ne présente pas de caractère univoque, il est certain également qu'il permet en fonction des critères évoqués ci-dessus de mettre en évidence la présence de trois environnements différents du molybdène.

(\*) D.A. SHIRLEY, Phys. Rev., B5 (1972) 4709

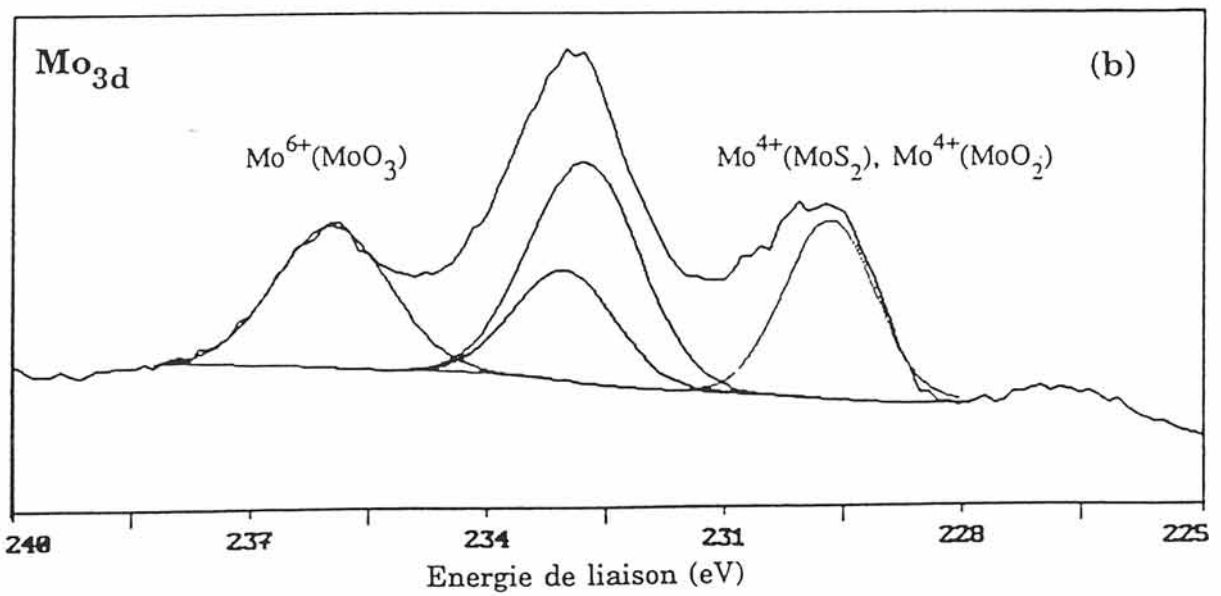
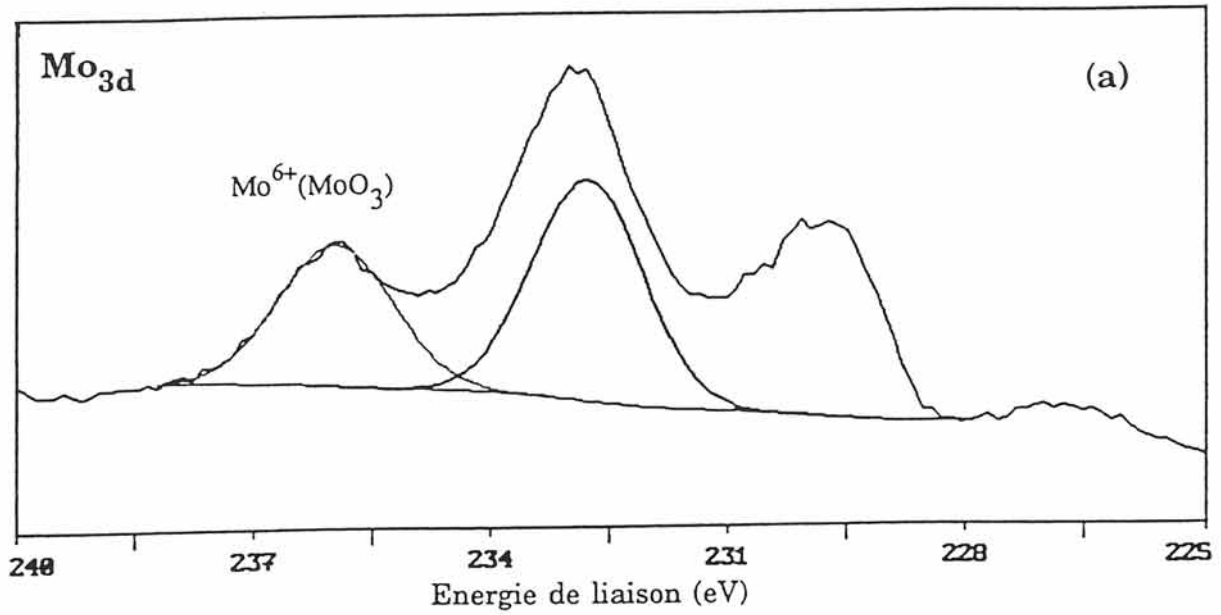


figure A-2 : spectre XPS du pic de coeur Mo<sub>3d</sub> d'un film mince de composition

MoO<sub>1,0</sub>S<sub>2,0</sub>

(a) doublet Mo<sup>6+</sup>(MoO<sub>3</sub>)

(b) doublets Mo<sup>6+</sup>(MoO<sub>3</sub>) et Mo<sup>4+</sup>(MoS<sub>2</sub>), Mo<sup>4+</sup>(MoO<sub>2</sub>)

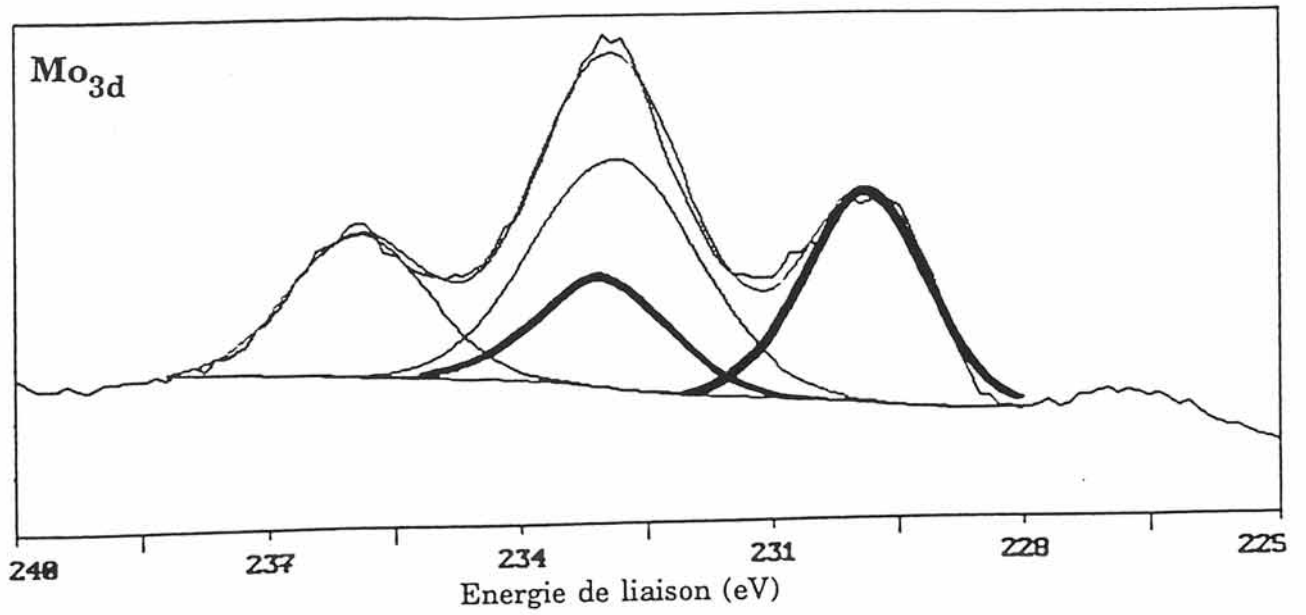


figure A-3 : spectre XPS du pic de coeur Mo<sub>3d</sub> d'un film mince de composition MoO<sub>1,0</sub>S<sub>2,0</sub> déconvolué sur la base de deux doublets

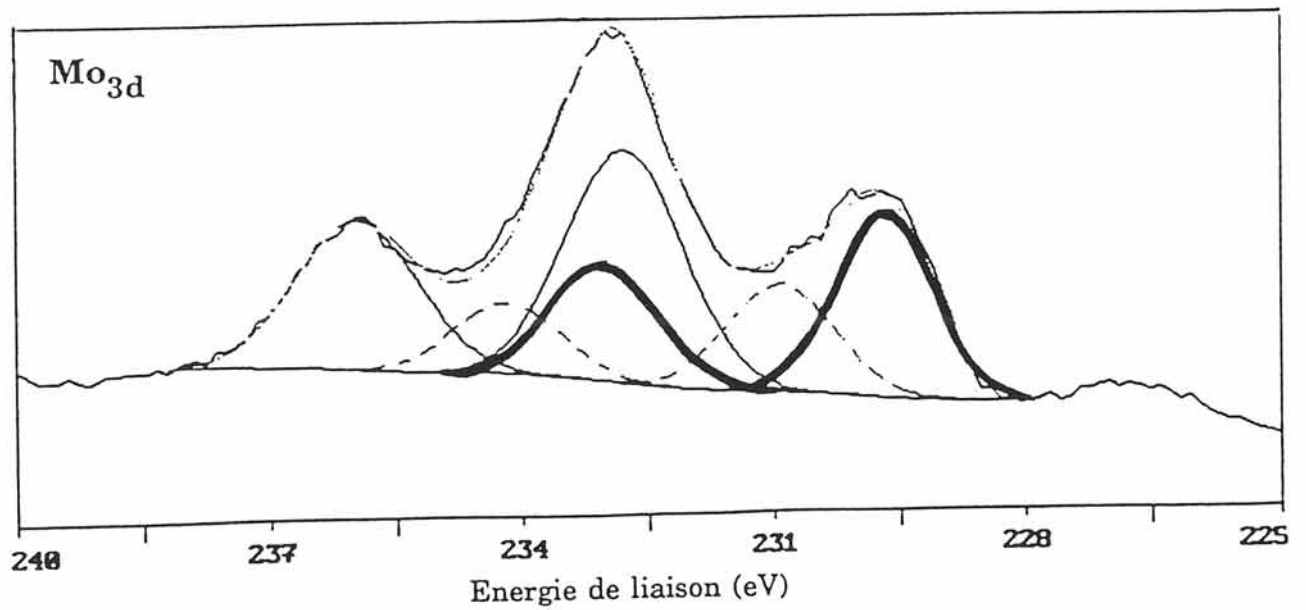


figure A-4 : introduction d'un troisième doublet lors de la déconvolution

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.R. LINCE, P.D. FLEISCHAUER,  
J. Mat. Res., 2 (1987), 827
- (2) V. BUCK,  
Wear, 91 (1983), 281
- (3) A. MENDIBOURE, C. DELMAS,  
Comput. Chem., 11 (1987), 153
- (4) H. DIMIGEN, H. HÜBSCH, P. WILLICH, K. REICHELDT,  
Thin Solid Films, 129 (1985), 79
- (5) L. MELTNER,  
Z. Phys, 17 (1923), 54
- (6) P. AUGER,  
Comptes Rendus, 117 (1923), 169
- (7) T.B. STEWART, P.D. FLEISCHAUER,  
Inorg. Chem., 21 (1982), 2426
- (8) G.C. STEVENS, D. EDMONDS,  
J. Catal., 37 (1975), 544
- (9) K.S. LIANG, J.P. de NEUFVILLE, A.J. JACOBSON, R.R. CHIANELLI,  
F. BETTS,  
J. Non-cryst. Solids, 35-36 (1980), 1249
- (10) W.E. SWARTZ, D.M. HERCULES,  
Anal. Chem., 43 (1971), 1774
- (11) K.S. LIANG, S.P. CRAMER, D.C. JOHNSTON, C.H. CHANG,  
A.J. JACOBSON, J.P. de NEUFVILLE, R.R. CHIANELLI,  
J. Non-cryst. Solids, 42 (1980), 345
- (12) S.P. CRAMER, K.S. LIANG, A.J. JACOBSON, C.H. CHANG,  
R.R. CHIANELLI,  
Inorg. Chem., 23 (1984), 1215

- (13) D. GONBEAU, G. GUIMON, G. PFISTER-GUILLOUZO, A. LEVASSEUR, G. MEUNIER, R. DORMOY, *Surface Science*, 254 (1991), 81
- (14) W. GRÜNERT, A. YU STAKHEV, R. FELDHAUS, E.S. SHPIRO, K. ANDERS, K.M. MINACHEV, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991), 1323
- (15) B. DEROIDE, P. BELOUGNE, J.V. ZANCHETTA, *J. Phys. Chem. Solids*, 48 (1987), 1197
- (16) B. DEROIDE, Y. BENSIMON, P. BELOUGNE, J.V. ZANCHETTA, *J. Phys. Chem. Solids*, 52 (1991), 853
- (17) Y. BENSIMON, P. BELOUGNE, B. DEROIDE, J.V. ZANCHETTA, J.C. GIUNTINI, F. HENN, *J. Non-cryst. Solids*, 149 (1992), 218
- (18) P. BELOUGNE, Y. BENSIMON, B. DEROIDE, J.C. GIUNTINI, J.V. ZANCHETTA, *Phil. Mag. B*, 67 (1993), 215
- (19) B.G. SILBERNAGEL, *Solid State Commun.*, 17 (1975), 361
- (20) R. BREC, *Solid State Ionics*, 22 (1986), 3
- (21) E. SANDRE, R. BREC, J. ROUXEL, *J. Solid State Chem.*, 88 (1990), 269
- (22) T.J. WIETING, J.L. VERBLE, *Phys. Rev.*, 3 (1971), 4286
- (23) C. SOURISSEAU, O. GOROCHOV, D.M. SCHLEICH, *Mat. Sci. Eng.*, B3 (1989), 113
- (24) C.H. CHANG, S.S. CHAN, *J. Catal.*, 72 (1981), 139
- (25) K.A. YEE, T. HUGHBANKS, *Inorg. Chem.*, 30 (1991), 2321

- (26) R.V. KASOWSKI,  
Phys. Rev. Letters, 30 (1973), 1175
- (27) L.F. MATTHEISS,  
Phys. Rev., B8 (1973), 3719
- (28) J. LAPLUME,  
L'onde électrique, 335 (1955), 113
- (29) S.H. EL MAHALAWY, B.L. EVANS,  
Phys. Stat. Sol.(b), 79 (1977), 713
- (30) P. DORDOR, E. MARQUESTAUT, G. VILLENEUVE,  
Rev. Phys. Appl, 15 (1980), 1607
- (31) Y. QUERE,  
Physique des Matériaux, Edition Marketing (1989)
- (32) P.A. LEE, G. SAID, R. DAVIS, T.H. LIM,  
J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969), 2719
- (33) N.F. MOTT,  
Phil. Mag., 19 (1969), 835
- (34) Q. CONG, D. YU, J. WANG, Y.J. OU,  
Thin Solid Films, 209 (1992), 1
- (35) V. BUCK,  
Thin Solid Films, 198 (1991), 157
- (36) J.R. LINCE, M.R. HILTON,  
Surf. Coat. Technol., 43/44 (1990), 640
- (37) P.D. FLEISCHAUER,  
Thin Solid Films, 154 (1987), 309
- (38) A. OBERLIN, J. GOMA, J.N. ROUZAUD,  
J. Chim. Phys., 81 (1984), 701
- (39) A.J. JACOBSON, R.R. CHIANELLI, M.S. WHITTINGHAM,  
J. Electrochem. Soc., 126 (1979), 2277

- (40) J.J. AUBORN, Y.L. BARBERIO, K.J. HANSON, D.M. SCHLEICH,  
M.J. MARTIN,  
J. Electrochem. Soc., 134 (1987), 580
- (41) R.R. HEARING, J.A.R. STILES, K. BRANDT,  
U.S. Patent No. 4, 224, 390, (1980)
- (42) L.S. SELWYN, W.R. Mc KINNON, U. Von SACKEN,  
C.A. JONES,  
Solid State Ionics, 22 (1987), 337
- (43) M.A. PY, R.R. HEARING,  
Can. J. Phys., 61 (1983), 76
- (44) I. SAMARAS, S.I. SAIKH, C. JULIEN, M. BALKANSKI,  
Mat. Sci. Eng. B3 (1989), 209
- (45) A.D. YOFFE,  
Ann. Rev. Mater. Sci., 3 (1973), 147
- (46) J. MOLENDÁ,  
Phys. Stat. Sol. (b), 165 (1991), 419
- (47) P.J. MÜLHERN,  
Can. J. Phys., 67 (1989), 1049
- (48) A.J. JACOBSON, R.R. CHIANELLI, R. RICH, M.S. WHITTINGHAM,  
Mat. Res. Bull., 14 (1979), 1437
- (49) R.A. SCOTT, A.J. JACOBSON, R.R. CHIANELLI, W.H. PAN,  
E.I. STEIFEL, K.O. HODGSON, S.P. CRAMER,  
Inorg. Chem., 25 (1986), 1461
- (50) J.O. BESENHARD, J. HEYDECKE, H.P. FRITZ,  
Solid State Ionics, 6 (1982), 215
- (51) A. HONDERS, J.M. der KINDEREN, A.H. van HEEREN,  
J.H.W. de WIT, G.H.J. BROERS,  
Solid State Ionics, 15 (1985), 265
- (52) M.A.S. ANA, G.G. MORAGA,  
Bol. Soc. Chil. Quim., 37 (1992), 157

- (53) N. IMANISHI, K. KANAMURA, Z. TAKEHARA,  
J. Electrochem. Soc., 139 (1992), 2082
- (54) C. JULIEN, S.I. SAIKH, G.A. NAZRI,  
Mat. Sci. Eng., B15 (1992), 73
- (55) C. JULIEN, O. MOHAMMED HUSSAIN, L. EL FARH,  
M. BALKANSKI,  
Solid State Ionics, 53-56 (1992), 400



## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I

figure I-1 : principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique

figure I-2 : structure du 2H-MoS<sub>2</sub>

figure I-3 : représentation de deux des polytypes de MoS<sub>2</sub>

(a) 2H-MoS<sub>2</sub>

(b) 3R-MoS<sub>2</sub>

### CHAPITRE II :

figure II-1 : (a) boîte à gants sous atmosphère contrôlée  
(b) dispositif de pulvérisation (vue du dessus)  
(c) dispositif de pulvérisation (vue de l'intérieur)

figure II-2 : principe de dépôt par pulvérisation cathodique

figure II-3 : principe de dépôt par pulvérisation cathodique RF

figure II-4 : principe de dépôt avec une cible magnétron

figure II-5 : comparaison du premier cycle obtenu pour :

(a) un générateur Li/LiClO<sub>4</sub>-PC/MoO<sub>1,3</sub>S<sub>2,0</sub> ( $I=2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

(b) un générateur Li/LiAsF<sub>6</sub>-PC-EC-DME/MoO<sub>1,3</sub>S<sub>2,0</sub> ( $I=2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

figure II-6 : cellule utilisée pour les tests électrochimiques

### CHAPITRE III :

figure III-1 : schématisation du montage RBS

figure III-2 : spectre RBS d'un film mince de MoO<sub>y</sub>S<sub>z</sub>

figure III-3 : évolution de la concentration atomique en oxygène dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$

(a) en fonction de la densité de puissance ( $P_{Ar} = 0,2 \text{ Pa}$ )

(b) en fonction de la pression d'argon ( $P = 1,3 \text{ W.cm}^{-2}$ )

figure III-4 : courbe de paramétrage  $y=f(\text{Po}_2)$ ,  $y$  représentant le rapport O/Mo dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  ( $P_{Ar} = 1 \text{ Pa}$ ,  $P = 2,3 \text{ W.cm}^{-2}$ )

figure III-5 : processus mis en jeu lors de l'émission d'un électron AUGER

figure III-6 : profil AUGER en profondeur d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,3}\text{S}_{1,9}$

figure III-7 : structure de  $\text{MoS}_3$

figure III-8 : pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  dans  $\text{MoS}_2$  et  $\text{MoS}_3$

figure III-9 : structure de  $\text{MoO}_3$

figure III-10 : pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{2,0}$

(a) avant décapage

(b) après décapage

figure III-11 : pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{2,0}$

figure III-12 : pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{1,9}$

figure III-13 : pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,6}$

figure III-14 : pic de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{3,1}\text{S}_{0,1}$

figure III-15 : position du pic  $\text{Mo}_{3d}$  en fonction de l'environnement du molybdène

figure III-16 : représentation schématique de l'arrangement structural de  $\text{MoS}_{2+x}$  ( $0,4 < x < 0,7$ ) d'après (18)

figure III-17 : évolution du pic  $\text{Mo}_{3d}$  en fonction de la teneur en oxygène dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$

figure III-18 : évolution du pic  $\text{S}_{2p}$  en fonction de la teneur en oxygène dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$

figure III-19 : évolution des différentes espèces chimiques en fonction de la concentration atomique en oxygène dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$

figure III-20 : évolution du pic  $\text{Mo}_{3d}$  dans  $\text{Li}_x \text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,0}$  :

- (a) avant intercalation ( $x=0$ )
- (b) après la première décharge ( $x=2,3$ )
- (c) après la première charge ( $x=1,2$ )

figure III-21 : évolution du pic  $\text{S}_{2p}$  dans  $\text{Li}_x \text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,0}$  :

- (a) avant intercalation ( $x=0$ )
- (b) après la première décharge ( $x=2,3$ )
- (c) après la première charge ( $x=1,2$ )

figure III-22 : évolution du pic  $\text{Mo}_{3d}$  dans  $\text{Li}_x \text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,9}$  :

- (a) avant intercalation ( $x=0$ )
- (b) après la première décharge ( $x=2,9$ )
- (c) après la première charge ( $x=1,0$ )

figure III-23 : évolution du pic  $\text{S}_{2p}$  dans  $\text{Li}_x \text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,9}$  :

- (a) avant intercalation ( $x=0$ )
- (b) après la première décharge ( $x=2,9$ )
- (c) après la première charge ( $x=1,0$ )

figure III-24 : évolution des intensités relatives des pics (%) en fonction du taux de lithium intercalé,  $x$ , dans  $\text{Li}_x \text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,9}$  :

- (a) pic  $\text{Mo}_{3d}$
- (b) pic  $\text{S}_{2p}$

figure III-25 : pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  d'un film mince de composition  $\text{Li}_x \text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,9}$  en cours d'intercalation ( $x=0,5$ )

figure III-26 : (a) spectre infrarouge du 2H- $\text{MoS}_2$   
(b) modes de vibration dans le 2H- $\text{MoS}_2$

figure III-27 : spectre infrarouge de  $\text{MoS}_3$

figure III-28 : évolution du spectre infrarouge en fonction de la teneur en oxygène dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  :

(a)  $\text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,0}$

(b)  $\text{MoO}_{0,8}\text{S}_{1,9}$

(c)  $\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,9}$

figure III-29 : (a) levée de dégénérescence des énergies des orbitales 4d du molybdène en site trigonal prismatique

(b) densité d'états de  $\text{MoS}_2$  (25)

figure III-30 : évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température :

(a) film mince de composition  $\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{1,9}$

(b) monocristal de 2H- $\text{MoS}_2$

(c)  $\text{MoS}_2$  polycristallin (CERAC)

figure III-31 : potentiel périodique d'un réseau cristallin (a) et potentiel aléatoire d'ANDERSON (b)

(c) saut d'un porteur d'un état localisé à un autre

figure III-32 : évolution de la conductivité en fonction de  $T^{-1/4}$  :

(a)  $\text{MoO}_{0,3}\text{S}_{2,1}$

(b)  $\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$

(c)  $\text{MoO}_{1,5}\text{S}_{1,9}$

figure III-33 : structure de bandes de  $\text{MoS}_2$

figure III-34 : dépendance spectrale du coefficient d'absorption  $\alpha$  dans un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,3}\text{S}_{1,7}$

figure III-35 : densité d'états d'un composé désorganisé

figure III-36 : diagrammes de diffraction X :

(a) d'un film de composition  $\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{2,1}$

(b) d'un film de composition  $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{2,0}$

(c) d'un film de composition  $\text{MoO}_{2,8}\text{S}_{0,6}$

(d) de  $\text{MoS}_2$  (polycristallin)

(e) de  $\text{MoO}_2$  (polycristallin)

figure III-37 : évolution des distances réticulaires en fonction de la concentration atomique en oxygène (%) :

(a)  $d_{002}$

(b)  $d_{100}$

figure III-38 : diagrammes de diffraction X d'un film de type I (a) et d'un film de type II (b)

figure III-39 : image en transmission (a) et cliché de diffraction électronique (b) d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,2}\text{S}_{1,7}$

(c) cliché de diffraction électronique de  $2\text{H-MoS}_2$

figure III-40 : apparition et évolution des microdomaines dans un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,8}\text{S}_{1,9}$

(a) au début de l'exposition sous le faisceau électronique

(b) après cinq minutes d'exposition

(c) après dix minutes d'exposition

figure III-41 : trajet des rayons dans le cas d'une lentille convergente

figure III-42 : cliché de diffraction optique obtenus pour différentes surfaces d'analyse de la figure III-39 :

(a) zone A

(b) zone B

(c) zone C

figure III-43 : film mince de composition  $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,7}$  recuit à 1025 K :

(a) image en transmission

(b) cliché de diffraction électronique

figure III-44 : cliché de diffraction électronique d'un monocristal de  $\text{MoO}_2$

figure III-45 : film mince de composition  $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,7}$  recuit à 670 K :

(a) image en transmission

(b) cliché de diffraction électronique

figure III-46 : cliché de diffraction électronique du film de composition  $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,7}$  recuit à 670 K pour différentes surfaces d'analyse :

(a) zone B ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ )

(b) zone C ( $15 \times 15 \text{ nm}^2$ )

figure III-47 : différentes étapes du traitement d'un signal EXAFS

figure III-48 : signaux EXAFS d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,1}$  (a) et de  $\text{MoS}_2$  polycristallin (b)

figure III-49 : transformée de Fourier filtrée du spectre EXAFS expérimental comparée au spectre théorique : première sphère de coordination (signaux A et B)

#### CHAPITRE IV

figure IV-1 : courbe de première décharge en continu d'un générateur Li// $\text{MoS}_2$  (cristallisé) d'après SAMARAS et al. (44)

figure IV-2 : courbe de cyclage en continu d'un générateur Li// $\text{MoS}_2$  (amorphe) d'après JACOBSON et al. (39)

figure IV-3 : courbe de décharge en continu d'un générateur Li/LiClO<sub>4</sub>-dioxolane/ $\text{MoS}_3$  (amorphe) d'après JACOBSON et al. (48) ( $J = 0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ )

figure IV-4 : formation de clusters de molybdène lors de l'intercalation du lithium dans  $\text{MoS}_3$  d'après (49)

figure IV-5 : courbe de cyclage en continu d'un générateur Li/LiClO<sub>4</sub>-PC/ $\text{MoO}_3$  ( $J = 50 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-2}$ , seuil haut = 3 V, seuil bas = 1,2 V)

figure IV-6 : courbes de cyclage électrochimique de différents générateurs Li/LiAsF<sub>6</sub>-EC-PC-DME/ $\text{MoO}_y\text{S}_z$  ( $J = 3 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-2}$ )

figure IV-7 : courbe de cyclage électrochimique d'un générateur Li/LiAsF<sub>6</sub>-EC-PC-DME/ $\text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,0}$  ( $J = 3 \text{ } \mu\text{A.cm}^{-2}$ )

figure IV-8 : évolution de la capacité massique de quelques électrodes de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  en fonction du nombre de cycles :

(a)  $\text{MoO}_{0,6}\text{S}_{2,1}$

(b)  $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{1,9}$

figure IV-9 : évolution de la capacité massique d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,8}$

figure IV-10 : comparaison entre la courbe de voltamétrie cyclique (a) et la variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel pour le système  $\text{Li}/\text{LiAsF}_6\text{-EC-PC-DME}/\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,8}$  (b)

figure IV-11 : variation de de la capacité incrémentale avec le potentiel obtenue pour quelques générateurs  $\text{Li}/\text{LiAsF}_6\text{-EC-PC-DME}/\text{MoO}_y\text{S}_z$

figure IV-12 : illustration des différentes étapes de calcul du coefficient de diffusion chimique D

figure IV-13 : (a) évolution du logarithme du coefficient de diffusion chimique du lithium dans un film mince de composition  $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,6}$   
(b) évolution du potentiel thermodynamique (OCV) en fonction du taux de lithium dans  $\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,6}$

figure IV-14 : évolution du potentiel d'un générateur  $\text{Li}/\text{E.L.}/\text{MoO}_{2,0}\text{S}_{1,6}$  en fonction du temps

## ANNEXE

figure A-1 : processus impliqués lors de l'éjection d'un photoélectron

figure A-2 : spectre XPS du pic de coeur Mo3d d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{1,0}\text{S}_{2,0}$   
(a) doublet  $\text{Mo}^{6+}(\text{MoO}_3)$   
(b) doublets  $\text{Mo}^{6+}(\text{MoO}_3)$  et  $\text{Mo}^{4+}(\text{MoS}_2)$ ,  $\text{Mo}^{4+}(\text{MoO}_2)$

figure A-3 : spectre XPS du pic de coeur Mo3d d'un film mince de composition  $\text{MoO}_{1,0}\text{S}_{2,0}$  déconvolué sur la base de deux doublets

figure A-4 : introduction d'un troisième doublet lors de la déconvolution

## LISTE DES TABLEAUX

- TABLEAU III-1 : caractéristiques de trois des principales techniques d'analyse de surface : AES, XPS et RBS
- TABLEAU III-2 : composition des films minces d'oxysulfures de molybdène en fonction de la pression partielle en oxygène
- TABLEAU III-3 : résultats d'analyse par microsonde électronique pour un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,4}\text{S}_{2,0}$
- TABLEAU III-4 : résultats d'analyse par microsonde électronique pour un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,2}\text{S}_{2,0}$
- TABLEAU III-5 : position énergétique (eV) des pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  dans les sulfures de molybdène
- TABLEAU III-6 : position énergétique (eV) du pic de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  dans les oxydes de molybdène
- TABLEAU III-7 : position énergétique (eV) et intensité relative des pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  dans un film mince de composition  $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{2,0}$  avant et après un décapage mécanique
- TABLEAU III-8 : position énergétique (eV) des pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  dans un film mince de composition  $\text{MoO}_{0,5}\text{S}_{2,0}$  et dans  $\text{MoS}_2$
- TABLEAU III-9 : position énergétique (eV) des pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  dans un film mince de composition  $\text{MoO}_{1,3}\text{S}_{1,9}$
- TABLEAU III-10 : position énergétique (eV) des pics de coeur  $\text{Mo}_{3d}$  et  $\text{S}_{2p}$  dans un film mince de composition  $\text{MoO}_{1,6}\text{S}_{1,6}$
- TABLEAU III-11 : récapitulatif des différentes espèces chimiques présentes dans les films minces de  $\text{MoO}_y\text{S}_z$  en fonction de la composition
- TABLEAU III-12 : évolution de l'intensité relative (%) des pics au cours d'un cyclage électrochimique



TABLEAU III-13 : valeurs de la conductivité électronique et de l'énergie d'activation (298 K) de quelques sulfures et oxysulfures de molybdène

TABLEAU III-14 : dépendance du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie photonique ( $h\nu$ ) pour chaque type de transition

TABLEAU III-15 : valeurs de  $d_{hkl}$  (Å) dans les sulfures, oxydes et oxysulfures de molybdène

TABLEAU III-16 : comparaison entre les valeurs de  $d_{hkl}$  (Å) observées par diffraction des rayons X et par diffraction électronique pour les films minces d'oxysulfures de molybdène

TABLEAU III-17 : valeurs des densités obtenues pour quelques oxysulfures de molybdène et pour les sulfures et oxydes de molybdène cristallisés

TABLEAU III-18 : coefficient de diffusion chimique du lithium dans différents sulfures et oxydes de molybdène